

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 944 608**

51 Int. Cl.:

C08K 5/5415 (2006.01)

H01B 7/00 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

H01B 3/44 (2006.01)

C08G 77/04 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 3/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2017** **E 17206672 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2023** **EP 3499515**

54 Título: **Composición de poliolefina retardante de llama y resistente al fuego**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.06.2023

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)
Trabrennstrasse 6-8
1020 Vienna, AT

72 Inventor/es:

NILSSON, SUSANNE;
NILSSON, LINNEA y
SULTAN, BERNT-ÅKE

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 944 608 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

Composición de poliolefina retardante de llama y resistente al fuego

5 SECTOR TÉCNICO

La presente invención se refiere a una composición de poliolefina que presenta las propiedades de retardante de llama y resistente al fuego, y es adecuada como capa retardante de llama y/o resistente al fuego de un alambre o cable. La presente invención se refiere, además, a un alambre o cable que comprende una o más capas, en los que, como mínimo, una capa de los mismos se obtiene a partir de la composición de poliolefina de la presente invención. Finalmente, la presente invención se refiere, además, a la utilización de una composición de poliolefina de la presente invención como capa retardante de llama de un alambre o cable.

15 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Un cable o alambre de energía eléctrica habitual comprende, en general, uno o más conductores en un núcleo de cable, que está rodeado por una o varias capas o vainas de aislamiento de material polimérico. El núcleo es habitualmente de cobre o aluminio, pero también puede ser no metálico, rodeado por varias capas poliméricas diferentes, cumpliendo cada una de las cuales una función específica, por ejemplo, una capa de protección semiconductor, una capa de aislamiento, una capa de protección de cinta metálica y una camisa polimérica. Cada capa puede proporcionar más de una función. Por ejemplo, un alambre o cable de baja tensión a menudo está rodeado por una sola capa polimérica que actúa como capa aislante y como camisa exterior, mientras que los alambres y cables de media a extraalta tensión están rodeados a menudo, como mínimo, por capas de aislamiento y de camisa separadas. El núcleo de un cable de energía puede estar rodeado, por ejemplo, por una primera capa de protección semiconductor polimérica, una capa de aislamiento polimérica, una segunda capa de protección semiconductor polimérica, una protección de cinta metálica y una camisa polimérica.

Se ha utilizado una amplia variedad de materiales poliméricos como materiales de protección y aislamiento eléctrico para cables.

Dichos materiales poliméricos, además de tener propiedades dieléctricas adecuadas, también deben ser duraderos y deben conservar de manera sustancial sus propiedades iniciales para un rendimiento eficaz y seguro durante muchos años de servicio.

Dichos materiales también tienen que cumplir estrictos requisitos de seguridad, tal como se establece en las normas internacionales. En particular, un solo cable o haz de cables no debe arder por sí solo ni transmitir fuego; los gases de combustión de un cable deben ser lo más inofensivos posibles para las personas, el humo y los gases de combustión formados no deben obstruir las vías de escape ni ser corrosivos.

Después la invención del polietileno (PE) en 1936, el valor de sus excelentes propiedades eléctricas se reconoció rápidamente y se convirtió en el foco principal de su rápido desarrollo.

Casi desde el principio se adoptó como aislamiento en cables de comunicación. Con la invención de la técnica de reticulación con peróxido en la década de 1950, el PE también se convirtió en el material preferente para el aislamiento de cables de media y alta tensión. Con el desarrollo posterior de las tecnologías de injerto de silano y la llegada de los copolímeros de etileno y vinil silano, también se desarrollaron técnicas competitivas para cables de baja tensión. Como resultado, los cables con aislamiento de polietileno reticulado (XLPE) y las camisas de PE se han convertido de manera gradual en el material elegido para las redes de distribución de energía.

Aunque el cableado de infraestructuras se basa de manera predominante en poliolefina, por ejemplo, PE, los cables para edificios y equipos, que constituyen el mayor porcentaje de todo el alambrado y cableado, normalmente se basaban en cloruro de polivinilo (PVC). Debido al hecho de que estos sistemas se instalan dentro de edificios y, por lo tanto, cerca del consumidor, la capacidad de retardar la llama es un aspecto importante.

