

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 454 546**

51 Int. Cl.:

H01B 7/295 (2006.01)

C09K 21/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2011** **E 11190386 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014** **EP 2458596**

54 Título: **Materiales de envuelta piroretardantes para cables, que incluyen fosfato de vanadio**

30 Prioridad:

24.11.2010 US 416782 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.04.2014

73 Titular/es:

CORNING CABLE SYSTEMS LLC (100.0%)
489 Siecor Park
Hickory, NC 28603-0489 , US

72 Inventor/es:

AITKEN, BRUCE G.;
BAKER, LINDA S. y
ATANAS, V. GAGOV

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 454 546 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Materiales de envuelta pirorretardantes para cables, que incluyen fosfato de vanadio

SOLICITUD DE PRIORIDAD

- 5 Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la Solicitud Provisional de EE. UU. nº 61/416.782, presentada el 24 de noviembre de 2010, cuyo contenido es de confianza y se incorpora en la presente mediante referencia en su totalidad.

ANTECEDENTES

- 10 Esta divulgación se dirige a una serie de vidrios de fosfato de vanadio que son un pirorretardante eficaz y, más específicamente, cuando se combinan con una poliolefina, los vidrios retardan la combustión y pueden reducir la combustión hasta el punto de la autoextinción de la poliolefina. El compuesto es útil para fabricar cables pirorretardantes para cámaras plenas.

- 15 La reciente tendencia hacia el uso de materiales "ecológicos" ha promovido más investigación en la industria de los pirorretardantes sobre materiales no halogenados para el uso en cables para cámaras plenas. Los pirorretardantes halogenados, aunque son extremadamente eficaces, se pueden descomponer durante el procesamiento y corroer el equipo de procesamiento. Los pirorretardantes halogenados también pueden producir cloruro de hidrógeno, bromuro y hidrógeno o fluoruro de hidrógeno gaseosos durante la combustión, que son dañinos para el medio ambiente. En la actualidad, los materiales basados en poli(cloruro de vinilo) (PVC) o Teflon® pasarán las rigurosas pruebas usadas para homologar un cable para aplicaciones a cámaras plenas en la industria de los cables de fibra óptica, pero a un coste relativamente alto.

- 20 Los llamados polímeros "de consumo", tales como poliolefinas, son alternativas de materiales de bajo coste para envueltas de cables para cámaras plenas. Desgraciadamente, la familia de polímeros poliolefínicos arde muy bien, de modo que es sumamente difícil desarrollar pirorretardantes para polímeros de consumo que pasen las rigurosas pruebas requeridas para aplicaciones a cables. Actualmente, la mayoría de los polietilenos pirorretardantes contienen altos niveles de dihidróxido de magnesio (MDH, por sus siglas en inglés) o trihidrato de aluminio (ATH, por sus siglas en inglés). Aunque son eficaces para aplicaciones menos exigentes, estos materiales no pasarán las pruebas para envueltas de cables para cámaras plenas. Además, el ATH se empieza a descomponer a 190°C, lo que limita su uso a polímeros con bajas temperaturas de procesamiento.

WO 03/094176 A divulga un cable que comprende un conductor metálico que tiene un revestimiento ignífugo. El revestimiento incluye un polímero orgánico, una frita de vidrio y al menos un compuesto inerte.

- 30 JP 2005-042060 A describe una composición de resina basada en poliolefina no basada en halógeno que exhibe un notable efecto pirorretardante con una pequeña cantidad de combinación. La resina comprende resina sintética basada en poliolefina, pirorretardante basado en fósforo que contiene nitrógeno y varios óxidos metálicos, sulfatos y/o componentes salinos.

JP 60-124311 A divulga un hilo eléctrico a prueba de incendios.

35 COMPENDIO

- 40 Según un aspecto, un material pirorretardante es adecuado para el uso como una envuelta pirorretardante para un cable. La envuelta pirorretardante está comprendida por al menos 40 por ciento en peso de un material poliolefínico y de aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 60 por ciento en peso de un material de fosfato de vanadio. El material de fosfato de vanadio está comprendido por óxido de vanadio, óxido de fósforo y óxido de antimonio. El óxido de vanadio varía de aproximadamente 40 por ciento en peso a aproximadamente 75 por ciento en peso. El óxido de fósforo varía de aproximadamente 10 por ciento en peso a aproximadamente 35 por ciento en peso y el óxido de antimonio varía de aproximadamente 2 por ciento en peso a aproximadamente 30 por ciento en peso.

