



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0520624-3 B1**

**(22) Data do Depósito:** 27/10/2005

**(45) Data de Concessão:** 12/07/2016



\* B R F I O 5 2 0 6 2 4 B 1 \*

---

**(54) Título:** CABO COM PROPRIEDADES DE AUTO-EXTINÇÃO, E, COMPOSIÇÃO RETARDANTE DE CHAMA

**(51) Int.Cl.:** C08K 3/20; H01B 7/29

**(73) Titular(es):** PRYSMIAN CAVI E SISTEMI ENERGIA S.R.L.

**(72) Inventor(es):** FRANCO GALLETTI, GABRIELE PEREGO, ARMANDO MICHELE FERRARI, GAVIN HOLDEN

“CABO COM PROPRIEDADES DE AUTO-EXTINÇÃO, E, COMPOSIÇÃO RETARDANTE DE CHAMA”

A presente invenção se refere a cabos, em particular a distribuição de energia elétrica de baixa voltagem ou para telecomunicações, esses cabos tendo propriedades de auto-extinção de pouca fumaça, e a composições retardantes de chama usadas na mesma.

Cabos de auto-extinção podem ser produzidos tendo um revestimento retardante de chama produzido de uma composição de polímero para a qual as propriedades resistentes ao fogo têm sido fornecidas adicionando um aditivo adequado. Composições baseadas em olefina baseadas, por exemplo, em copolímeros de polietileno ou etileno/acetato de vinila, contendo um haleto orgânico combinado com trióxido de antimônio como aditivo retardante de chama podem, por exemplo, ser usadas para esse propósito. Entretanto, aditivos retardantes de chama halogenados têm muitas desvantagens já que eles parcialmente decompõem durante processamento do polímero, dando origem a gases halogenados que são tóxicos aos funcionários e correm partes de metal do equipamento de processamento de polímero. Além disso, quando eles são colocados diretamente em uma chama, sua combustão dá origem a grandes quantidades de fumos contendo gases tóxicos. Desvantagens similares são encontradas quando polivinilcloro (PVC) suplementado com trióxido de antimônio é usado como polímero base.

Conforme relatado, por exemplo, pelo WO 99/05688, a produção de cabos de auto-extinção tem sido diretamente para composições sem halogênio, usando como óxidos inorgânicos como carga retardantes de chama, preferivelmente na forma de hidrato ou hidróxido, em particular hidróxido de magnésio ou hidróxido de alumínio.

Hidróxido de alumínio começa a decompor em uma temperatura relativamente baixa (cerca de 190°C), a qual pode resultar em várias desvantagens durante extrusão da composição de polímero, com

formação de bolhas e defeitos no produto final. Portanto, o uso de hidróxido de alumínio como retardante de chama é geralmente limitado a materiais de polímero os quais não requerem altas temperaturas de processamento. Em contraste, hidróxido de magnésio tem uma temperatura de decomposição de cerca de 340°C e é caracterizada por maior termo-estabilidade e uma alta entalpia na decomposição. Essas propriedades tornam hidróxido de magnésio particularmente adequado como carga retardante de chama em composições de polímero para cabos de revestimento, os quais requerem altas temperaturas de extrusão e um pequeno número de defeitos morfológicos.

De modo a obter um efeito retardante de chama eficiente, quantidades muito grandes de hidróxido de magnésio devem ser adicionadas ao material de polímero, geralmente cerca de 120 a 150 partes em peso com relação a 100 partes em peso de material de polímero. Tais altos níveis de hidróxido de magnésio como carga levam a um aumento da viscosidade do material de polímero e, como consequência, ao aumento do tempo de fabricação. Além disso, dita viscosidade crescente dá origem a um aumento da temperatura do material de polímero durante extrusão o que, por sua vez, pode provocar a degradação térmica do hidróxido de magnésio contido no mesmo.

Altos níveis de hidróxido de magnésio podem também levar a uma redução em propriedades mecânicas e elásticas da mistura de polímero resultante, em particular com relação a resistência ao impacto, alongamento e tensão sob ruptura.

A redução nas propriedades mecânicas e elásticas da mistura resultante é atribuída a baixa afinidade de hidróxido de magnésio com o material de polímero.

Dita afinidade é conectada a cristalinidade e morfologia do hidróxido de magnésio, em termos de forma geométrica e distribuição dimensional das partículas de hidróxido de magnésio, além da polaridade da

superfície e, no caso de hidróxido de magnésio natural, ao teor de impurezas, por exemplo, ferro e manganês.

Portanto, esforços em pesquisa têm sido direcionados a propriedades modificadas de hidróxido de magnésio para melhorar sua compatibilidade com a matriz de polímero e seu grau de pureza.

Por exemplo, U.S 6.76.920 B1 se refere a partículas de hidróxido de magnésio sintéticas tendo uma forma de cristal hexagonal e tendo uma relação de aspecto específico (H) a qual é relativamente grande quando comparada com aquelas convencionais. A faixa da relação de aspecto (H) é determinada em correlação com valores de um diâmetro de partícula secundário médio (A), na faixa de 0,15 a 5  $\mu\text{m}$ , e uma área de superfície específica BET (B), de 1 a 150  $\text{m}^2/\text{g}$ , de partículas de hidróxido de magnésio. O teor total, como um teor de metal, de um teor de composto ferro e um teor de composto manganês como impurezas nas partículas nas partículas de hidróxido de magnésio é 0,01% em peso ou menos, preferivelmente 0,005% em peso ou menos. As partículas de hidróxido de magnésio são adequadas para uso como retardante de chama para resinas sintéticas.

O uso de hidróxido de magnésio sintético como carga retardante de chama tem um impacto considerável sobre o custo do produto acabado com relação ao uso de hidróxido de magnésio natural obtido, por exemplo, moendo minerais tal como brucita.

