

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 958 630**

51 Int. Cl.:

C04B 28/00	(2006.01)	C04B 111/28	(2006.01)
C04B 28/04	(2006.01)	C04B 111/50	(2006.01)
C04B 28/08	(2006.01)	C04B 111/80	(2006.01)
C04B 111/00	(2006.01)		
C04B 111/92	(2006.01)		
H01B 3/30	(2006.01)		
H01B 7/295	(2006.01)		
C04B 28/26	(2006.01)		
H01B 3/14	(2006.01)		
H01B 3/48	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.12.2015 PCT/FR2015/053372**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16092200**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2015 E 15817979 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2023 EP 3230231**

54 Título: **Cable o accesorio para cable que incluye una capa resistente al fuego**

30 Prioridad:

10.12.2014 FR 1462188

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2024

73 Titular/es:

**NEXANS (100.0%)
4, Allée de l'Arche
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**GYPPAZ, FRANCK y
AUVRAY, THIERRY**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 958 630 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

Cable o accesorio para cable que incluye una capa resistente al fuego

La presente invención se refiere a un dispositivo que comprende un cable y/o un accesorio para cable, incluyendo dicho cable y/o el accesorio para cable al menos una capa aislante y resistente al fuego, así como a un procedimiento de preparación de dicho cable y/o accesorio. .

Se aplica típica, pero no exclusivamente, al dominio de los cables eléctricos y/o de transmisión de datos, en particular de los cables de seguridad resistentes al fuego, en particular libres de halógenos, susceptibles de funcionar durante un período de tiempo determinado en condiciones de incendio, sin ser por tanto propagadores de incendio ni generadores de humos importante, así como sus accesorios tales como empalmes y/o terminaciones. Estos cables de seguridad son en particular cables de transporte de energía de media tensión (en particular de 6 a 45-60 kV) o cables de transmisión de baja frecuencia, tales como cables de control o de señalización.

Un cable de energía y/o de telecomunicaciones es un cable destinado al transporte de energía eléctrica y/o a la transmisión de datos. Comprende clásicamente uno o más elementos conductores aislados, o en otras palabras uno o más conductores eléctricos alargados rodeados por al menos una capa aislante. La capa aislante normalmente puede ser una capa de polímero eléctricamente aislante en contacto físico con el conductor o los conductores eléctricos. Dicho o dichos elementos conductores aislados están rodeados por una funda protectora exterior destinada a proteger mecánicamente el o los elementos conductores aislados. En algunas construcciones de cables, sólo hay una capa que garantiza las 2 funciones de aislante eléctrico y de funda protectora.

Los materiales utilizados generalmente para formar la capa aislante y/o dicha funda protectora son generalmente materiales compuestos a base de polímeros, en particular polímeros de silicona, y de diversos adyuvantes, en particular cargas de refuerzo tales como sílice y cargas ignífugas, destinadas a mejorar su resistencia al fuego. A modo de ejemplo, se puede citar la solicitud EP 2 767 984 que describe capas aislantes a base de cargas inorgánicas, tales como partículas de mica.

A pesar de la presencia de tales cargas, la resistencia al fuego de estas capas aislantes no siempre es totalmente satisfactoria.

Para hacer resistentes al fuego uno o varios cables, también se ha propuesto ya, en particular en la solicitud de patente EP-A1-2 760 030, recubrir dichos cables con una capa eléctricamente aislante que comprende varias bandas aislantes superpuestas que comprenden mica y fibras de vidrio, y un aglutinante polímero (por ejemplo, poliorganosiloxano) en contacto con cada una de dichas bandas aislantes. Sin embargo, el coste de producción de dicha capa eléctricamente aislante es elevado (es decir, tiempo de preparación muy largo) y ocupa mucho espacio.

La patente de EE. UU., 4.430.384 describe el uso de una cinta refractaria a base de un material poroso ("tejido poroso de base"), de un material refractario del tipo alúmina o zirconia finamente dividido, y de un agente de adhesión del material refractario sobre el material poroso, donde el material poroso es preferiblemente un material a base de fibras de vidrio tejidas.

El cemento es un material mineral pulverulento que forma con agua o con una solución salina una pasta de cemento aglutinante, capaz de aglomerar, endureciendo, diversas sustancias. El endurecimiento se produce por simple hidratación de aluminatos de calcio y silicatos de calcio y la pasta de cemento aglutinante conserva su resistencia y estabilidad después del endurecimiento. Esta pasta de cemento aglutinante también se denomina material de cemento. Los cementos se clasifican según la norma EN-197-1-2000 en cinco grandes familias: cemento Portland (CEM I), cemento Portland compuesto (CEM II), cemento de alto horno (CEM III), cemento puzolánico (CEM IV) y el cemento compuesto o cemento de escorias y cenizas (CEM V). El cemento blanco es un cemento Portland sin óxido metálico. El cemento artificial se obtiene generalmente cociendo mezclas de sílice, alúmina, carbonato de cal y posiblemente óxidos metálicos tales como el óxido de hierro.

Los geopolímeros se consideran como aglutinantes alternativos que pueden sustituir a los materiales de cemento antes mencionados. Los geopolímeros son esencialmente compuestos químicos minerales o mezclas de compuestos constituidos de motivos de tipo óxido de silicio (-Si-O-Si-O-), silico-aluminato (-Si-O-Al-O-), ferro-silico-aluminato (-Fe-O-Si-O-Al-O-), o aluminato-fosfato (-Al-O-P-O-), creados mediante un proceso de geopolimerización (es decir, policondensación). Los geopolímeros se pueden utilizar solos o mezclados con polímeros orgánicos, fibras minerales, metálicas u orgánicas (por ejemplo, fibras de vidrio, fibras cerámicas, etc...), carbono, grafito, etc..., según el tipo de aplicación deseada. Los geopolímeros generalmente son capaces de polimerizar y de endurecer a temperatura ambiente (cementos geopoliméricos). También es posible acelerar la velocidad de polimerización y por tanto de endurecimiento de los geopolímeros sometiendo a un tratamiento térmico.