- 45 Según otro aspecto, un método para elaborar un material pirorretardante para el uso como una envuelta de un cable comprende: (a) preparar una mezcla que comprende una cantidad predeterminada de óxido de vanadio, una cantidad predeterminada de óxido de antimonio y una cantidad predeterminada de óxido de fósforo; (b) calentar la mezcla hasta una temperatura de aproximadamente 850°C a aproximadamente 1.000°C que es suficiente para fundir la mezcla; (c) templar la masa fundida para formar un vidrio; (d) moler el vidrio para producir partículas de vidrio; y (e) combinar las partículas de vidrio con un material polimérico para producir el material pirorretardante de modo que el compuesto resultante tenga de aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 60 por ciento en peso de partículas de vidrio.

Características y ventajas adicionales se indican en la descripción detallada que sigue, y en parte serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica a partir de esa descripción o serán identificadas al poner en práctica las realizaciones descritas en la presente memoria.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- 5 Los diseños convencionales de cables de fibra óptica pueden tener un material de envuelta que proporcione una baja propagación del humo y las llamas. Ejemplos de materiales de envuelta incluyen formulaciones de PVC cargadas y materiales fluoropoliméricos. Típicamente, la envuelta rodea un núcleo de pares de conductores trenzados y/o cables de transporte de datos con cada cable aislado individualmente con un material que tiene una baja constante dieléctrica y un bajo factor de disipación.
- 10 Las envueltas para cables de fibra óptica deben exhibir un alto nivel de comportamiento piroretardante (FR, del inglés "flame retardant"). Muchos de tales cables se usan en espacios cerrados, tales como el espacio libre por encima de techos suspendidos en edificios de oficinas, en los que la excesiva propagación de humo o fuego podría plantear un peligro significativo. El comportamiento FR de un cable de fibra óptica puede depender en parte del diseño global del cable y especialmente de los materiales seleccionados para la envuelta, los conductores aislados y
- 15 cualesquiera cintas para el núcleo o componentes separadores. Las envueltas para cables destinadas a tales aplicaciones se requieren específicamente para pasar una prueba a la llama, UL-94, especificada por Underwriters Laboratories Inc. (UL), y se desea que el compuesto tenga una valoración V-0. Adicionalmente, la envuelta para cables debe tener una velocidad de liberación de calor (HRR, por sus siglas en inglés) mínima. La HRR se determina probando el material de la envuelta usando una técnica microcalorimétrica y es una medida de cuán
- 20 rápidamente arderá el material. La microcalorimetría es una técnica versátil para estudiar la actividad térmica de procesos químicos y/o físicos en lo que respecta al calor, el flujo térmico y la capacidad térmica. Generalmente, un material que tiene una HRR de menos de aproximadamente 400 julios por gramo por grado Kelvin (J/(g·K)) es indicativo de una ignición lenta, y una HRR de menos de aproximadamente 200 J/g·K es necesaria para que un material se autoextinga.
- 25 La prueba de UL UL-94 se realiza según un procedimiento estándar de Underwriter's Lab y, descrito brevemente, las muestras se valoran basándose en criterios esbozados en el procedimiento incluyendo el tiempo de ignición después de la aplicación de la llama, el goteo y el humo. Según los procedimientos de prueba UL-94, un espécimen se soporta en una posición vertical y se aplica una llama a la parte inferior del espécimen. La llama se aplica durante diez segundos y a continuación se retira hasta que la llama se detiene, momento en el cual la llama se vuelve a
- 30 aplicar durante otros diez segundos y a continuación se retira. A fin de que un espécimen alcance una valoración de V-0, se deben cumplir los siguientes criterios: los especímenes no deben arder con combustión con llama durante más de 10 segundos después de cualquier aplicación de la llama de prueba; el tiempo de combustión con llama total no debe superar 50 segundos para cada grupo de 5 especímenes; los especímenes no deben arder con combustión con llama o incandescencia hasta la pinza de sujeción del espécimen; los especímenes no deben gotear partículas
- 35 en llamas que prendan el algodón; y el espécimen no puede tener combustión con incandescencia que permanezca durante más de 30 segundos después de la retirada de la llama de prueba.