Como do WO 99/05688, o hidróxido de magnésio obtido pela precipitação consiste de cristalitos hexagonais aplanados que são substancialmente uniformes ambos em tamanho e morfologia. Em contraste, hidróxido de magnésio natural tem uma morfologia granular altamente irregular em termos de ambas a forma geométrica e da aparência da superfície.

Tentativas têm sido tomadas para melhorar as propriedades do hidróxido de magnésio natural. Por exemplo, U.S 5.474.602 descreve cargas

retardantes de chama melhoradas para material plástico o qual consiste de partículas de hidróxido de magnésio de área de superfície média reduzida. As partículas são produzidas contatando partículas de uma área de superfície média relativamente alta com uma solução de ataque por um tempo suficiente para dissolver pelo menos parte das partículas e deixar as partículas de área de superfície média reduzida.

U.S 6.025.424 se refere a um retardante de chama tendo resistência a deterioração térmica o qual é composto de partículas de hidróxido de magnésio tendo (i) um diâmetro médio de partícula de não mais que 2  $\mu\text{m}$ , (ii) uma área de superfície específica, medida por um método BET, de não mais que 20  $\text{m}^2/\text{g}$  e contendo (iii) uma quantidade total de um composto de ferro e um composto de manganês de não mais que 0,02% em peso em termos de metais.

O requerente sentiu a necessidade de fabricar um cabo de auto-extinção compreendendo hidróxido de magnésio natural como carga retardante de chama tendo, dotado com propriedades mecânicas melhoradas com relação aos cabos conhecidos contendo hidróxido de magnésio como carga retardante de chama, enquanto mantém as características de retardante de chama.

Um parâmetro importante comumente usado para definir o tamanho de partícula de uma carga particulada é o “ $d_{50}$ ” assim chamado. O  $d_{50}$  é definido como o diâmetro (em microns) das partículas a qual 50% em volume das partículas tem um diâmetro maior que aquele da figura e 50% em volume das partículas tem um diâmetro menor que aquele da figura.

O requerente percebeu que além do tamanho de partícula ( $d_{50}$ ) e a área de superfície específica (BET), tomadas sozinhas ou combinadas juntas, ainda características físicas e morfológicas das partículas de hidróxido de magnésio naturais poderiam desempenhar um papel nas propriedades mecânicas de um cabo com uma camada compreendendo tais partículas, e

para suas características de auto-extinção.

Duas amostras de hidróxido de magnésio podem ter o mesmo  $d_{50}$ , mas valores de BET muito diferentes. A comparação entre os valores de BET não fornece uma informação completa sobre morfologia, cristalinidade, dimensão e distribuição das partículas.

O requerente percebeu que as propriedades elásticas e mecânicas de um composto do cabo de auto-extinção poderiam depender das características da superfície e da forma (daqui em diante também coletivamente referida como “características morfológicas) das partículas de hidróxido de magnésio naturais como carga retardante de chama.

O requerente percebeu que um parâmetro significante das características morfológicas é o diâmetro médio do poro ( $4V/A$ ), como será discutido em maior detalhe no seguinte.

De acordo com um primeiro aspecto, a presente invenção se refere a um cabo com propriedades de auto-extinção, compreendendo um condutor e um revestimento retardante de chama, segundo o qual o revestimento retardante de chama compreende:

- a) uma matriz polimérica; e
- b).partículas de hidróxido de magnésio naturais tendo um tamanho de partícula médio ( $d_{50}$ ) de  $0,5 \mu\text{m}$  a  $5,0 \mu\text{m}$ , e um diâmetro médio do poro ( $4V/A$ ) menor que ou igual a  $0,35 \mu\text{m}$ .

Para o propósito da presente descrição e das reivindicações as quais se seguem, exceto onde de outra forma indicado, todos números que expressam quantias, quantidades, percentagens, e assim em diante, são para ser entendidos como sendo modificados em todos os casos pelo termo “cerca”. Também todas as faixas incluem qualquer combinação dos pontos máximos e mínimos revelados e incluem quaisquer faixas intermediárias aqui, as quais podem ou não podem ser especificamente enumeradas aqui.

Preferivelmente, o revestimento retardante de chama do cabo

da invenção pode ser uma cobertura, uma camada isolante ou uma cobertura isolante.

O diâmetro médio do poro ( $4V/A$ ) pode ser medido pelo método de porosimetria de mercúrio e calculado pela equação de Washburn

5 (I) descrevendo o fluxo de capilaridade em materiais porosos:

$$D = \left( \frac{1}{P} \right) \cdot 4\gamma \cdot \cos \varphi \quad (I)$$

Segundo os quais:

D é o diâmetro do poro,

P é a pressão aplicada ao mercúrio,

$\gamma$  é a tensão de superfície do mercúrio, e

10

$\varphi$  é o ângulo de contato entre o mercúrio e a amostra.

Essa equação presume os poros como cilíndricos, assim onde o volume do poro ( $V = d^2 l/4$ ) é dividido pela área do poro ( $A = \pi d l$ ), o diâmetro do poro ( $d$ ) é igual a  $4V/A$ .

15 Em uma modalidade preferida o diâmetro médio do poro ( $4V/A$ ) é menor que ou igual a  $0,25 \mu\text{m}$ .

20 De acordo com a presente invenção, pelo termo hidróxido de magnésio natural significa hidróxido de magnésio obtido moendo minerais baseados em hidróxido de magnésio, tal como brucita e o semelhante. Brucita é encontrada em sua forma pura ou, mais freqüentemente, em combinação com outros minerais tais como calcita, aragonita, talco ou magnesita, freqüentemente na forma estratificada entre depósitos de silicato, por exemplo, em asbestos de serpetina, em cloreto ou xistos.