Los geopolímeros más comunes son los basados en aluminosilicatos designados bajo el término "poli(sialato)" [o "poli(silico-oxo-aluminato)" o (-Si-O-Al-O-)_n designando n el grado de polimerización]. Estos geopolímeros de aluminosilicatos resultan de la policondensación de oligómeros de tipo oligo(sialato) formados a partir de una mezcla de al menos un aluminosilicato, un reactivo alcalino (por ejemplo, silicato de sodio o potasio) y agua. Los geopolímeros basados

en aluminosilicatos se han agrupado en tres familias según la relación atómica Si/Al, que puede ser igual a 1, 2 o 3. Se distinguen los poli(sialatos) que responden a la fórmula $M_n(-Si-O-Al-O-)_n$ o (M)-PS, los poli(sialatos-siloxos) que responden a la fórmula $M_n(-Si-O-Al-O-Si-O-)_n$ o (M)-PPS, y poli(sialato-disiloxos) que responde a la fórmula $M_n(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)_n$ o (M)-PSDS, representando M al menos un catión alcalino o alcalinotérreo tal como K, Na, o Li o Cs y designando n el grado de polimerización.

Se conocen en particular cementos geopoliméricos por el documento US 4 509 985.

Los cementos geopoliméricos se utilizan en numerosas aplicaciones: diseño de nuevos materiales en los dominios de la ingeniería civil y de la construcción, creación de esculturas, fabricación de tabiques y de puertas cortafuegos para la protección contra incendios y, más recientemente, como estructura de la "caja negra" a bordo de aviones.

A modo de ejemplo, la solicitud de patente US 6.831.118 describe un panel flexible resistente al fuego que comprende una matriz de material plástico (por ejemplo, poliuretano elástico flexible) y un material de relleno inorgánico (por ejemplo, granos de geopolímeros) que se puede utilizar para la protección contra el fuego de aberturas en paredes, y también de pasos para cables. También se puede citar la solicitud FR 2 0604 994 que describe en su ejemplo 3 materiales compuestos a base de fibras no tejidas, cuya matriz mineral es un compuesto geopolímero, o bien la patente de EE. UU., 6 831 118 que describe paneles anti-fuego utilizables para el paso de cables, y que incluyen un material de relleno que puede ser a base de geopolímero.

Se conocen por otra parte composiciones de tipo cerámico para rellenar y bloquear los pasos para cables con el fin de evitar la propagación de un incendio de un local a otro. En particular, la solicitud de patente JP2013-060543 describe una composición que comprende del 25 al 65% en peso de una solución de silicato de sodio (también conocido con el término inglés "waterglass"); de 10 a 45% en masa de hidróxido de magnesio o de aluminio; de 10 a 45% en masa de carga inactiva tal como talco; y de 2 a 10 % de una dispersión de micropartículas de caucho (por ejemplo, estireno-butadieno) en un medio acuoso, comprendiendo dicha dispersión de 30 a 60 % en masa de dichas micropartículas. Sin embargo, esta composición no es adecuada para servir como capa aislante y resistente al fuego en un cable.

Ninguno de los documentos de la técnica anterior citados antes describe un cable eléctrico o de transmisión de datos o uno de sus accesorios que incluya una capa aislante y resistente al fuego a base de una composición o material de geopolímero. Por otra parte, las soluciones propuestas no son necesariamente compatibles con la conservación de las buenas propiedades mecánicas y dieléctricas de los materiales protectores.

La utilización de geopolímero en el dominio de los cables ciertamente ha sido considerada, en particular en el documento US 1.524.573 o durante el Informe de la GEOPOLYMER CONFERENCE del 29.10.2002 ("30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthrough" ("30 años de éxitos y fracasos en las aplicaciones de geopolímeros. Tendencias del mercado y avances potenciales", páginas 1 a 16), pero no específicamente para la construcción de capas internas de cables.

El objetivo de la presente invención es superar los inconvenientes de la técnica anterior proponiendo a un coste ventajoso un cable de energía y/o de telecomunicación y/o un accesorio para cables que tenga una buena resistencia al fuego y al mismo tiempo tenga buenas propiedades mecánicas y un precio de coste ventajoso.

Por lo tanto, la presente invención tiene como primer objeto un dispositivo tal como se define en la reivindicación 1, que comprende un cable de energía y/o de telecomunicaciones y/o un accesorio para cable, caracterizado por que dicho cable y/o dicho accesorio para cable comprende al menos una capa aislante resistente al fuego a base de un material compuesto que comprende al menos un material de cemento que representa del 5 al 95% en masa con respecto a la masa total del material compuesto y al menos un material fibroso no tejido de estructura blanda y flexible, y porque dicha capa es una capa interna de dicho cable o de dicho accesorio de cable.

Un cable de energía y/o de telecomunicaciones comprende generalmente al menos un elemento conductor alargado y al menos una funda aislante protectora.

Un accesorio para cable tal como un empalme o terminación comprende generalmente un conjunto de varias capas de materiales generalmente del tipo caucho de silicona, una o más capas de refuerzo, por ejemplo una o más capas metálicas, así como una funda protectora externa anti-fuego tal como como por ejemplo una cinta de elastómero o una tira de mica.