La presente divulgación se dirige a una serie de vidrios de fosfato de vanadio que están combinados con un material polimérico, o base, para producir un material que tiene propiedades piroretardantes mejoradas. El material tiene una aplicación particular en el campo de las envueltas de polímero para el uso en configuraciones de cables de fibra

40 óptica, tales como cables para cámaras plenas. Aunque se divulgan principalmente dentro del contexto de una envuelta de polímero para cables de fibra óptica, el experto identificará que los principios de la presente divulgación no están así limitados sino que se extienden a cualquier tipo de cable con envuelta u otra envuelta que requiera propiedades piroretardantes.

El término "polímero" o "polimérico", según se usa en la presente memoria, significa un compuesto macromolecular preparado polimerizando monómeros del mismo tipo o uno diferente. Se entenderá por un experto en la técnica que "polímero" incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etc. El término "interpolímero" significa un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos tipos de monómeros o comonómeros. Incluye, pero no se limita a, copolímeros (que habitualmente se refiere a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros o comonómeros, aunque a menudo se usa intercambiamente con "interpolímero" para referirse a polímeros formados por tres o más tipos diferentes de monómeros o comonómeros), terpolímeros (que habitualmente se refiere a polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros o comonómeros), tetrapolímeros (que habitualmente se refiere a polímeros preparados a partir de cuatro tipos diferentes de monómeros o comonómeros), y similares. Los términos "monómero" o "comonómero" se pueden usar intercambiamente y se refieren a cualquier compuesto con un resto polimerizable que se añada a un reactor a fin

50 de producir un polímero.

55

El material de envuelta analizado en la presente memoria está comprendido esencialmente por dos componentes. El primer componente es un material polimérico que funciona como un material de base. Se mezclan o combinan aditivos piroretardantes con el material de base para producir un material de envuelta superior con respecto al

retardo de la combustión. El segundo componente es un aditivo pirorretardante. Según se analiza, el aditivo pirorretardante es un material de fosfato de vanadio, preferiblemente una composición de vidrio. Detalles tanto del material de base polimérico como de las composiciones de vidrio de fosfato de vanadio se analizan con detalle posteriormente.

5 Base Polimérica

Los materiales evaluados para el uso como la base polimérica del material de envuelta se seleccionaron finalmente de la familia de las poliolefinas. Poliolefinas útiles pueden incluir homopolímeros de etileno de baja densidad elaborados mediante procedimientos de alta presión (HP-LDPE, por sus siglas en inglés), polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés), polietilenos de muy baja densidad (VLDPE, por sus siglas en inglés), polietilenos de densidad ultrabaja (ULDPE, por sus siglas en inglés), polietilenos de densidad media (MDPE, por sus siglas en inglés), polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés) y copolímeros de metaloceno.

Un material de HDPE en polvo usado y evaluado según se describe en la presente memoria fue suministrado por Icoflow de Houston, Texas. El polímero de HDPE se usó como una herramienta de selección para una variedad de vidrios de bajo punto de fusión, incluyendo los vidrios de fosfato de vanadio divulgados en la presente memoria. Todos los vidrios se combinaron y se moldearon por inyección al 60 por ciento en peso (% en peso) con el polímero de HDPE. Se observaban buenas compatibilidad y dispersión a partir de imágenes de microscopio electrónico de barrido tomadas del vidrio de la Muestra 1 al 60% en peso y el polvo de HDPE al 40% en peso. El polímero de HDPE era capaz de alcanzar una elongación en la rotura de 120%, que era un requisito de deformación para todos los compuestos de materiales para cables que se van a fabricar como envueltas para cables.