25 O mineral contendo hidróxido de magnésio pode ser moído de acordo com a técnica a seguir. Vantajosamente, o mineral conforme obtido da mina é primeiro esmagado, então moído, preferivelmente repetidamente, cada etapa de esmagamento/moagem sendo seguida por uma etapa de peneiração.

A moagem pode ser efetuada sob condições umedecidas ou secas, por exemplo, por moinho de bola, opcionalmente na presença de coadjuvantes de moagem, por exemplo, poliglicóis ou o semelhante. Opcionalmente a moagem é realizada em uma temperatura.

5 Em uma modalidade preferida da presente invenção o diâmetro médio da partícula ( $d_{50}$ ) do hidróxido de magnésio natural é de 1,5 a 3,5  $\mu\text{m}$ . O  $d_{50}$  é medido pela, por exemplo, velocidade de assentamento da partícula em um líquido usando Sedigraph 5100 (por Micromeritics).

10 Em uma modalidade específica da presente invenção a área de superfície específica do hidróxido de magnésio natural, medida por um método BET, é de 1 a 20  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferivelmente de 5 a 15  $\text{m}^2/\text{g}$ .

15 Como método BET é intencionado a um método desenvolvido por Bruner, Emmet, e Teller para medir a área de superfície usando condensação por absorção de nitrogênio em poros em temperatura de nitrogênio líquido. A área de superfície específica BET é medida usando um método de gás fluente o qual envolve o fluxo contínuo de uma mistura de gás inerte e absorvente sobre a amostra em pressão atmosférica, usando, por exemplo, FlowSorb II 2300 (por Micromeritics).

20 Preferivelmente, o hidróxido de magnésio de acordo com a invenção tem uma relação de  $\text{BET}/d_{50}$  igual a ou maior que 3,5, mais preferivelmente de 4 a 6.

25 O hidróxido de magnésio natural da invenção pode conter impurezas derivadas de sais, óxidos e/ou hidróxidos de outros metais, por exemplo, Fe, Mn, Ca, Si, e V. A quantidade e natureza das impurezas podem variar dependendo da fonte do material de partida. O grau de pureza está geralmente entre 80 e 98% em peso. Em relação a impurezas tipo iônicas solúveis em água, seus teores podem ser determinados indiretamente medindo a condutividade elétrica de um extrato aquoso obtido colocando hidróxido de magnésio em contato com uma quantidade adequada de água por um período

pré-determinado de tempo em uma temperatura pré-determinada. Uma descrição mais detalhada dessa medição, baseada no método ISO 787, é fornecida abaixo. De acordo com esse método, condutividade elétrica do extrato aquoso obtido de hidróxido de magnésio está geralmente entre 100 e 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , preferivelmente entre 120 e 350  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

O hidróxido de magnésio natural de acordo com a presente invenção pode ser usado tal como ou na forma de partículas cuja superfície tem sido tratada com pelo menos um ácido graxo insaturado ou saturado contendo de 8 a 24 átomos de carbono, ou um sal de metal do mesmo, tais como, por exemplo: ácido oléico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido láurico, estearato ou oleato de magnésio ou zinco; e o semelhante. Para aumentar compatibilidade com a matriz de polímero, hidróxido de magnésio natural pode também ter a superfície tratada com agentes de acoplamento adequados, por exemplo, silanos ou titanatos orgânicos tais como viniltrióxido de silano, viniltriacetil silano, tetraisopropiltitanato, tetra-n-butiltitanato, e o semelhante.

A quantidade de hidróxido de magnésio a qual é adequada para conferir as propriedades retardantes de chama desejadas pode variar dentro de uma ampla faixa, geralmente entre 10 e 90% em peso, preferivelmente entre 30 e 70% em peso, baseado no total das partículas e a matriz polimérica.

O hidróxido de magnésio natural (b) pode ser usado como somente a carga retardante de chama do revestimento da invenção ou pode ser usado em uma mistura com outras cargas retardantes de chama. Quando o revestimento do cabo compreende um hidróxido de magnésio natural tendo um diâmetro médio do poro ( $4V/A$ ) maior que 0,35  $\mu\text{m}$  junto com o hidróxido de magnésio natural da invenção, a quantidade de hidróxido de magnésio natural da invenção deve preferivelmente ser maior que 50% da quantidade total da carga retardante de chama.

Exemplos ilustrativos de matriz polimérica de acordo com a presente invenção, incluem polietileno, polipropileno, copolímero de etileno-propileno, polímeros e copolímeros de olefinas  $C_2-C_8$  ( $\alpha$ -olefinas) tal como polibutileno, poli(4-metilpenteno-1) ou o semelhante, copolímeros dessas olefinas e dieno, copolímero de etileno-acrilato, poliestireno, resina ABS, resina AAS, resina AS, resina MBS, resina de copolímero de etileno-acetato de vinila, resina de acetato de vinila, resina fenóxi, poliacetal, poliamida, poliimida, policarbonato, polisulfona, óxido de polifenileno, sulfeto de polifenileno, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, resina metacrílica e o semelhante.

Dos acima, poliolefinas e seus copolímeros tendo excelentes efeitos retardantes de chama e de prevenção à deterioração térmica e propriedades de retenção de resistência mecânica são preferidos, como exemplificado pelas resinas baseadas em polipropileno tais como homopolímeros de polipropileno e copolímeros de etileno-propileno; resinas baseadas em polietileno tais como polietileno de alta densidade, polietileno de baixa densidade, polietileno de baixa densidade de cadeia reta, polietileno de ultra baixa densidade, EVA (resina de etileno-acetato de vinila), EEA (resina de etileno-acrilato de etila), EBA (resina de etileno-acrilato de butila, EMA (resina de copolímero de etileno-acrilato de metila), EEA (resina de copolímero de etileno-ácido acrílico) e polietileno de ultra alto peso molecular; e polímeros e copolímeros de olefinas  $C_2-C_8$  ( $\alpha$ -olefinas) tais como polibutileno e poli(4-metilpenteno-1).