La minimización o eliminación de materiales que potencialmente provocan incendios o contribuyen a su propagación es una necesidad fundamental para garantizar la seguridad de las personas y la protección de los bienes. Los alambres y cables eléctricos son esenciales para el funcionamiento de prácticamente todos los aspectos de la vida moderna, en el hogar, el transporte, las comunicaciones y el lugar de trabajo y, por lo tanto, su composición es de vital importancia para controlar los riesgos de incendio. Lo mismo vale para alambres y cables no eléctricos, por ejemplo, ópticos, en el sector de las comunicaciones.

Los problemas de los retardantes de llama (FR, *flame retardant*) son complejos. Aunque el PVC tiene un poder calorífico relativamente bajo y, por lo tanto, un bajo potencial de combustión, cuando se expone al fuego genera humo denso, gases tóxicos y productos de combustión corrosivos (ácido clorhídrico), que pueden inhibir la evacuación, dañar equipos e incluso estructuras de edificios. Por otro lado, los compuestos de poliolefina tienen un poder calorífico inherentemente más elevado y tienen dificultades para igualar las propiedades del PVC con respecto

a la capacidad de combustión; sin embargo, en todos los demás aspectos, los productos de poliolefina tienen propiedades de combustión superiores a las del PVC con respecto al humo, la corrosividad y la toxicidad.

5 A efectos de permitir que los fabricantes de cables aprovechen las ventajas más amplias que ofrecían las poliolefinas, los desarrollos en la década de 1980 para reducir su inflamabilidad dieron como resultado compuestos muy cargados con aditivos retardantes de llama, tales como el hidróxido de aluminio y el hidróxido de magnesio, que se descomponen de manera endotérmica a temperaturas entre 200 y 600 °C, liberando así gases inertes. Estos aditivos retardantes de llama en las poliolefinas tienen el efecto de ralentizar la velocidad de combustión, así como de reducir su poder calorífico.

10 El inconveniente de utilizar grandes cantidades de dichos aditivos retardantes de llama es el deterioro de la capacidad de procesamiento y las propiedades mecánicas de la composición polimérica. La temperatura de extrusión baja y la fusión altamente viscosa de estos compuestos dan como resultado una reducción significativa en la velocidad de fabricación del cable en comparación con el PVC o el PE comunes. Estos inconvenientes hacen impracticable esta tecnología como alternativa al PVC para cables estándar. En cambio, esta tecnología se utiliza por tanto para cables especiales destinados a instalaciones críticas, tales como edificios públicos, metros, barcos y centrales nucleares. Sin embargo, son costosos y su procesamiento requiere una inversión en equipos de extrusión con tornillos de baja compresión y crucetas optimizadas.

15 La técnica habitual para fabricar compuestos de poliolefina retardantes de llama para aplicaciones de alambres y cables es mediante cargas elevadas (50-65 % en peso) de hidróxido de aluminio. Dos cargas retardantes de llama alternativas son la calcita (CaCO_3) y el hidróxido de magnesio (Mg(OH)_2).

20 El hidróxido de aluminio comienza a descomponerse a los 200 °C. Esto limita la temperatura de extrusión a aproximadamente 160 °C, que está por debajo del nivel óptimo para un material de viscosidad elevada. Los retardantes de llama alternativos no presentan esta limitación. Por consiguiente, se han desarrollado compuestos retardantes de llama que tienen una viscosidad en estado fundido similar al PE sin carga. En consecuencia, se pueden procesar en extrusoras estándar de PVC y PE, sin mayores modificaciones, con una velocidad de extrusión similar a la del PE sin carga y el PVC.

25 La Patente US 5 034 056 da a conocer protectores contra incendios que contienen cargas relativamente elevadas de hidróxido de aluminio y borato de calcio natural y/o casi natural, su fabricación y utilización, y productos semiacabados y piezas acabadas que los contienen.