De las poliolefinas consideradas para materiales poliméricos, se evaluaron para el uso muestras de polietileno pirorretardantes (FRPE, por sus siglas en inglés) disponibles comercialmente. Las muestras incluían los siguientes FRPE: (1) Megalon 8553™ de Alpha Gary; (2) Megalon 8142™; (3) S&E Specialty Polymers FRPE (S&E); (4) AFR/12 (Solvay Pandaplast); y (5) formulación de CCS Condor 2Y141. Estos materiales eran todos capaces de alcanzar una elongación en la rotura de 120%, según se requería. Las capacidades pirorretardantes se evaluaron y probaron sometidas a la prueba UL-94 y se calculó una HRR para cada material usando métodos microcalorimétricos. Todos los materiales alcanzaban una valoración UL-94 de V-0 y los resultados tanto de la prueba UL-94 como de la prueba microcalorimétrica se listan en la Tabla 1 posteriormente. De los materiales probados, el FRPE de S&E Specialty Polymers se comportaba bien y alcanzaba la valoración V-0 de UL-94 pero tenía el valor de HRR más alto. La razón por la que el FRPE de S&E Specialty Polymers tenía un valor de HRR grande puede ser debido a que el FRPE de S&E Specialty Polymers FRPE contiene un agente intumescente, que típicamente no muestra ningún efecto durante la combustión forzada.

Tabla 1

Material	UL-94 V-0	máximo de HRR J/g-K
Megolon 8553 de Alpha Gary	Sí	200,7
Megalon 8142 de Alpha Gary	Sí	277,8
FRPE de S&E Specialty Polymers	Sí	460
AFR/12 de Solvay Pandaplast	Sí	349,4
Formulación de CCS Condor 2Y141	Sí	367,6

Vidrio de Fosfato de Vanadio

Se evaluó un número de composiciones de vidrio de fosfato para determinar su uso como un aditivo pirorretardante viable con la base polimérica. Las composiciones de fundieron, se templaron hasta vidrio, se molieron y se combinaron para la prueba. Las composiciones de vidrio evaluadas se presentan posteriormente en la Tabla 2. Algunos vidrios se formularon con intervalos de estabilidad del vidrio relativamente limitados para probar la hipótesis de que durante la combustión el vidrio se funda, fluya y sufra ceramización para proteger el polímero subyacente. Otros vidrios se formularon con materiales pirorretardantes conocidos, tales como wolframio, molibdeno y flúor. Otros vidrios adicionales se formularon para incorporar metales de transición de la primera fila (es decir titanio y hierro). Estos vidrios se produjeron para probar otra hipótesis de que los metales de transición de la primera fila se oxiden preferentemente durante la combustión y retiren oxígeno del proceso de combustión.

Los vidrios usados para probar como aditivos piroretardantes se prepararon usando métodos de fusión en crisol estándar. Se pesaron cantidades apropiadas de materias primas, se mezclaron y a continuación se cargaron a crisoles que se pusieron a continuación en un horno que funcionaba a 700-1.000°C durante un período de tiempo suficiente para convertir la partida sólida en una masa fundida homogénea, típicamente del orden de 30 min. a 2 h. A continuación, los crisoles se retiraron del horno y la masa fundida se templó hasta un vidrio a través de enfriamiento rápido. A modo de ejemplo, una cantidad de 500 g de muestra 1 (Véase la Tabla 2) se elaboró como sigue. Se vertieron 197 g de ácido fosfórico (H_3PO_4) en un crisol de cuarzo de 1.800 cc. A continuación, se mezclaron 338 g de óxido de vanadio (V_2O_5) y 41,8 g de óxido de antimonio (Sb_2O_3). La última mezcla se añadió a continuación gradualmente al crisol de cuarzo que contenía la cantidad de ácido fosfórico previamente medida. La suspensión resultante se agitó para formar una lechada homogénea. A continuación, el crisol se cubrió con una tapa de sílice y se transfirió a un horno que funcionaba a 1.000°C, se mantuvo allí durante 2 h y a continuación se retiró para templar la masa fundida vertiendo sobre una placa de acero. Se debe apuntar que se pueden usar materias primas alternativas que dieran finalmente la misma composición nominal. Por ejemplo, en el caso previo, la cantidad de óxido de fósforo requerida se puede proporcionar mediante aproximadamente 122 g de pentóxido de fósforo (P_2O_5). De modo similar, vidrios tales como las muestras 4 u 8 (Véase la Tabla 2) se pueden preparar a partir de mezclas en las que una porción del óxido de fósforo se añade bien como fosfato de hierro ($FePO_4$) o bien como metafosfato sódico ($NaPO_3$).