Opcionalmente, resinas termofixas tais como resinas epóxi, resinas de fenol, resinas de melamina, resina de poliéster insaturado, resina alquídica e resina de uréia e borrachas sintéticas tais como EPDM, borracha de butila, borracha de isopreno, SBR, NIR, borracha de uretano, borracha de polibutadieno, borracha acrílica, borracha de silicone, e NBR são também incluídas.

Opcionalmente, outras cargas com propriedades retardantes de chama são adicionadas ao hidróxido de magnésio natural, por exemplo, hidróxido de alumínio ou alumina triidratada ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Um ou mais sais ou óxidos inorgânicos tais como  $\text{CoO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  ou suas misturas podem vantajosamente também ser adicionados em pequenas quantidades, geralmente menos que 25% em peso.

Com o objetivo de melhorar compatibilidade entre hidróxido de magnésio e matriz de polímero, um agente de acoplamento capaz de aumentar a interação entre os grupos hidroxila de hidróxido de magnésio e as cadeias de poliolefina pode ser adicionado à mistura. Esse agente de acoplamento pode ser selecionado daqueles conhecidos na técnica, por exemplo: compostos silano saturado ou compostos silano contendo pelo menos uma insaturação etilênica; epóxidos contendo uma insaturação etilênica; ácidos monocarboxílicos ou, preferivelmente, ácidos dicarboxílicos tendo pelo menos uma insaturação etilênica, ou seus derivados, em particular anidridos ou ésteres.

Exemplos de compostos silano os quais são adequados para esse propósito são:  $\gamma$ -metacriloxipropil-trimetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltris (2-metoxietoxi)-silano, viniltrimetoxisilano, viniltris (2-metoxietoxi)-silano, viniltrietoxisilano, octiltrietoxisilano, isobutil-trietoxisilano, isobutil-trimetoxisilano e suas misturas.

Exemplos de epóxidos contendo uma insaturação etilênica são: acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila, monoglicidil éster de ácido itacônico, glicidil éster de ácido maleico, vinil glicidil éster, alil glicidil éter, ou suas misturas.

Ácidos monocarboxílicos ou dicarboxílicos, tendo pelo menos uma insaturação etilênica, ou seus derivados, os quais podem ser usados como agentes de acoplamento são, por exemplo: ácido maleico, anidrido maleico,

ácido fumárico, ácido citracônico, ácido itacônico, ácido acrílico, ácido metacrílico e o semelhante, e anidridos ou ésteres derivados dos mesmos, ou suas misturas. Anidrido maleico é particularmente preferido.

Os agentes de acoplamento podem ser usados tais como ou  
5 pré-enxertados sobre uma poliolefina, por exemplo, polietileno ou copolímeros de etileno com uma alfa-olefina, por meio de uma reação radicálica (ver, por exemplo, patente EP-530.940). A quantidade de agente de acoplamento enxertado está geralmente entre 0,05 e 5 partes em peso, preferivelmente entre 0,1 e 2 partes em peso, com relação a 100 partes em  
10 peso de poliolefina. Poliolefinas enxertadas com anidrido maleico estão disponíveis como produtos comerciais conhecidos, por exemplo, sob as marcas registradas Fusabon® (Du Pont), Orevac® (Elf Atochem), Exxelor® (Exxon Chemical), Yparex® (DSM).

Alternativamente, os agentes de acoplamento do tipo  
15 carboxílico ou epóxido mencionados acima (por exemplo, anidrido maleico) ou os silanos com insaturação etilênica (por exemplo, viniltrimetoxisilano) podem ser adicionados à mistura em combinação com um iniciador de radical de modo a enxertar o agente compatibilizante diretamente sobre a matriz de polímero. Um peróxido orgânico tais como perbenzoato de terc-butila, peróxido de dicumila, peróxido de benzoíla, peróxido de di-terc-butila e o  
20 semelhante podem, por exemplo, ser usados como iniciador. Esse método é descrito, por exemplo, na patente U.S 4.317.765 ou no pedido de patente japonês JP-62-58774.

A quantidade de agente de acoplamento que pode ser  
25 adicionada a mistura pode variar principalmente dependendo do tipo de agente de acoplamento usado e da quantidade de hidróxido de magnésio adicionado, e está geralmente entre 0,01 e 5%, preferivelmente entre 0,05 e 2%, em peso com relação ao peso total da mistura de polímero base.

Outros componentes convencionais tais como antioxidantes,

co-adjuvantes de processamento, lubrificantes, pigmentos, outras cargas e o semelhante podem ser adicionados às composições da presente invenção.

Antioxidantes convencionais os quais são adequados para esse propósito são, por exemplo, trimetildiidroquinolina polimerizada, 4,4'-  
5 tiobis(3-metil-6-terc-butil)fenol; pentaeritritol tetraquis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenol)propionato], 2,2'-tio-detileno-bis-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)propionato] e o semelhante, ou suas misturas.

Outras cargas as quais podem ser usadas na presente invenção incluem, por exemplo, partículas de vidro, fibras de vidro, caulim calcinado,  
10 talco e o semelhante, ou suas misturas. Co-adjuvantes de processamento usualmente adicionados ao polímero base são, por exemplo, estearato de cálcio, estearato de zinco, ácido esteárico, cera de parafina, borrachas de silicone e o semelhante, ou suas misturas.