30 La Patente CN 1 752 130 da a conocer materiales retardantes de llama basados en copolímeros de etileno-acetato de vinilo que contienen cargas relativamente elevadas de nanohidróxido de aluminio (tamaño de partícula de 80 a 150 nm) y arcilla, y, de manera opcional, hasta el 3 % de borato de zinc.

35 La Patente WO 2004/113439 da a conocer compuestos de poliolefina retardantes de llama y su utilización en revestimientos de superficies, en los que los compuestos de poliolefina retardantes de llama contienen tanto nanoarcilla como agentes retardantes de llama inorgánicos, entre los que se encuentran hidróxidos metálicos y sales de borato, estas últimas en una cantidad del 2 al 5 % en peso.

40 La Patente EP 393 959 da a conocer una composición de polímero retardante de llama que está sustancialmente libre de compuestos de halógeno y de sales organometálicas que comprende un copolímero de etileno con uno o más comonómeros seleccionados entre el grupo que consiste en acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, ácido acrílico, ácido metacrílico y acetato de vinilo, que comprende, además, un fluido o goma de silicona y una carga inorgánica, de manera preferente, carbonato de calcio.

45 Durante la combustión, esta tecnología permite la formación de una capa carbonizada estable física y térmicamente que protege al polímero de seguir quemándose. Este efecto se logra con una cantidad relativamente pequeña de calcita combinada con el copolímero de etileno que contiene oxígeno y una fracción menor de elastómero de silicona. Los productos de descomposición del copolímero llegan a ebullición y generan una estructura celular. La parte de descomposición polar del copolímero se encuentra en una etapa temprana del proceso de combustión, reaccionando con la calcita y uniéndose al residuo carbonizado. Al mismo tiempo se forman agua y dióxido de carbono que diluyen los gases combustibles. El residuo carbonizado es estable debido a la descomposición de la goma de silicona que forma una capa similar al vidrio. Las propiedades y la estructura de costes de esta tecnología la hacen la más interesante para reemplazar el PVC en los cables de construcción estándar.

50 Sin embargo, todavía existe la necesidad de mejorar aún más las composiciones retardantes de llama para aplicaciones con alambres y cables a base de poliolefinas, por ejemplo, PE. Intentando mejorar estas composiciones, el experto se enfrenta a un conflicto de objetivos.

55 Tal como ya se ha indicado anteriormente, para conseguir propiedades de retardante de llama elevadas de materiales sin halógenos (es decir, sin PVC) es necesario añadir cantidades elevadas de cargas retardantes de llama, tales como el hidróxido de aluminio. Por lo tanto, es difícil cumplir con las propiedades mecánicas y eléctricas

deseadas, así como con un rendimiento aceptable del procesamiento. Además, los tipos de retardantes de llama conocidos presentan propiedades de retardante de llama de bajo rendimiento y solo cumplen con la categoría E (ensayo de combustión de un solo alambre) en el reglamento de productos de construcción (CPR, *construction product regulation*) para cables. A efectos de cumplir con las clases CPR más altas (D a B2), es esencial generar un residuo carbonizado fuerte que no se desprenda durante el ensayo de fuego del cable en manojo utilizado para estas clasificaciones. El residuo carbonizado fuerte también es esencial para cables resistentes al fuego, es decir, cables que estarán en funcionamiento también después de un incendio. Después de que dichos cables se hayan estado sometidos al fuego, el residuo carbonizado actuará de hecho como un aislante.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es superar los inconvenientes del estado de la técnica y dar a conocer una composición retardante de llama a base de poliolefina con propiedades de retardante de llama mejoradas, manteniendo o incluso mejorando a la vez las propiedades mecánicas y eléctricas deseadas, así como el rendimiento del procesamiento. Es, además, deseable proporcionar propiedades de resistente al fuego.

15 CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

La presente invención se basa en el descubrimiento de que el objetivo se puede resolver mediante la disposición de una composición de poliolefina que comprende, como mínimo, un hidróxido metálico en combinación con determinados aditivos a determinados intervalos de concentración.

La composición de poliolefina, según la presente invención, presenta la ventaja de que esencialmente no tiene emisión de gases nocivos y combina propiedades excelentes de retardante de llama con muy buenas propiedades mecánicas y de capacidad de procesamiento.