Tabla 2

		MUESTRA NÚMERO							
		1	2	3	4	5	6	7	8
ÓXIDOS (Por ciento en peso)	V_2O_5	67,4	60,9	71,3	70,0	71,7	60,9	53,1	43,5
	Sb_2O_3	8,31	26,3	3,07	0	0	6,81	5,01	2,79
	P_2O_5	24,3 1	2,8	25,7	25,2	25,8	26,5	29,3	32,6
	TiO_2	0	0	0	0	2,42	0	0	0
	ZnO	0	0	0	0	0	3,8	8,39	14,01
	Fe_2O_3	0	0	0	4,73	0	0	0	0
	Na_2O	0	0	0	0	0	1,93	4,25	7,1
Valoración UL-94 V-0		Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	No	Sí
Microcalorimetría (J/gK) combinada al 60% en peso con HDPE		380	391	379	385	378	376	397	382
Microcalorimetría (J/gK) combinada al 5% en peso con FRPE		207	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE

La Tabla 2 proporciona un compendio de la composición de los vidrios que se probaban y evaluaban así como los resultados de la prueba. El tanto por ciento en peso de cada uno de las componentes de óxido que comprende cada muestra se lista debajo del número de muestra y los propios óxidos se listan en la columna a la izquierda de la columna Muestra 1. Por ejemplo, la Muestra 1 comprende 67,4% en peso de óxido de vanadio, 8,31% en peso de óxido de antimonio y 24,3% en peso de óxido de fósforo. Se puede observar que existen intervalos para óxidos específicos del conjunto de composiciones. Para las muestras anteriores evaluadas, el óxido de vanadio varía de aproximadamente 43% en peso a aproximadamente 72% en peso, el óxido de antimonio varía de aproximadamente 2,75% en peso a aproximadamente 26,5% en peso, el óxido de fósforo varía de aproximadamente 12,5% en peso a aproximadamente 42,5% en peso, el óxido de titanio varía de 0,0% en peso a aproximadamente 2,5% en peso, el óxido de cinc varía de aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 26,5% en peso, el óxido de hierro varía de aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 4,75% en peso y el óxido de sodio varía de aproximadamente 0% en peso a aproximadamente 7,5% en peso.

También se conocen intervalos para los constituyentes de vidrio individuales. Una composición de vidrio como la divulgada en la presente memoria puede contener entre 40% en peso y 75% en peso de óxido de vanadio,

preferiblemente entre 55% en peso y 75% en peso de óxido de vanadio y más preferiblemente entre 65% en peso y 70% en peso de óxido de vanadio. Una composición de vidrio como la divulgada en la presente memoria puede contener entre 10% en peso y 35% en peso de óxido de fósforo, preferiblemente entre 10% en peso y 30% en peso de óxido de fósforo y más preferiblemente entre 20% en peso y 30% en peso de óxido de fósforo. Una composición de vidrio como la divulgada en la presente memoria puede contener entre 2% en peso y 27% en peso de óxido de antimonio, preferiblemente entre 2% en peso y 20% en peso de óxido de antimonio y más preferiblemente entre 6% en peso y 10% en peso de óxido de antimonio. Una composición de vidrio divulgada en la presente memoria puede contener de 1% en peso a 10% en peso de un óxido de metal de transición. Se entenderá por el experto que un óxido de metal de transición incluye al menos los óxidos de titanio, cromo, manganeso, cobalto, níquel, cobre, niobio, hierro, molibdeno y wolframio. Una composición de vidrio como la divulgada en la presente memoria puede contener entre 1% en peso y 10% en peso de óxido de metal alcalino y de 1% en peso a 20% en peso de óxido de cinc. Se entenderá por el experto que un óxido de metal alcalino incluye al menos los óxidos de litio, sodio, potasio, rubidio y cesio.