As composições retardantes de chama de acordo com a presente invenção podem ser preparadas misturando os componentes da  
15 matriz de polímero e os aditivos de acordo com os métodos conhecidos na técnica. A mistura pode ser realizada, por exemplo, usando um misturador interno do tipo rotores tangenciais (Banbury) ou com rotores interpenetrantes, ou alternativamente em misturadores contínuos tais como aqueles do tipo Ko-  
20 Kneader (misturador) (Buss), ou parafuso geminado contra-rotativo ou co-rotativo. As composições retardantes de chama de acordo com a presente invenção são preferivelmente usadas na forma não reticulada, para obter um revestimento com propriedades termoplásticas e assim recicláveis.

É também possível realizar uma reticulação parcial da matriz  
25 de polímero de acordo com os métodos conhecidos na técnica, em particular pela reticulação dinâmica, isto é, adicionando um iniciador de radical adequado à mistura durante processamento, por exemplo, um peróxido orgânico, opcionalmente na presença de um co-agente de reticulação tais como, por exemplo, 1,2-polibutadieno, trialilcianurato ou trialil-isocianurato.

Técnicas de reticulação dinâmica são descritas, por exemplo, nas patentes U.S Re.31,518, U.S-4.130.535, U.S-4.348.459, U.S-4.948.840, U.S-4.985.502, EP-618.259. A mistura é processada em temperatura de vulcanização específica para o iniciador de radical usado, usando um misturador convencional escolhido, por exemplo, daqueles mencionados acima. Ao final da reticulação dinâmica, um material parcialmente reticulado é obtido nas quais as propriedades termoplásticas e desse modo processabilidade são retidas, já que uma fase reticulada é formada consistindo de copolímero de etileno/alfa-olefina ou etileno/alfa-olefina-dieno, o qual é dispersado em uma fase termoplástica consistindo de polipropileno não reticulado. Uma pessoa versada na técnica irá ser capaz de dosar o iniciador de radical e o co-agente de reticulação opcional adequadamente dependendo de ambas as condições específicas sob as quais a reticulação dinâmica é realizada, e sobre as propriedades desejadas para o produto final, em particular com relação ao grau de reticulação.

Como uma alternativa para peróxidos orgânicos, reticulação dinâmica pode ser realizada na presença de iniciadores de radical peroxídicos, tais como derivados de alquila de 1,2-difeniletano (ver, por exemplo, patente EP-542.253).

As misturas de polímero, opcionalmente parcialmente reticuladas conforme descritas acima, podem então ser usadas para revestir o condutor diretamente, ou produzir uma cobertura externa sobre o condutor previamente revestido com uma camada isolante. Essa etapa pode ser realizada, por exemplo, por extrusão. Quando duas camadas estão presentes, a extrusão pode ser realizada em dois estágios separados, extrusando a camada interna sobre o condutor em uma primeira execução e a camada externa sobre essa camada interna em uma segunda execução. Vantajosamente, o processo de revestimento pode ser realizado em uma única execução, por exemplo, por meio de um método "tandem", na qual duas extrusoras separadas dispostas

em série são usadas, ou alternativamente pela co-extrusão usando uma única cabeça de extrusão.

Em um segundo aspecto, a presente invenção se refere a uma composição retardante de chama compreendendo:

- 5 a) uma matriz polimérica; e  
b) partículas de hidróxido de magnésio naturais tendo um tamanho de partícula médio ( $d_{50}$ ) de 0,5  $\mu\text{m}$  a 5,0  $\mu\text{m}$ , e um diâmetro médio do poro (4VB/A) menor que ou igual a 0,35  $\mu\text{m}$ .

A invenção será ainda ilustrada daqui em diante com referência aos exemplos e figuras a seguir segundo as quais:

- 10 - Figura 1 esquematicamente ilustra um cabo de acordo com a invenção; e  
- Figura 2 mostra os resultados de testes feitos em um hidróxido de magnésio natural de acordo com a invenção e um exemplo comparativo.

15 Figura 1 mostra, em uma forma esquemática, o corte-transversal de um cabo elétrico de baixa voltagem do tipo unipolar de acordo com uma modalidade da presente invenção, esse cabo compreendendo um condutor (1), uma camada interna (2) agindo como isolamento elétrico e uma  
20 camada externa (3) agindo como uma cobertura de proteção com propriedades retardantes de chama, consistindo da composição de acordo com a presente invenção.

O termo "baixa voltagem" é entendido geralmente para se referir a uma voltagem de menos que 2 kV, preferivelmente menos que 1 kV.

25 A camada interna (2) pode consistir de uma matriz de polímero reticulada ou não reticulada, sem halogênio com propriedades eletricamente isolantes a qual é conhecida na técnica, selecionadas, por exemplo, de: poliolefinas (homopolímeros ou copolímeros de diferentes olefinas), copolímeros de olefina/éster etilenicamente insaturado, poliésteres,

poliéteres, copolímeros de poliéter/poliéster, e suas misturas. Exemplos de tais polímeros são: polietileno (PE), em particular PE de baixa densidade linear (LLDPE), polipropileno (PP), copolímeros termoplásticos de propileno/etileno; borrachas de etileno/propileno (EPR) ou borrachas de etileno/propileno/dieno (EPDM); borrachas naturais; borrachas de butila; copolímeros de etileno/acetato de vinila (EVA); copolímeros de etileno-metilacrilato (EMA), copolímeros de etileno-etilacrilato (EEA), copolímeros de etileno/butilacrilato (EBA), copolímeros de etileno-alfa-olefina, e o semelhante. É também possível usar a mesma base de polímero para as camadas internas (2) assim como para a camada externa (3), isto é, a mistura conforme definida acima.