Según la invención, se entiende por "capa interna", una capa que no constituye la capa más externa del dispositivo, y más particularmente:

- en el caso de un cable, una capa interpuesta entre el elemento conductor alargado y una funda aislante protectora, estando o no dicha capa en contacto directo con el elemento conductor alargado y
- en el caso de un empalme o terminación, una capa interpuesta entre la funda externa protectora contra incendios y una de las capas de material tipo caucho de silicona y/o una de las capas de refuerzo, estando o no dicha capa en contacto directo con dicha funda externa.

En la presente invención, la expresión "material de cemento" significa un material sólido que comprende silicio (Si), aluminio (Al), oxígeno (O) y al menos un elemento elegido entre el potasio (K), el sodio (Na), el litio (Li), el cesio (Cs) y el calcio (Ca), siendo dicho material sólido un cemento geopolimérico o derivado de una mezcla formada por cemento anhidro y agua.

- 5 Gracias a la presencia de la capa aislante, el dispositivo según la invención tiene una buena resistencia al fuego teniendo al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas. En particular, el material compuesto que entra en la composición de la capa aislante resistente al fuego es particularmente lo suficientemente flexible como para permitir la manipulación del cable (por ejemplo, enrollado, doblado, torsión) sin causar ninguna alteración paralizante de dicha capa que tendría como consecuencia reducir su cohesión y su resistencia al fuego. Por otra parte, la capa aislante resistente al fuego permanece
10 intacta desde la temperatura ambiente hasta temperaturas superiores o iguales a 1000 °C durante un período que puede llegar hasta 120 minutos, particularmente alcanzado durante un incendio.

Ventajosamente, el dispositivo según la invención satisface al menos una de las siguientes normas de resistencia al fuego siguientes: EN50200, IEC60331-11, IEC60331-21, IEC60331-23, IEC60331-25, DIN4102, NBN713020 addendum 3, EN50577, NFC32070 CR1 y BS6387CWZ.

- 15 Ventajosamente, la capa aislante a base del material compuesto definido anteriormente cumple con la norma de resistencia al fuego IEC 60331-11, con cables eléctricos bajo una tensión de 20 kV a 775 °C durante 60 minutos.

La capa de material compuesto tiene preferiblemente un grosor que oscila entre 0,2 y 10 mm aproximadamente, y preferiblemente entre 0,5 y 6 mm aproximadamente.

- 20 Según una primera forma de realización de la invención, el material de cemento procede de una mezcla formada por un cemento anhidro convencional y agua. El endurecimiento procede entonces de la hidratación de silicatos de calcio y aluminatos de calcio.

El cemento anhidro puede ser cemento Portland y en particular cemento blanco, o cemento de escorias y cenizas.

Según una segunda forma de realización de la invención, el material de cemento es un cemento geopolimérico.

- 25 En la presente invención, el término cemento geopolimérico, o endurecimiento de una composición geopolimérica, indica que el endurecimiento se produce por reacción interna del tipo de policondensación o del tipo térmico en agua y que no es el resultado de un simple secado, como generalmente es el caso de los aglutinantes a base de silicatos alcalinos.

En efecto, los cementos geopoliméricos resultan de una reacción de policondensación mineral por activación alcalina, denominada geosíntesis, a diferencia de los aglutinantes hidráulicos tradicionales en los que el endurecimiento es el resultado de una hidratación de los aluminatos de calcio y de los silicatos de calcio.

- 30 El cemento geopolimérico puede ser un cemento geopolimérico de aluminosilicato.

El cemento geopolimérico de aluminosilicato puede elegirse de entre poli(sialatos) que respondan a la fórmula (I) $M_n(-Si-O-Al-O-)_n [(M)-PS]$, los poli(sialato-siloxos) que responden a la fórmula (II) $M_n(-Si-O-Al-O-Si-O-)_n [(M)-PPS]$, poli(sialato-disiloxos) que responden a la fórmula (III) $M_n(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)_n [(M)-PSDS]$, fórmulas en las que M representa al menos un catión alcalino K, Na, Li, Cs o una de sus mezclas, y n indica el grado de polimerización. En el compuesto de
35 fórmula (I), la relación molar Si/Al es 1, en el compuesto de fórmula (II), la relación molar Si/Al es 2, y en el compuesto de fórmula (III), es 3.

- La relación molar Si/Al influye en las propiedades mecánicas del cemento geopolimérico, en particular en sus propiedades de resistencia a una tensión mecánica (Módulo de Young). Según una forma de realización preferida de la invención, el cemento geopolimérico se elige de entre los compuestos en los que la relación molar Si/Al varía de aproximadamente 1,9
40 a 3 y aún más preferiblemente de aproximadamente 1,9 a 2,5. La elección de estos cementos geopoliméricos permite tener una capa aislante resistente al fuego siendo al mismo tiempo suficientemente flexible para permitir una manipulación del dispositivo según la invención sin provocar fisuras en el material compuesto.

Según la invención, el material de cemento representa de preferencia del 70 al 90% en masa aproximadamente, con respecto a la masa total del material compuesto.

- 45 El material fibroso no tejido que entra en la composición del material compuesto de la capa aislante resistente al fuego según la invención puede ser elegido de entre materiales tales como el papel, en particular el papel secante; las fibras de vidrio; los materiales no tejidos elaborados a partir de celulosa funcionalizada o no funcionalizada; los materiales con una matriz porosa y/o fibrosa, en particular las matrices alveolares de polipropileno, las matrices con una estructura alveolar y/o fibrosa fabricadas a partir de fibras naturales de acetato de celulosa. Según una forma de realización preferida de la
50 invención, el material fibroso no tejido se elige de entre las matrices con estructura alveolar y/o fibrosa fabricadas a partir de fibras naturales de acetato de celulosa.