Preparación de las Muestras de Vidrio

Todas las muestras de vidrio probadas se molieron en molino de bolas hasta 5 micras y se combinaron con polímeros a diversas cargas usando una extrusora de doble tornillo de 18 mm, y se moldearon por inyección para la prueba. La prueba se limitaba a dos patrones industriales; microcalorimetría y prueba de ignición vertical UL-94. Sin embargo, durante el transcurso de 5 rondas de prueba, las muestras de vidrio que contenían vanadio mostraban la mayor mejora en la HRR. Todas las muestras probadas incluían un componente inorgánico y un componente orgánico de modo que era esencial una mezclado apropiada. La extrusora de doble tornillo de 18 mm cogiratorio con elementos inductores de cizallamiento adicionales (para una mezclado mejorada y una extrusión uniforme) se usaba para combinar el polvo de vidrio con uno o más componentes orgánicos. Una vez que se extruían las composiciones, se formaron como pellas y se secaron durante varias horas. Finalmente, se prepararon muestras moldeadas por inyección a fin de cumplir los criterios según el estándar ASTM D638.

Composiciones de Vidrio de Vanadio

Las Muestras 1 y 2 se combinaron al 60% en peso con 40% en peso de un polietileno de alta densidad (HDPE) y se moldearon como muestras de UL-94 para la prueba. La HRR para la Muestra 1 combinada con HDPE y la HRR para la Muestra 2 combinada con HDPE, según se mide mediante la prueba microcalorimétrica, era aproximadamente 380 J/g-K y 391 J/g-K, respectivamente. Estos valores representan aproximadamente una reducción de 20% en la HRR del polímero de HDPE puro. Aunque esta cantidad de reducción no se ha observado en muestras previas, no se cree que los valores sean suficientemente bajos para que las muestras se autoextingan, lo que se deseaba. Sorprendentemente, cuando las Muestras 1 y 2 se probaban con respecto a UL-94, ambas muestras tenían una valoración V-0 y tenían un tiempo de ignición mínimo y no producían humo. Seguía una investigación sobre el uso de vidrios de fosfato de vanadio como agentes piroretardantes de un solo ingrediente con la base polimérica.

Composiciones de Vidrio de Vanadio Alternativas

Se produjeron formulaciones de vidrio alternativas y se evaluaron para determinar el efecto de la composición de vidrio sobre la actividad FR. Se formularon composiciones de vidrio de vanadio con 4,73% en peso de óxido de hierro (Muestra 4) o 2,42% en peso de óxido de titanio (Muestra 5) que sustituye al antimonio en la Muestra 1. Se probaron formulaciones adicionales que contenían una cantidad reducida de vanadio. Se prepararon la Muestra 6, que contenía 60,9% en peso de vanadio, la Muestra 7, que contenía 53,09% en peso de vanadio, y la Muestra 8, que contenía 43,5% en peso de vanadio. Todos los vidrios se molieron en molino de bolas y se combinaron al 60% en peso con 40% en peso de HDPE. Todas las muestras menos la Muestra 7 tenían una valoración V-0 durante la prueba UL-94, que, a pesar del fallo, mostraba signos de actividad FR. Sin embargo, la Muestra 7 alcanzaba la valoración V-0 cuando se usaba una llama más caliente para la prueba (antorcha de propano a 980°C frente a 500°C para la prueba UL-94 estándar).

Resultados

Como se analizaba anteriormente, las composiciones de material de envuelta divulgadas en la presente memoria se evaluaron con respecto a dos métodos de prueba, UL-94 y microcalorimetría. A fin de que un material cumpliera los criterios de aceptación establecidos, un material debía tener una valoración V-0 cuando se evaluaba usando la prueba UL-94 y un valor de HRR, según se determinaba a través de microcalorimetría, que variaba de aproximadamente 200 J/g-K a aproximadamente 300 J/g-K. Se prefería que el valor de HRR para el material de envuelta estuviera más cerca del límite de 200 J/g-K para asegurar que el material se autoextinguiera.

La Tabla 1 proporciona resultados de la prueba UL-94 y datos de HRR calculados a través de la prueba microcalorimétrica para los polímeros de FRPE evaluados. Se observa que todos los polímeros de FRPE recibían una valoración V-0 según se determinaba a partir de la prueba UL-94. Los valores de HRR varían de 200,7 J/g-K a

460 J/g-K. El FRPE de S&E Specialty Polymers no era un candidato a una evaluación adicional debido al valor de HRR superior (mayor de 400 J/g-K).