Alternativamente, um cabo de auto-extinção de acordo com a presente invenção pode compreender um condutor revestido diretamente com a composição retardante de chama descrita acima, sem interpor outras camadas isolantes. Nessa forma, o revestimento retardante de chama também age como isolante elétrico. Uma camada de polímero fina agindo como um anti-abrasivo pode então ser externamente adicionada, opcionalmente suplementada com um pigmento adequado para colorir o cabo para propósitos de identificação.

Os tipos a seguir de hidróxido de magnésio foram usados como cargas retardantes de chama:

TABELA 1

Nome	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	BET ( $\text{g}/\text{cm}^2$ )	BET/ $d_{50}$
MH1	2,26	11,25	4,97
MH2	2,56	11,86	4,63
Hydrofy® G-2,5	2,92	7,02	2,40
Hydrofy® G-1,5	4,38	5,42	1,24

MH1 e 2 são partículas de hidróxido de magnésio de acordo com a invenção obtidas esmagando e moendo um mineral brucita.

Hydrofy® G-2,5 e G-1,5 são pós de hidróxido de magnésio natural obtidos moendo brucita, comercializada por Nuova Sima Srl.

Os valores  $d_{50}$  e BET foram medidos como relatado acima.

## TESTES DE POROSIMETRIA DE MERCÚRIO

Para as presentes medições, um porosímetro de mercúrio Micromeritics® de série AutoPore IV 9500 foi empregado aplicando vários níveis de pressão a uma amostra imersa em mercúrio.

5 Porosimetria de mercúrio caracteriza uma porosidade do material aplicando vários níveis de pressão a uma amostra imersa em mercúrio. A pressão requerida para penetrar nos poros da amostra é inversamente proporcional ao tamanho dos poros. Dos dados de pressão versus penetração, o instrumento gera distribuições de volume e tamanho  
10 usando a equação de Washburn..

Todas as avaliações de porosimetria foram efetuadas sob as mesmas condições instrumentais. Os dados foram medidos para quatro amostras de hidróxido de magnésio natural tendo valores de  $d_{50}$  ( $\mu\text{m}$ ) como relatados na tabela 1.

15 As avaliações da porosimetria são fornecidas na tabela 2 a seguir, segundo os quais:

- o diâmetro médio do poro (Volume;  $V_{50}$ ) é o diâmetro médio do poro calculado a 50% do volume de penetração total.

20 - diâmetro médio do poro (Área;  $A_{50}$ ) é o diâmetro médio do poro a 50% da área do poro total.

- volume médio do poro ( $4V/A$ ) é calculado pela equação de Washburn conforme descrito acima.

TABELA 2

	Diâmetro médio do poro $V_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro médio do poro $A_{50}$	Diâmetro médio do poro $4V/A$ ( $\mu\text{m}$ )
MH1	0,36	0,14	0,24
MH2	0,32	0,09	0,19
Hydrofy G-2,5	0,76	0,29	0,45
Hydrofy G-1,5	0,71	0,28	0,42

## PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES RETARDANTES DE CHAMA

25 Composições cada compreendendo um hidróxido de magnésio natural da tabela 2 foram preparadas em um misturador Banbury fechado

(volume da câmara de mistura: 1200 cm<sup>3</sup>) com um volume preenchendo 90%. A mistura foi realizada em uma temperatura de 170°C por um tempo total de 5 minutos (velocidade do rotor: 55 revoluções/minuto). A viscosidade da mistura resultante foi determinada a 130°C de acordo com ASTM padrão D-1646.

As composições (em phr, isto é, partes em peso por 100 partes de matriz de polímero) são apresentadas na tabela 3.

TABELA 3

Ingredientes	Exemplo 1	Exemplo 2 (*)	Exemplo 3	Exemplo 4 (*)
MH1	140,0	----	160,0	---
Hydrofy® G 1,5	---	140,0	----	160,0
Clearflex® CLBO	10,0	10,0	10,0	10,0
Fusabond® MB226-D	10,0	10,0	10,0	10,0
Greenflex® FF55				
Elvax® 40	---	----	10,0	10,0
Anox® 20	0,8	0,8	0,8	0,8
Estearato de zinco	1,5	1,5	2,0	2,0
Quantidade total	242,3	242,3	262,8	262,8

(\*) Exemplos 2 e 4 são exemplos comparativos;

- Clearflex® CLBO (da empresa Polimeri Europa) é LLDPE (uma base de polímero que consiste de uma mistura de dois copolímeros de etileno-acetato de vinila com polietileno de baixa densidade linear).

- Fusabond® MB226-D (da empresa Du Pont) é anidrido maleico enxertado em LLDPE.

- Greenflex® FF55 (da empresa Polimeri Europa) é um copolímero de etileno de MFI = 0,75.

- Elvax® 40 L-03 é um copolímero de etileno-acetato de vinila a 40% da Du Pont.

- Anox® 20 (da empresa Great Lakes Chemical Corporation) é um antioxidante (tetraquismetileno-metano substituído).

### PROPRIEDADES MECÂNICAS

10 As composições retardantes de chama foram submetidas a testes de resistência a tensão mecânica de acordo com o padrão CEI 20-34, § 5,1 em espécies retiradas de placas de 1 mm de espessura obtidas por moldagem por compressão a 180°C e 200 bar após pré-aquecimento por 5 minutos na mesma temperatura.

15 Os mesmos testes de resistência mecânica foram realizados em espécies de cabo obtidas extrusando as misturas sobre um arame de cobre vermelho (seção de 1,5 mm<sup>2</sup>; diâmetro: 1,4 mm) em uma extrusora com um cilindro tendo 45 mm de diâmetro e com um comprimento igual a 25

diâmetros (espessura final da camada isolante: 1,0 mm).