El material fibroso puede presentarse en particular en forma de una banda o de una cinta.

Según una forma de realización preferida de la invención, el material fibroso representa de un 5 a un 95% en masa aproximadamente, y aún más preferiblemente de un 10 a un 30% en masa aproximadamente, con respecto a la masa total del material compuesto.

5 Según una realización particular y preferida de la invención, el material compuesto comprende además al menos un aditivo orgánico con estructura de polímero. Este aditivo está destinado a mejorar la cohesión del material compuesto y su adherencia sobre la capa del cable o del accesorio con la que está destinado a estar en contacto. El aditivo orgánico con estructura de polímero se elige preferiblemente de entre el polipropileno, en particular en forma de fibras; los copolímeros de estireno-butadieno (SBR); los copolímeros de estireno-butadieno-etileno (EBS); los derivados de los copolímeros de estireno-etileno, en particular los comercializados por Kraton tales como los copolímeros de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), los copolímeros de estireno-butadieno-estireno (SBS), los copolímeros de estireno-isopreno-estireno (SIS), los copolímeros de estireno-propileno-etileno (EPS) o los copolímeros de estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS); los copolímeros de etileno y de acetato de vinilo (EVA), los poliorganosiloxanos reticulados (por ejemplo, con ayuda de un peróxido); el polietileno eventualmente en forma de polvo; los lignosulfonatos; la celulosa y sus derivados tales como el acetato de celulosa; y una de sus mezclas.

15 Cuando se utiliza, el aditivo polimérico representa de preferencia de 2 a 70% en masa aproximadamente, y aún más preferiblemente de 30 a 50% en masa aproximadamente, con respecto a la masa total del material compuesto según la aplicación y la flexibilidad buscadas.

20 La capa que comprende al menos un material de cemento puede comprender además uno o más aditivos elegidos de entre los aditivos orgánicos, los aditivos inorgánicos y sus mezclas. Entre estos aditivos, se pueden citar muy particularmente los agentes retardadores de la solidificación de la composición de cemento a temperatura ambiente y que permiten que ésta permanezca más tiempo maleable. Tales agentes retardadores pueden elegirse en particular de entre el amonio, los metales alcalinos, los metales alcalinotérreos, el bórax, los lignosulfonatos y en particular las sales metálicas de lignosulfonatos de calcio, las celulosas tales como la carboximetil hidroetil celulosa, las ligninas sulfoalquiladas tales como, por ejemplo, la lignina sulfometilada, los ácidos hidroxicarboxílicos, los copolímeros de sales del ácido 2-acrilamido-25 2-metilpropano sulfónico y del ácido acrílico o del ácido maleico, las sales saturadas y sus mezclas.

Según una forma de realización particularmente preferida de la invención, el agente retardador se elige de entre los lignosulfonatos.

Cuando se utiliza, el agente retardador representa preferiblemente del 5 al 60% en masa aproximadamente, e incluso más preferiblemente del 10 al 30% en masa aproximadamente, con respecto a la masa total del material compuesto.

30 Cuando el dispositivo según la invención es un cable de energía y/o de telecomunicaciones según la invención, la funda aislante protectora está realizada preferiblemente de un material libre de halógenos. Puede realizarse convencionalmente a partir de materiales que retarden la propagación de la llama o que resisten a la propagación de la llama. En particular, si estos últimos no contienen halógenos, hablamos de revestimiento de tipo HFFR (por el anglicismo "Halogen Free Flame Retardant").

35 La funda aislante eléctricamente representa la capa más exterior del cable (es decir, también llamada funda exterior protectora).

Comprende al menos un material polímero.

La elección del material polímero no es restrictiva y los expertos en la técnica los conocen bien.

40 Según una forma de realización preferida de la invención, el material polímero se elige de entre los polímeros reticulados y no reticulados, los polímeros del tipo inorgánico y los del tipo orgánico.

El material polímero puede ser un homo- o copolímero que tiene propiedades termoplásticas y/o elastómeras.

Los polímeros del tipo inorgánico pueden ser poliorganosiloxanos.

Los polímeros del tipo orgánico pueden ser poliuretanos o poliolefinas.

45 Las poliolefinas pueden elegirse de entre los polímeros de etileno y de propileno. Como ejemplo de polímeros de etileno, se pueden citar el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), el polietileno de baja densidad (LDPE), el polietileno de media densidad (MDPE), el polietileno de alta densidad (HDPE), los copolímeros de etileno y de acetato de vinilo (EVA), los copolímeros de etileno y de acrilato de butilo (EBA), de acrilato de metilo (EMA), de 2-hexiletil acrilato (2HEA), los copolímeros de etileno y de alfa-olefinas tales como por ejemplo los polietilen-octeno (PEO), los copolímeros de etileno y de propileno (EPR), o los terpolímeros de etileno y de propileno (EPT) tales como por ejemplo los terpolímeros de monómero de etileno propileno dieno (EPDM).

50 Cada cable de energía o telecomunicaciones puede comprender una pluralidad de elementos conductores alargados, incluyendo cada uno de ellos una capa resistente al fuego de material compuesto tal como se ha descrito anteriormente. En este caso, la funda eléctricamente aislante rodea la pluralidad de elementos conductores alargados de cada cable

resistente al fuego.