En particular, las composiciones de la presente invención presentan un rendimiento de retardante de llama sobresaliente y proporcionan un residuo carbonizado muy fuerte que también podría permitir su utilización para aplicaciones extrudibles resistentes a la llama.

La composición de poliolefina, según la presente invención, comprende, por tanto:

(A) un homopolímero o copolímero de poliolefina,

(B) un hidróxido metálico en una cantidad del 30 al 60 % en peso en base al peso de la composición de poliolefina,

(C) un borato en una cantidad del 5 al 25 % en peso en base al peso de la composición de poliolefina, en el que el borato comprende borato de calcio, y

(D) un fluido o goma de silicona en una cantidad del 0,1 al 20 % en peso en base al peso de la composición de poliolefina.

El término "homopolímero o copolímero de poliolefina", tal como se utiliza en el presente documento, indica homopolímeros o copolímeros de etileno y, de manera alternativa, homopolímeros o copolímeros de propileno. También son posibles mezclas de los mismos. Son preferentes los polímeros.

El término "copolímero", tal como se utiliza en el presente documento, cubre polímeros obtenidos a partir de la copolimerización, como mínimo, de dos, es decir, dos, tres o más monómeros diferentes, es decir, el término "copolímero", tal como se utiliza en el presente documento, incluye los denominados terpolímeros obtenidos a partir de la copolimerización, como mínimo, de tres monómeros diferentes.

El contenido del homopolímero o copolímero de poliolefina en la composición de poliolefina de la presente invención puede ser del 15 al 60 % en peso, de manera preferente, del 20 al 50 % en peso, de manera más preferente, del 20 al 40 % en peso.

Tal como ya se ha indicado anteriormente, el homopolímero o copolímero de poliolefina (A) puede ser un homopolímero o copolímero de etileno o un homopolímero o copolímero de propileno. Los copolímeros de etileno adecuados son productos de copolimerización termoplásticos o elastoméricos de etileno con una o más alfa-olefinas C₃ - C₁₂, de manera preferente, con propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. De manera preferente, estos copolímeros de etileno tienen una densidad de 860 a 930 kg/m³.

Los copolímeros de propileno adecuados son productos de copolimerización de propileno con etileno y/o una o más alfa-olefinas C₄ - C₁₂, de manera preferente, con etileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Son preferentes copolímeros de bloques con etileno y copolímeros heterofásicos de propileno, de manera más preferente, con etileno como comonomero (en la fase matriz y/o en la fase dispersa).

El homopolímero o copolímero de poliolefina (A) puede ser un copolímero de etileno que comprende unidades de

monómero de etileno y unidades de comonómero que comprenden un grupo polar.

5 De manera preferente, las unidades de comonómero que comprenden un grupo polar se seleccionan del grupo que consiste en ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido fumárico, acrilatos, metacrilatos, ésteres de vinilo, tales como ésteres de carboxilato de vinilo, tales como acetato de vinilo y pivalato de vinilo, derivados del ácido acrílico o del ácido metacrílico, tales como (met)acrilonitrilo y amida (met)acrílica, éteres de vinilo, tales como metil vinil éter y fenil vinil éter, y mezclas de los mismos.

10 El término “(met)acrilo” pretende abarcar en el presente documento tanto acrílico como metacrílico.

Los (met)acrilatos adecuados son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo y (met)acrilato de hidroxietilo.

15 Entre estas unidades de comonómero, son preferentes, en particular, ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo, y (met)acrilatos de alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como (met)acrilato de metilo.

20 Las unidades de comonómero especialmente preferentes son acrilato de butilo, acrilato de etilo y acrilato de metilo. Se pueden utilizar combinados dos o más de dichos compuestos olefinicamente insaturados.

25 El contenido de las unidades de comonómero que comprenden un grupo polar es del 2 al 35 % en peso, de manera preferente, del 5 al 30 % en peso, de manera más preferente, del 15 al 25 % en peso en base al peso del copolímero de etileno.