Los resultados de la prueba UL-94 y los números de HRR determinados a partir de microcalorimetría se presentan en la Tabla 2 para las Muestras 1-8. Las Muestras 1-8 se combinaron al 60% en peso con un polímero de HDPE al 40% en peso. Las Muestras 1-6 y 8 alcanzaban todas una valoración V-0 según la prueba UL-94. Sin embargo, los valores de HRR todavía eran altos y variaban de aproximadamente 375 J/g-K a aproximadamente 400 J/g-K.

En un esfuerzo por reducir el valor de HRR, se produjo un primer material de prueba para envuelta con la composición de vidrio de la Muestra 1 combinándose al 5% en peso con la base polimérica de FRPE Megalon 8142™. El material de envuelta se evaluó usando tanto el método de prueba UL-94 como determinando la HRR a través de microcalorimetría. Los resultados de la prueba UL-94 para esta composición no mostraban tiempo de ignición (es decir, la composición no ardía y cumplía la valoración V-0). El FRPE puro (es decir, una muestra del material de FRPE solo) ardía durante aproximadamente 9 segundos. Esto indicaba que cuando el vidrio de la Muestra 1 se combinaba al 5% en peso con 95% en peso del FRPE, se alcanzaban características FR superiores. Los resultados de la microcalorimetría para el FRPE puro daban un valor de HRR de aproximadamente 278 J/g-K, que está por encima del límite de autoextinción de 200 J/g-K. Los resultados de la microcalorimetría para la composición de la Muestra 1 combinada al 5% en peso con 95% en peso del FRPE indicaban que la adición de la composición de vidrio de vanadio al 5% en peso hacía que el valor de HRR se redujera en de aproximadamente 25% hasta aproximadamente 207 J/g-K en comparación con el FRPE puro. Un valor de HRR de aproximadamente 207 J/g-K está dentro de la desviación aceptable del límite de autoextinción de 200 J/g-K.

Se produjo y se probó un segundo material de envuelta. El segundo material de envuelta tenía una composición de 10% en peso de vidrio que tenía la composición de la Muestra 1 combinada con 90% en peso del FRPE. Esta composición reducía adicionalmente el valor de HRR. El valor de HRR se reducía un 28% cuando se comparaba con el valor de HRR del FRPE puro. Así, se concluía que el vidrio que tenía la composición de la Muestra 1 que se combinaba con un FRPE es eficaz para reforzar la actividad FR de un producto comercial.

Se concluía que los vidrios de fosfato de vanadio que tenían las composiciones de las Muestras 1-3 proporcionaban concentraciones óptimas de óxido de vanadio, óxido de fósforo y óxido de antimonio. Por otra parte, se determinaba que de aproximadamente 3% en peso a 20% en peso de vidrio de fosfato de vanadio combinado con de aproximadamente 80% en peso a 97% en peso del FRPE Megalon 8142™ para el uso como un material de envuelta producía resultados beneficiosos basándose en los resultados deseados del material de envuelta que alcanzaba una valoración V-0 cuando se probaba con respecto al estándar UL-94 y un valor de HRR de aproximadamente 200 J/g-K. Combinar de aproximadamente 4% en peso a 11% en peso de vidrio de fosfato de vanadio con de aproximadamente 89% en peso a 96% en peso del FRPE Megalon 8142™ producía resultados superiores.

A lo largo de la divulgación precedente, el adverbio "aproximadamente" se ha usado en numerosos lugares precediendo a una cantidad. Otras realizaciones de esta divulgación son como las realizaciones analizadas anteriormente, excepto que el adverbio "aproximadamente" es opcional y se puede omitir. Para cualquier valor numérico divulgado el adverbio precedente "aproximadamente" se puede omitir.

Será evidente para los expertos en la técnica que se pueden realizar diversas modificaciones y variaciones de las realizaciones preferidas descritas anteriormente sin apartarse del espíritu o el alcance de la invención. Algunas de estas variaciones pueden incluir, pero no se limitarán a, materiales cristalinos de fosfato de vanadio, óxidos metálicos de vanadio y otros complejos de metales de transición tales como óxidos de cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, niobio y molibdeno, por nombrar solo unos pocos.