En un modo de realización particular, y aunque esto es opcional habida cuenta de la presencia de la capa aislante resistente al fuego de material compuesto, cada uno de los cables puede comprender además al menos una capa aislante adicional entre la capa aislante resistente al fuego de material compuesto y el elemento eléctricamente conductor alargado. Así, en este caso, la funda eléctricamente aislante rodea la capa aislante resistente al fuego de material compuesto y dicha capa aislante resistente al fuego de material compuesto rodea el elemento conductor alargado. Según otra forma de realización, también es posible depositar una capa aislante resistente al fuego de material compuesto entre dos fundas, una funda exterior y una funda intermedia que recubre el alma del cable. Finalmente, según todavía otra forma de realización, es posible depositar dos capas aislantes resistentes al fuego de material compuesto cuando, por ejemplo, el cable incluye varias fundas aislantes.

Cuando está presente, la capa adicional eléctricamente aislante puede comprender al menos un material polímero elegido de entre los polímeros reticulados y no reticulados, los polímeros del tipo inorgánico y del tipo orgánico.

El material polímero puede ser un homo- o copolímero que tiene propiedades termoplásticas y/o elastómeras.

El material polímero es de preferencia no halogenado.

Los polímeros del tipo inorgánico pueden ser poliorganosiloxanos.

Los polímeros de tipo orgánico pueden ser poliuretanos o poliolefinas.

Las poliolefinas pueden elegirse de entre los polímeros de etileno y de propileno. A modo de ejemplo de polímeros de etileno, se pueden citar el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), el polietileno de baja densidad (LDPE), el polietileno de media densidad (MDPE), el polietileno de alta densidad (HDPE), los copolímeros de etileno y de acetato de vinilo (EVA), los copolímeros de etileno y de acrilato de butilo (EBA), de acrilato de metilo (EMA), de 2-hexiletil acrilato (2HEA), los copolímeros de etileno y de alfa-olefinas tales como, por ejemplo, los polietileno-octeno (PEO), los copolímeros de etileno y de propileno (EPR), o los terpolímeros de etileno y de propileno (EPT) tales como por ejemplo los terpolímeros de monómero de etileno propileno dieno (EPDM).

Cuando está presente, la capa adicional eléctricamente aislante puede comprender además cargas ignífugas y/o cargas inertes (o carga no combustible).

La elección de cargas ignífugas y/o de las cargas inertes no es restrictiva y éstas son bien conocidas por los expertos en la técnica.

Las cargas ignífugas pueden elegirse de entre las cargas hidratadas, en particular entre los hidróxidos metálicos tales como, por ejemplo, el dihidróxido de magnesio (MDH) o el trihidróxido de aluminio (ATH), y otras cargas minerales como el CaO o los filosilicatos.

Estas cargas ignífugas actúan principalmente por vía física descomponiéndose endotérmicamente (por ejemplo, liberación de agua), lo que tiene como consecuencia reducir la temperatura de la capa eléctricamente aislante y limitar la propagación de las llamas a lo largo del cable. Se habla en particular de propiedades de retardo de la llama, bien conocidas bajo el anglicismo "flame retardant".

Las cargas inertes pueden ser tiza, talco, arcilla (p. ej. caolín), negro de humo o nanotubos de carbono.

Un segundo objeto de la presente invención es un procedimiento de preparación de un dispositivo que comprende un cable de energía y/o de telecomunicaciones y/o un accesorio para cable tal como se define según el primer objeto de la invención, comprendiendo dicho dispositivo al menos una capa aislante resistente al fuego a base de un material compuesto que comprende al menos un material de cemento que representa del 5 al 95% en masa con respecto a la masa total del material compuesto y al menos un material fibroso no tejido de estructura blanda y flexible, y eventualmente al menos un polímero aditivo, estando caracterizado dicho procedimiento por que comprende al menos las siguientes etapas:

i) una etapa de preparación de una composición de cemento que comprende:

– al menos una composición geopolimérica o al menos una mezcla constituida de un cemento anhidro y de agua, y eventualmente

– al menos un aditivo polímero;

ii) una etapa de aplicación de un material fibroso no tejido de estructura blanda y flexible:

– ya sea alrededor de uno o más elementos conductores alargados y/o alrededor de una capa interna de un cable de energía y/o de telecomunicaciones cuando el dispositivo es un cable, para obtener un conjunto de cable/material fibroso,

- ya sea alrededor de al menos una de las capas internas de un empalme o terminación cuando el dispositivo es un accesorio para cable; para obtener un conjunto de accesorio para cable/material fibroso;

iii) una etapa de impregnación del conjunto cable/material fibroso, o accesorio para cable/material fibroso obtenido anteriormente en la etapa anterior por dicha composición geopolimérica;

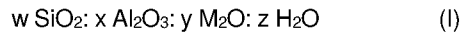
- 5 iv) una etapa de endurecimiento de la composición geopolimérica o de la mezcla constituida de un cemento anhidro convencional y de agua (es decir, pasta de cemento) que impregna dicho material fibroso, para formar una capa aislante resistente al fuego a base de dicho material compuesto.

El procedimiento según la invención es rápido, sencillo y ventajoso desde un punto de vista económico. Permite acceder a cables o a accesorios para cables que presentan una buena resistencia al fuego.

- 10 El cemento anhidro convencional utilizado en la etapa i) es tal como se ha definido en el primer objeto de la invención.

La composición geopolimérica de la etapa i) es preferiblemente una composición geopolimérica de aluminosilicato.