Además, el copolímero de etileno puede comprender unidades de comonómero que comprenden un grupo silano reticulable, en el que las unidades de comonómero que comprenden un grupo polar son diferentes de las unidades de comonómero que comprenden un grupo silano reticulable.

30 El contenido de las unidades de comonómero que comprenden un grupo silano reticulable puede ser del 0,2 al 4 % en peso en base al peso del copolímero de etileno.

35 Tal como ya se ha indicado anteriormente, la composición de poliolefina, según la presente invención, comprende un hidróxido metálico (B) en una cantidad del 30 al 60 % en peso, de manera preferente, del 30 al 50 % en peso, en base al peso de la composición de poliolefina.

40 De manera preferente, el hidróxido metálico se selecciona del grupo que consiste en un hidróxido de un metal alcalino, un hidróxido de un metal alcalinotérreo, un hidróxido de un metal de los grupos 3 a 12 de la tabla periódica de elementos, un hidróxido de aluminio y mezclas de los mismos. Son particularmente preferentes el hidróxido de magnesio, el hidróxido de aluminio, el hidróxido de zinc y mezclas de los mismos.

En particular, el hidróxido metálico puede comprender hidróxido de magnesio, que puede estar precipitado o molido.

45 Según la presente invención, por el término “hidróxido de magnesio molido” se entiende el hidróxido de magnesio obtenido mediante la molienda de minerales a base de hidróxido de magnesio, tales como la brucita. La brucita se encuentra en su forma pura o, más a menudo, combinada con otros minerales, tales como la calcita, la aragonita, el talco o la magnesita, a menudo en forma estratificada entre depósitos de silicatos, por ejemplo, en asbesto de tipo serpentina, en clorita o en esquistos. El mineral que contiene hidróxido de magnesio se puede moler según la siguiente técnica. De manera ventajosa, el mineral obtenido de la mina primero se tritura, a continuación, se muele, de manera preferente, de forma repetitiva, siendo cada etapa de trituración/molienda seguida de una etapa de tamizado.

50 La molienda se puede realizar en condiciones húmedas o secas, por ejemplo, mediante molienda de bolas, de manera opcional, en presencia de coadyuvantes de molienda, por ejemplo, poliglicoles.

55 Un parámetro importante utilizado habitualmente para definir el tamaño de partícula de un relleno de partículas es el denominado “D₅₀”. El D₅₀ se define como el diámetro (en µm) de las partículas, en el que el 50 % en volumen de las partículas tienen un diámetro superior a esa cifra y el 50 % en volumen de las partículas tienen un diámetro inferior a esa cifra.

60 Según la presente invención, la distribución de tamaño de partícula D₅₀ del hidróxido de magnesio molido puede ser de 1,5 a 5 µm, de manera preferente, de 2,5 a 3,5 µm. La distribución de tamaño de partícula D₅₀ se mide mediante difracción láser, tal como se describe en detalle a continuación.

65 El experto en la materia sabe cómo determinar la mediana de tamaño de partícula en este intervalo de tamaños. Los procedimientos adecuados son la difracción láser (norma ISO13320), la dispersión de luz dinámica (norma

ISO22412) o el análisis por tamiz (norma ASTM D1921-06).

El hidróxido de magnesio molido de la presente invención puede contener impurezas derivadas de sales, óxidos y/o hidróxidos de otros metales, por ejemplo, Fe, Mn, Ca, Si y V. La cantidad y naturaleza de las impurezas puede variar dependiendo de la fuente del mineral de partida. El grado de pureza se encuentra, en general, entre el 80 y el 98 % en peso. El hidróxido de magnesio molido, según la presente invención, se puede utilizar como tal o en forma de partículas cuya superficie haya sido tratada, como mínimo, con un ácido graso saturado o insaturado que contiene de 8 a 24 átomos de carbono o una sal metálica del mismo, tal como, por ejemplo: ácido oleico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido láurico; y estearato u oleato de magnesio o zinc.

Según la presente invención, el área superficial específica BET del hidróxido metálico (B), medida mediante un procedimiento BET descrito a continuación, puede ser de 1 a 20 m²/g, de manera preferente, de 5 a 15 m²/g.