### MEDICÃO DE ÍNDICE DE OXIGÊNIO (LOI)

O índice de oxigênio foi medido, de acordo com ASTM padrão D2863, em placas obtidas conforme descrito para os testes mecânicos, mas com uma espessura de 3 mm.

### MEDICÃO DE RESISTÊNCIA A CHAMA

As espécies de cabo preparadas conforme descrito acima foram submetidas ao teste de resistência a chama de acordo com padrão CEI 332-1, o qual consiste em submeter uma amostra de 60 cm de comprimento, colocada verticalmente, para ação direta de um chama de Bunsen aplicada por 1 minuto em uma inclinação de 45° com relação a amostra.

Os resultados dos testes de resistência mecânica e resistência a chama das composições 1 a 4 conforme descritos acima na tabela 3 são fornecidos na tabela 4.

15

TABELA 4

Tipo de teste		Requerido IEC 359 SHF1	Ex. 1	Ex. 2 (*)	Ex. 3	Ex. 4 (*)
Resistência a tensão (MPa)		9,0	14,3	15,0	12,9	12,0
Alongamento sob ruptura (%)		125	180	110	165	80
Modulo a 10% (MPa)			9,7	11,6	8,8	10,3
Modulo a 20% (MPa)			11,1	13,4	10,3	12,0
Modulo a 50% (MPa)			12,8	15,4	11,8	13,5
Forno a ar	T.S (MPa)		14,9	16,7	14,2	15,8
Duração de 168 horas	EB. (%)		140	90	120	70
	Modulo a 10% (MPa)		11,0	13,1	9,8	12,2
	Modulo a 20% (MPa)		12,9	15,3	11,6	14,6
Temperatura + 100°C	Modulo a 50% (MPa)		14,9	17,6	13,8	16,6
Espessura	% de variação orig. T.S	(+/-30)	4%	11%	10%	32%
Amostra	% de variação orig. E.B	(+/-30)	-22%	-18%	-27%	-13%
Teste de pressão em alta temp.	% de espessura residual	> 50	92,5	85	79,5	86
Propriedade retardante de chama			Sim	Sim	Sim	sim

(\*) Exemplos 2 e 4 são exemplos comparativos.

Os resultados fornecidos na tabela 4 claramente demonstram que hidróxido de magnésio natural dos exemplos 1 e 3 usados em combinação com misturas de polímero convencionais fornecem melhor resultados em termos de propriedades mecânicas e elásticas, em particular com relação ao alongamento sob ruptura com relação ao hidróxido de magnésio natural dos exemplos 2 e 4 (usados na mesma quantidade na mistura).

Como uma explicação para os resultados fornecidos na tabela 2, pode ser observado que, de acordo com os experimentos realizados pelo requerente o uso de hidróxido de magnésio natural como carga retardante de chama nas composições dos exemplos 1 e 3 levam a uma melhora perceptível nas propriedades mecânicas e elásticas do material com relação ao uso de hidróxido de magnésio como carga retardante de chama nas composições dos exemplos 2 e 4, como demonstrado pelos valores maiores do alongamento sob ruptura.

Enquanto as propriedades resistentes a chama dos exemplos 1 e 3 são similares àquelas dos exemplos 2 e 4, as propriedades mecânicas mostradas nos exemplos 1 e 3 são perceptivelmente superiores. Levando em consideração que a quantidade de hidróxido de magnésio natural em uma matriz polimérica é freqüentemente limitada por causa do risco de conferir as propriedades mecânicas da matriz, é aparente que o hidróxido de magnésio natural da invenção pode ser adicionado em uma matriz polimérica em quantidades maiores enquanto mantém propriedades mecânicas adequadas e, ao mesmo tempo, melhora a característica de auto-extinção do cabo.

Levando em consideração o acima a quantidade de hidróxido de magnésio natural usado nas composições 1 e 3 pode ser aumentada com relação a quantidade usada nas composições 2 e 4. Nessa situação as propriedades mecânicas mostradas pelas composições 1 e 3 irão alcançar aqueles valores mostrados pelas composições 2 e 4, mas as propriedades retardantes de chama das composições 1 e 3 irão ser melhores do que aquelas

das composições 2 e 4.

As misturas da invenção, e os cabos produzidas da mesma, têm excelentes propriedades retardantes de chama, as quais estão próximas daquelas misturas e cabos que usam hidróxido de magnésio sintético. Esse resultado é provavelmente obtido em virtude da escolha de um hidróxido de magnésio natural da presente invenção que permite uma melhor e mais homogênea dispersão do hidróxido de magnésio no polímero em massa.

Portanto, o hidróxido de magnésio natural da presente invenção permite produzir cabos com melhores propriedades mecânicas e elásticas com relação ao hidróxido de magnésio natural da técnica anterior mantendo as mesmas propriedades retardantes de chama. Alternativamente, o hidróxido de magnésio natural da presente invenção permite produzir cabos com as mesmas propriedades mecânicas e elásticas com relação ao hidróxido de magnésio natural da técnica anterior melhorando as propriedades retardantes de chama.

Ainda uma outra evidência da importância do diâmetro médio do poro (4V/A) do hidróxido de magnésio natural da invenção é fornecida pelos testes a seguir.

Os valores de alongamento sob ruptura (%) fornecidos pelas composições de acordo com os exemplos 3 e 4 foram avaliados e colocados em gráfico junto com os valores de alongamento sob ruptura (%) de uma composição segundo a qual a carga retardante de chama era composta por uma mistura de 40% de MH1 e 60% de Hydrofy G-1,5, e uma composição segundo a qual a carga retardante de chama era composta por uma mistura de 60% de MH1 e 40% de Hydrofy G-1,5.