La composición geopolimérica de la etapa i) responde entonces preferiblemente a la siguiente composición molar (I):



en la que:

- 15 - M se elige de entre Na, K, Li, Cs y una de sus mezclas,
 - w es un valor comprendido entre 0,1 y 8 aproximadamente,
 - x es un valor comprendido entre 0,1 y 0,3 aproximadamente,
 - y es un valor comprendido entre 0,05 y 0,2 aproximadamente,
 - w es un valor comprendido entre 0,8 y 3 aproximadamente,

- 20 comprendiendo dicha composición de 40% a 79% en masa aproximadamente de materiales sólidos (SiO_2 , Al_2O_3 , M_2O), con respecto a la masa total de dicha composición.

La relación másica de materiales sólidos/agua en dicha composición geopolimérica determina la cinética de solidificación durante la etapa iv). Según una forma de realización preferida de la invención, la relación másica de materiales sólidos/agua varía de 0,6 a 1,65 aproximadamente, e incluso más preferiblemente de 0,85 a 1,40 aproximadamente. Tal relación másica permite disponer de una composición de cemento lo bastante fluida para permitir la impregnación del material fibroso, y cuya cinética de solidificación es suficientemente lenta para permitir la aplicación del material fibroso antes de su solidificación.

- 25

La etapa i) se efectúa generalmente a un pH elevado, que varía en particular de 10 a 13.

- 30 Cuando la composición de cemento es una composición geopolimérica de aluminosilicato, la etapa i) comprende preferiblemente las siguientes sub-etapas:

i₁) una etapa de preparación de una solución acuosa de silicato alcalino con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ que oscila entre 1,65 y 3,4 aproximadamente, pudiendo oscilar la concentración másica del silicato alcalino en agua entre 35 y 90% aproximadamente, y

- 35 i₂) una etapa de mezcla de un aluminosilicato en forma de polvo, con una relación molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ que oscila entre 0,4 y 0,8 con la solución acuosa de silicato alcalino preparada en la etapa anterior, pudiendo oscilar la concentración másica del aluminosilicato en la solución acuosa de silicato alcalino preparada en la etapa anterior entre un 10 y un 80% aproximadamente, y preferiblemente entre un 25% y un 65% aproximadamente.

- 40 El aluminosilicato se puede elegir de entre metacaolines (es decir, caolines calcinados), cenizas volantes (conocidas bajo el anglicismo "fly ash"), escorias de alto horno (conocidas bajo el anglicismo "blast furnace slag"), arcillas hinchables tales como bentonita, arcillas calcinadas, cualquier tipo de compuesto que comprende aluminio y humo de sílice, zeolitas y una de sus mezclas. Entre estos compuestos, se prefieren los aluminosilicatos comercializados por la sociedad Iméry, tales como el metacaolín.

La solución acuosa de silicato alcalino se puede preparar mezclando dióxido de silicio SiO_2 o un silicato alcalino con una base MOH en la que M es K o Na.

- 45 El dióxido de silicio SiO_2 se puede elegir entre el humo de sílice (es decir, sílice pirógena), el cuarzo y sus mezclas.

El silicato alcalino puede elegirse entre los silicatos de sodio, los silicatos de potasio y una de sus mezclas. Se prefieren

los silicatos alcalinos comercializados por la empresa Silmaco o por la empresa PQ Corporation.

La base MOH se puede elegir de entre KOH, NaOH y sus mezclas.

5 La etapa i₁) se puede efectuar disolviendo la base en agua, provocando una liberación de calor (reacción exotérmica), añadiendo luego la sílice (o el silicato alcalino). El calor liberado acelera entonces la disolución de la sílice (o del silicato alcalino) durante la etapa i₁) y del aluminosilicato durante la etapa i₂) y por tanto el fraguado de la composición geopolimérica.

Al final de la etapa i₂), la composición geopolimérica presenta una viscosidad que aumenta con el tiempo cuando se expone al aire libre.

10 Según una forma de realización preferida de la invención, y cuando el dispositivo es un cable de energía o de transmisión, el material fibroso no tejido de estructura blanda y flexible se presenta en forma de una cinta o de una banda y la etapa ii) de aplicación de dicho material fibroso se realiza entonces enrollando dicha cinta o dicha banda alrededor de uno o más elementos conductores alargados o alrededor de una capa interna de dicho cable, pudiendo efectuarse dicho enrollamiento además con zonas de recubrimiento.

15 Según una forma de realización particular de la invención, y cuando el dispositivo es un cable de energía o de transmisión, el procedimiento puede comprender además una etapa adicional, antes, durante o después de la etapa iv), de realización de una funda aislante protectora alrededor de la capa constituida de dicho material fibroso impregnado de la composición de cemento.

La realización de esta funda protectora exterior puede realizarse en particular mediante extrusión.

20 La etapa iv) se efectúa generalmente a temperatura ambiente ya que la polimerización (en el caso de la formación del cemento geopolimérico) o la hidratación (en el caso de la formación del material de cemento resultante de una mezcla constituida de un cemento anhidro convencional y de agua) se efectúa a temperatura ambiente.

La velocidad de endurecimiento de la etapa iv) puede variar desde 30 a 300 minutos aproximadamente a 25 °C aproximadamente (es decir, a temperatura ambiente).

25 Sin embargo, es completamente posible retrasar el endurecimiento de la etapa iv) añadiendo al menos un agente retardador del fraguado a la composición geopolimérica. Como se ha indicado anteriormente, el agente retardador se elige preferentemente de entre los lignosulfonatos.

Los siguientes ejemplos permiten ilustrar la presente invención. No tienen carácter limitativo sobre el alcance general de la invención tal como se presenta en las reivindicaciones. Las relaciones entre los óxidos son relaciones molares y los % indicados son en masa.