La composición de poliolefina, según la presente invención, comprende, además, un borato (C) en una cantidad del 5 al 25 % en peso, de manera preferente, del 6 al 20 % en peso, de manera más preferente, del 8 al 15 % en peso en base al peso de la composición de poliolefina.

El borato comprende borato de calcio, de manera preferente, consiste en borato de calcio.

La proporción en peso entre el hidróxido metálico (B) y el borato (C) puede estar entre 1,2 y 10, de manera preferente, entre 2,0 y 8,0, de manera más preferente, entre 3,0 y 7,0.

La composición de poliolefina, según la presente invención, comprende un fluido o goma de silicona (D) en una cantidad del 0,1 al 20 % en peso en base al peso de la composición de poliolefina.

El fluido o goma de silicona (D) se puede seleccionar entre el grupo que consiste en un polisiloxano, de manera preferente, un polidimetilsiloxano, un siloxano que contiene grupos funcionales alcoxi y alquilo y mezclas de los mismos.

Entre los fluidos y gomas de silicona adecuados se incluyen, por ejemplo, polímeros de organopolisiloxano que comprenden unidades siloxi combinadas químicamente. De manera preferente, las unidades siloxi se seleccionan entre el grupo que consiste en unidades R₃SiO_{0,5}, R₂SiO, R¹SiO_{1,5}, R¹R₂SiO_{0,5}, RR¹SiO, R¹₂SiO, RSiO_{1,5} y SiO₂ y mezclas de los mismos, en las que cada R representa, de manera independiente, un sustituyente hidrocarburo monovalente saturado o insaturado, y cada R¹ representa un sustituyente, tal como R, o un sustituyente seleccionado entre el grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, grupos hidroxilo, alcoxi, arilo, vinilo o alilo.

De manera preferente, el organopolisiloxano tiene una viscosidad de aproximadamente 600 a 300·10⁶ centipoises a 25 °C. Un ejemplo de un organopolisiloxano que se ha descubierto que es adecuado es un polidimetilsiloxano que tiene una viscosidad de aproximadamente 20·10⁶ centipoises a 25 °C. El fluido o goma de silicona puede contener hasta el 50 % en peso de cargas de sílice ahumada del tipo utilizado habitualmente para endurecer los cauchos de silicona.

La cantidad de fluido o goma de silicona incluida en la composición, según la presente invención, puede ser del 0,1 % al 10 % en peso, de manera más preferente, del 0,1 % al 8 % en peso, de la manera más preferente, del 0,5 % al 8 % en peso en base al peso de la composición de poliolefina.

De manera preferente, el MFR₂₁ (carga de 21,6 kg, 190 °C) de la composición de poliolefina, según la presente invención, es, como mínimo, de 1 g/10 min, de manera más preferente, como mínimo, de 10 g/10 min. El MFR₂₁ de la composición de poliolefina, según la presente invención, puede estar por debajo de 100 g/10 min.

El índice de oxígeno limitante (LOI, *limiting oxygen index*) de la composición de poliolefina, según la presente invención, puede estar entre el 30 % y el 80 %, de manera preferente, entre el 35 % y el 70 %, de manera más preferente, entre el 40 % y el 60 %.

La composición de poliolefina, según la presente invención, se puede preparar mezclando el homopolímero o copolímero de poliolefina (A), el hidróxido metálico (B), el borato (C) y el fluido o goma de silicona (D), utilizando cualquier medio adecuado, tal como un aparato de mezcla o combinación convencional, por ejemplo, un mezclador Banbury, un molino de caucho de 2 rodillos o una extrusora de doble husillo. En general, la composición de poliolefina se prepara mezclando los componentes mencionados anteriormente a una temperatura que es suficientemente elevada para ablandar y plastificar el polímero, habitualmente una temperatura en el intervalo de 120 a 300 °C.