REIVINDICACIONES

1. Un material de envuelta para cables piroretardante, que comprende:

al menos 40 por ciento en peso de un material poliolefínico; y

de 5 por ciento en peso a 60 por ciento en peso de un material de fosfato de vanadio.
- 5 2. El material según la reivindicación 1, en el que el material de fosfato de vanadio comprende de 40 por ciento en peso a 75 por ciento en peso de óxido de vanadio y de 10 por ciento en peso a 35 por ciento en peso de óxido de fósforo.
- 10 3. El material según la reivindicación 2, en el que el material de fosfato de vanadio comprende además al menos un material seleccionado del grupo de materiales que consiste en: de 2 por ciento en peso a 27 por ciento en peso de óxido de antimonio, de 1 a aproximadamente 10 por ciento en peso de un óxido de metal de transición, de 1 por ciento en peso a 10 por ciento en peso de óxido de metal alcalino y de aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 20 por ciento en peso de óxido de cinc.
- 15 4. El material según la reivindicación 3, en el que el óxido de metal de transición se selecciona del grupo de óxidos de metales de transición que consiste en: titanio, cromo, manganeso, cobalto, níquel, cobre, niobio, hierro, molibdeno y volframio.
5. El material según la reivindicación 3, en el que el óxido de metal alcalino se selecciona del grupo de óxidos de metales alcalinos que consiste en: litio, sodio, potasio, rubidio y cesio.
- 20 6. El material según la reivindicación 2, en el que el material de fosfato de vanadio está comprendido por de 55 por ciento en peso a 75 por ciento en peso de óxido de vanadio, de 10 por ciento en peso a 30 por ciento en peso de óxido de fósforo y de 2 por ciento en peso a 20 por ciento en peso de óxido de antimonio.
7. El material según la reivindicación 2, en el que el material de fosfato de vanadio está comprendido por de 65 por ciento en peso a 70 por ciento en peso de óxido de vanadio, de 20 por ciento en peso a 30 por ciento en peso de óxido de fósforo y de 6 por ciento en peso a 10 por ciento en peso de óxido de antimonio.
- 25 8. El material según la reivindicación 2, en el que el material de envuelta para cables comprende entre 90 y 95 por ciento en peso del material poliolefínico y entre 5 y 10 por ciento en peso del material de fosfato de vanadio.
9. El material según cualquiera de las reivindicaciones 2-8, en el que el material poliolefínico es un material polietilénico y en el que la velocidad de liberación de calor del material de envuelta para cables es menor de 300 J/g-K.
- 30 10. Un método para elaborar un material piroretardante para el uso como una envuelta de un cable, comprendiendo el método:

(a) preparar una mezcla que comprende una cantidad predeterminada de óxido de vanadio, una cantidad predeterminada de óxido de antimonio y una cantidad predeterminada de óxido de fósforo;

(b) calentar la mezcla hasta una temperatura de 850°C a 1.000°C para formar una masa fundida homogénea;

(c) templar la masa fundida para formar un vidrio;

35 (d) moler el vidrio para producir partículas de vidrio; y

(e) combinar las partículas de vidrio con un material polimérico de modo que el compuesto resultante comprenda de 5 por ciento en peso a 60 por ciento en peso de partículas de vidrio.
- 40 11. El método según la reivindicación 10, en el que la mezcla está comprendida por de 40 por ciento en peso a 75 por ciento en peso de óxido de vanadio, de 10 por ciento en peso a 35 por ciento en peso de óxido de fósforo y de 2 por ciento en peso a 30 por ciento en peso de óxido de antimonio.
12. El método según la reivindicación 10, en el que la mezcla está comprendida por de 55 por ciento en peso a 75 por ciento en peso de óxido de vanadio, de 10 por ciento en peso a 30 por ciento en peso de óxido de fósforo y de 2 por ciento en peso a 20 por ciento en peso de óxido de antimonio.

13. El método según la reivindicación 10, en el que la mezcla está comprendida por de 65 por ciento en peso a 75 por ciento en peso de óxido de vanadio, de 20 por ciento en peso a 30 por ciento en peso de óxido de fósforo y de 6 por ciento en peso a 10 por ciento en peso de óxido de antimonio.

5 14. El método según la reivindicación 10, en el que aproximadamente 95 por ciento en peso del material polimérico se combina con aproximadamente 5 por ciento en peso del material de fosfato de vanadio para formar el material pirorretardante.

15. El método según cualquiera de las reivindicaciones 11-14, en el que el material polimérico es un material polietilénico.