30 EJEMPLOS

Las materias primas utilizadas en los ejemplos se enumeran a continuación:

- Silicato de sodio tipo "waterglass", Simalco, fórmula $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$, de relación molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 2 aproximadamente,
- Agua del grifo,
- 35 – Hidróxido de potasio, Sigma Aldrich, de pureza > 85%,
- Aluminosilicato vendido con el nombre comercial PoleStar® 200R, por la empresa Imerys, de relación molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de 41/55 (es decir, de aproximadamente 0,745),
- Fibras de polipropileno vendidas con el nombre comercial CELLOTIN PP6 por la empresa ZSCHIMMER & SCHWARZ.

40 A menos que se indique lo contrario, todas estas materias primas se utilizaron tal como se recibieron de los fabricantes.

EJEMPLO 1: Preparación de un cable resistente al fuego según la invención

1.1. Preparación de una composición geopolimérica (etapa i)

Se preparó una solución de silicato alcalino mezclando 36 g de silicato de sodio, 20 g de agua y 8 g de hidróxido de potasio. Luego se mezclaron 39 g de aluminosilicato y 2,2 g de fibras de polipropileno con la solución acuosa de silicato alcalino.

45 Dicha composición comprendía aproximadamente un 80% en peso de materiales sólidos. Se utilizó inmediatamente en la siguiente etapa.

1.2. Preparación de un cable resistente al fuego

Se evaluaron dos construcciones de cables:

- un conjunto de 2 conductores de cobre, cada uno con una sección de 1,5 mm², denominado Conjunto 1;
- un conjunto de 4 conductores de cobre, cada uno con una sección de 1,5 mm², denominado Conjunto 2.

5 Los conductores se ensamblaron siguiendo un paso de emparejamiento definido. Se enrolló o colocó longitudinalmente alrededor de cada uno de los conjuntos 1 y 2 una cinta de papel no tejido que tenía un grosor de 0,2 mm y una anchura de 30 mm.

Luego, cada uno de los conjuntos 1 y 2 se impregnó mediante recubrimiento por inmersión en la composición geopolimérica preparada anteriormente en la etapa precedente.

10 A continuación, cada uno de los conjuntos 1 y 2 se cubrió mediante extrusión en caliente de una funda protectora de polímero a base de una mezcla de polietileno lineal de baja densidad (PEBDL) y de EVA y que contenía un 63 % en masa de cargas inorgánicas ignífugas (trihidrato de alúmina (ATH) y CaCO₃) con un grosor de 1,03 mm. Se obtuvieron así cables de energía, CE1 y CE2 respectivamente que incluyen una capa resistente al fuego a base de un material compuesto tal como se ha definido en el primer objeto de la invención.

15 1.3. Prestaciones del cable

Los cables CE1 y CE2 así obtenidos fueron evaluados con respecto a las prestaciones de su resistencia al fuego. El conjunto se colocó en un horno y se expuso a una temperatura cercana a los 1000 °C durante un período que varía de 30 min a 2 horas (norma DIN 4102-12).

20 Los cables CE1 y CE2 también se probaron para determinar sus prestaciones de resistencia a la llama según el método recomendado por la norma EN 50200, es decir, mediante exposición directa de los cables CE1 y CE2 a la llama de un quemador de propano, que proporciona una temperatura constante de ataque teórico nominal de 842 °C.

Los cables conformes a la invención presentaron una resistencia al fuego de 90 min (E90) según la norma DIN 4102-12 y de 121 minutos según la norma EN 50200.

25 A modo de comparación, también se ensayó un cable (C3) no conforme a la invención, preparado según un procedimiento idéntico, pero que no incluye una capa de material compuesto a base de la composición geopolimérica, con respecto a su prestación de resistencia al fuego según DIN 4102-12. El cable CE3 presentó una resistencia al fuego de sólo 31 min.

30 A modo de comparación, otro cable (CE4) no conforme a la invención preparado según un procedimiento idéntico, pero en el que la capa de material compuesto a base de la composición geopolimérica ha sido reemplazada por una cinta de aluminio de 25 µm de grosor, se ensayó igualmente con respecto a su prestación de resistencia a la llama según EN 50200. El cable CE4 presentó una resistencia al fuego de sólo 17 min.

En consecuencia, estos ensayos demuestran que la presencia de la capa de material compuesto permite mejorar de manera muy significativa la resistencia al fuego y a la llama de los cables.