Figura 2 mostra um gráfico segundo o qual o eixo x é percentagem de hidróxido de magnésio natural de acordo com a invenção em uma composição do cabo, e eixo y é o alongamento sob ruptura resultante (%). Aumentando a quantidade de hidróxido de magnésio natural tendo o

diâmetro médio do poro (4V/A) de acordo com a invenção, o alongamento sob ruptura do cabo linearmente aumentou.

#### ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

5 Amostras de MH1 e Hydrofy® G-1,5 foram submetidas a análise SEM de modo a observar a morfologia e a forma geométrica de suas partículas.

MH1 é caracterizada por partículas com forma geométrica substancialmente esférica, enquanto que partículas de Hydrofy® G-1,5 são em forma pontiaguda.

10 O desempenho mecânico melhorado obtido com as partículas de hidróxido de magnésio natural de acordo com a invenção pode ser explicado considerando a forma substancialmente esferoidal das partículas de hidróxido de magnésio natural de acordo com a invenção a qual não altera significativamente a natureza da matriz de polímero, enquanto que a estrutura  
15 em forma pontiaguda do pó de hidróxido de magnésio natural convencional gera igualmente várias fendas na matriz de polímero.

## REIVINDICAÇÕES

1. Cabo com propriedades de auto-extinção, caracterizado pelo fato de que compreende um condutor e um revestimento retardante de chama, em que dito revestimento retardante de chama compreende:

5 (a) uma matriz polimérica selecionada a partir do grupo que consiste em polímeros e copolímeros de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ( $\alpha$ -olefinas), resina de copolímero de etileno-acetato de vinila e resina de copolímero de etileno-acrilato de butila; e

10 (b) partículas de hidróxido de magnésio naturais tendo um tamanho de partícula médio ( $d_{50}$ ) de 0,5  $\mu\text{m}$  a 5,0  $\mu\text{m}$ , e um diâmetro médio do poro (4V/A) menor que ou igual a 0,35  $\mu\text{m}$ .

2. Cabo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o diâmetro médio do poro é menor que ou igual a 0,25  $\mu\text{m}$ .

15 3. Cabo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as partículas de hidróxido de magnésio têm uma área de superfície específica medida pelo método BET de 1 a 20  $\text{m}^2/\text{g}$ .

4. Cabo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que as partículas de hidróxido de magnésio têm uma área de superfície específica de 5 a 15  $\text{m}^2/\text{g}$ .

20 5. Cabo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as partículas de hidróxido de magnésio têm um tamanho de partícula médio ( $d_{50}$ ) de 1,5 a 3,5  $\mu\text{m}$ .

25 6. Cabo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as partículas de hidróxido de magnésio têm uma relação (BET/ $d_{50}$ ) igual a ou mais que 3,5.

7. Cabo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que as partículas de hidróxido de magnésio têm uma relação (BET/ $d_{50}$ ) de 4 a 6.

8. Cabo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo

fato de que as partículas de hidróxido de magnésio natural estão presentes em uma quantidade de 10 a 90% em peso baseado no total de a) e b).

5 9. Cabo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que as partículas de hidróxido de magnésio natural estão presentes em uma quantidade de 30 a 70% em peso baseado no total de a) e b).

10 10. Cabo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o revestimento compreende partículas de hidróxido de magnésio natural tendo um diâmetro médio do poro maior que 0,35  $\mu\text{m}$  a quantidade de partículas de hidróxido de magnésio natural (b) sendo maior que 50% da quantidade da carga retardante de chama.

11. Cabo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as partículas de hidróxido de magnésio natural têm suas superfícies tratadas.

15 12. Cabo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que as partículas de hidróxido de magnésio natural têm suas superfícies tratadas com pelo menos um composto selecionado do grupo que consiste de ácidos graxos insaturados ou saturados contendo de 8 a 24 átomos de carbono, e seus sais de metal; silanos e titanatos orgânicos.

20 13. Cabo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que as partículas de hidróxido de magnésio natural têm suas superfícies tratadas com pelo menos um composto selecionado do grupo que consiste de ácido oléico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido láurico, estearato de magnésio, estearato de zinco, oleato de magnésio, oleato de zinco, viniltriétoxisilano, viniltriacetilsilano, tetraisopropiltitanato, e  
25 tetra-n-butiltitanato.

14. Composição retardante de chama, caracterizada pelo fato de que compreende:

(a) uma matriz polimérica selecionada a partir do grupo que consiste em polímeros e copolímeros de olefinas  $\text{C}_2\text{-C}_8$  ( $\alpha$ -olefinas), resina de

copolímero de etileno-acetato de vinila e resina de copolímero de etileno-acrilato de butila; e

(b) partículas de hidróxido de magnésio naturais tendo um tamanho de partícula médio ( $d_{50}$ ) de 0,5  $\mu\text{m}$  a 5,0  $\mu\text{m}$ , e um diâmetro médio do poro (4V/A) menor que ou igual a 0,35  $\mu\text{m}$ .

5 15. Composição de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o diâmetro médio do poro (4V/A) é menor que ou igual a 0,25  $\mu\text{m}$ .

Figura 1

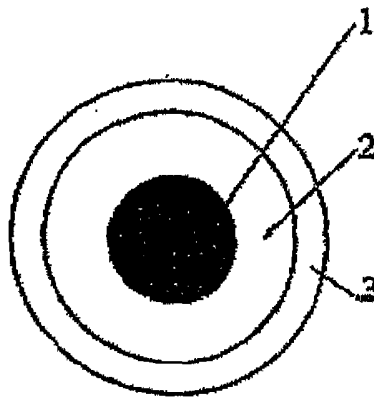


Figura 2