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo que comprende un cable de energía y/o de telecomunicaciones y/o un accesorio para cable, caracterizado por que dicho cable y/o dicho accesorio para cable comprende al menos una capa aislante resistente al fuego a base de un material compuesto que comprende al menos un material de cemento que representa del 5 al 95% en masa con respecto a la masa total del material compuesto, y al menos un material fibroso no tejido de estructura blanda y flexible, por que dicha capa es una capa interna de dicho cable o de dicho accesorio para cable, y por que el material de cemento es un material sólido que comprende silicio (Si), aluminio (Al), fósforo (P), oxígeno (O) y al menos un elemento seleccionado de entre potasio (K), sodio (Na), litio (Li), cesio. (Cs) y calcio (Ca), siendo dicho material sólido un cemento geopolimérico o procedente de una mezcla constituida de un cemento anhidro y de agua.
2. Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado por que la capa de material compuesto presenta un grosor que oscila entre 0,2 y 10 mm.
3. Dispositivo según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el material de cemento es un cemento geopolimérico de aluminosilicato.
4. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el cemento geopolimérico se elige de entre los compuestos en los que la relación molar Si/Al varía de 1,9 a 3.
5. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el cemento anhidro es cemento blanco o cemento de escoria y cenizas.
6. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material de cemento representa del 70 al 90% en masa con respecto a la masa total del material compuesto.
7. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material fibroso no tejido es elegido de entre el papel, la fibra de vidrio, los materiales no tejidos fabricados a partir de celulosa funcionalizada o no funcionalizada, las matrices de polipropileno celular y las matrices de estructura alveolar y/o fibrosa fabricadas a partir de fibras naturales de acetato de celulosa.
8. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material fibroso tiene forma de una banda o de una cinta.
9. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material fibroso representa del 5 al 95% en masa con respecto a la masa total del material compuesto.
10. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material compuesto comprende además al menos un aditivo orgánico con estructura de polímero.
11. Dispositivo según la reivindicación 10, caracterizado por que el aditivo polímero se elige de entre polipropileno, los copolímeros de estireno-butadieno; los copolímeros de estireno-butadieno-etileno; los derivados de copolímeros de estireno-etileno; los copolímeros de etileno y de acetato de vinilo, los poliorganosiloxanos reticulados; el polietileno; los lignosulfonatos; la celulosa y sus derivados; y una de sus mezclas.
12. Dispositivo según la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que el aditivo polímero representa del 2 al 70% en masa con respecto a la masa total del material compuesto.
13. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa que incluye al menos un material de cemento comprende además uno o más agentes retardadores de fraguado de la composición de cemento a temperatura ambiente.
14. Dispositivo según la reivindicación 13, caracterizado por que el agente retardador se elige de entre los lignosulfonatos.
15. Dispositivo según la reivindicación 13 o 14, caracterizado por que el agente retardador representa del 5 al 60% en masa con respecto a la masa total del material compuesto.
16. Procedimiento de preparación de un dispositivo que comprende un cable de energía y/o de telecomunicaciones y/o un accesorio para cable tal como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo dicho dispositivo al menos una capa aislante resistente al fuego a base de un material compuesto que comprende al menos un material de cemento que representa del 5 al 95% en masa con respecto a la masa total del material compuesto, y al menos un material fibroso no tejido de estructura blanda y flexible, y eventualmente al menos un aditivo polímero, estando caracterizado dicho procedimiento por que comprende al menos las siguientes etapas:
 - i) una etapa para preparar una composición de cemento que comprende:
 - al menos una composición geopolimérica o al menos una mezcla constituida de un cemento anhidro y de agua, y eventualmente:

- al menos un aditivo polímero

ii) una etapa de aplicación de un material fibroso no tejido de estructura blanda y flexible:

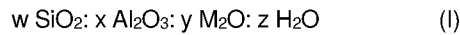
- ya sea alrededor de uno o más elementos conductores alargados o alrededor de una capa interna de un cable de energía y/o de telecomunicaciones cuando el dispositivo es un cable, para obtener un conjunto de cable/material fibroso,

- o bien alrededor de al menos una de las capas internas de un empalme o terminación cuando el dispositivo es un accesorio para cable, para obtener un conjunto de accesorio para cable/material fibroso;

iii) una etapa de impregnación del conjunto de cable/material fibroso o de accesorio para cable/material fibroso obtenido anteriormente en la etapa precedente, por dicha composición geopolimérica;

iv) una etapa de endurecimiento de la composición geopolimérica o de la mezcla constituida de un cemento anhidro convencional y de agua que impregna dicho material fibroso, para formar una capa aislante resistente al fuego a base de dicho material compuesto.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que la composición geopolimérica en la etapa i) es una composición geopolimérica de aluminosilicato que tiene la siguiente composición molar (I):



en la que:

- M se elige de entre Na, K, Li, Cs y una de sus mezclas,

- w es un valor comprendido entre 0,1 y 8,

- x es un valor comprendido entre 0,1 y 0,3,

- y es un valor comprendido entre 0,05 y 0,2,

- z es un valor comprendido entre 0,8 y 3:

comprendiendo dicha composición de 40% a 79% en masa de materiales sólidos con respecto a la masa total de dicha composición.

18. Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado por que la relación en masa de materiales sólidos/agua en dicha composición geopolimérica varía de 0,6 a 1,65.

19. Procedimiento según la reivindicación 17 o 18, caracterizado por que la etapa i) comprende las siguientes sub-etapas:

i₁) una etapa de preparación de una solución acuosa de silicato alcalino de relación molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ que varía de 1,65 a 3,4, la concentración en masa de silicato alcalino en agua varía de 35 a 90%, e

i₂) una etapa de mezclado de un aluminosilicato en forma de polvo, de relación molar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ que varía de 0,4 a 0,8 con la solución acuosa de silicato alcalino preparada en la etapa anterior, pudiendo oscilar la concentración en masa del aluminosilicato en la solución acuosa de silicato alcalino preparada en la etapa precedente del 10 al 80%.

20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, caracterizado por que el dispositivo es un cable de energía o de transmisión, y por que el material fibroso no tejido de estructura blanda y flexible tiene forma de una cinta o de una banda, y la etapa ii) de aplicación de dicho material fibroso se realiza entonces enrollando dicha cinta o dicha banda alrededor de uno o más elementos conductores alargados o alrededor de una capa interna de dicho cable, pudiendo efectuarse dicho enrollamiento además con zonas de recubrimiento.

21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, caracterizado por que el dispositivo es un cable de energía o de transmisión, y por que el procedimiento comprende además una etapa adicional antes, durante o después de la etapa iv), de realización de una funda aislante protectora alrededor de la capa constituida de dicho material fibroso impregnado de la composición de cemento.