La composición de poliolefina, según la presente invención, puede comprender, además, ingredientes adicionales, tales como, por ejemplo, antioxidantes y pequeñas cantidades de otros aditivos poliméricos convencionales, tales como estabilizadores, por ejemplo, retardantes sin agua, retardantes de la combustión, lubricantes, agentes colorantes y agentes espumantes. La cantidad total de aditivos puede ser del 0,3 al 10 % en peso, de manera

preferente, del 1 al 7 % en peso, de manera más preferente, del 1 al 5 % en peso.

5 De manera preferente, un antioxidante comprende un grupo fenol impedido estéricamente o grupos con azufre alifáticos. Dichos compuestos se dan a conocer en la Patente EP 1 254 923 como antioxidantes particularmente adecuados para la estabilización de poliolefinas que contienen grupos silano hidrolizables. Otros antioxidantes preferentes se dan a conocer en la Patente WO 2005/003199. De manera preferente, el antioxidante está presente en la composición en una cantidad del 0,01 al 3 % en peso, de manera más preferente, del 0,05 al 2 % en peso y, de la manera más preferente, del 0,08 al 1,5 % en peso.

10 En caso de que la composición de poliolefina de la presente invención esté reticulada, puede comprender un retardante de la combustión. El retardante de la combustión puede ser un retardante de la combustión que contiene silano, tal como se da a conocer en la Patente EP 449 939. Si corresponde, el retardante de la combustión puede estar presente en la composición en una cantidad del 0,3 % en peso al 5 % en peso.

15 Una utilización particularmente importante de la composición de poliolefina de la presente invención es para la fabricación de alambres y cables. Los cables pueden ser cables de comunicación o, de manera más preferente, cables eléctricos o de alimentación. Las composiciones se pueden extruir alrededor de un alambre o cable para formar una capa aislante o de revestimiento o se pueden utilizar como compuestos selladores.

20 Por lo tanto, la presente invención se refiere, en un segundo aspecto, a un alambre o cable que comprende una o más capas, en los que, como mínimo, una capa de los mismos se obtiene a partir de una composición de poliolefina de la presente invención, tal como se ha descrito anteriormente en detalle.

25 Dicha como mínimo una capa obtenida a partir de una composición de poliolefina de la presente invención puede estar reticulada.

En un tercer aspecto, la presente invención también se refiere a la utilización de una composición de poliolefina de la presente invención, tal como se ha descrito anteriormente en detalle, como capa retardante de llama de un alambre o cable.

30 La utilización de la composición de poliolefina de la presente invención como capa retardante de llama puede comprender la reticulación de la misma.

35 Normalmente, el cable se fabrica mediante coextrusión de las diferentes capas sobre el núcleo conductor. A continuación, se realiza, de manera opcional, la reticulación, de manera preferente, mediante curado con humedad en caso de que el homopolímero o copolímero de poliolefina (A) comprenda unidades de comonomero que comprenden un grupo silano reticulable, en el que los grupos silano se hidrolizan bajo la influencia de agua o vapor. El curado con humedad se realiza, de manera preferente, en una sauna o baño de agua a temperaturas de 70 a 100 °C o en condiciones ambientales.

40 Las composiciones se pueden extruir alrededor de un alambre o cable para formar una capa aislante o de revestimiento o se pueden utilizar como compuestos selladores. A continuación, las composiciones poliméricas, de manera opcional, se reticulan.

45 Una capa de aislamiento de un cable de alimentación de baja tensión puede tener un grosor de 0,4 mm a 3,0 mm, de manera preferente, por debajo de 2,0 mm, dependiendo de la aplicación. De manera preferente, el aislamiento reviste directamente el conductor eléctrico.

50 A continuación, la presente invención se ilustra adicionalmente por medio de ejemplos no limitativos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

1. Procedimientos

55 a) Índice de fluidez

60 El índice de fluidez (MFR, *melt flow rate*) se mide según la norma ISO 1133 (Davenport R-1293 de Daventest Ltd). Los valores de MFR se midieron con dos cargas diferentes de 2,16 kg (MFR_{2,16}) y 21,6 kg (MFR₂₁). Los valores de MFR se midieron a 150 °C para formulaciones que contenían ATH. Para todos los polímeros y todos los demás compuestos se utilizó la temperatura de 190 °C.

b) Contenido de comonomero

65 Se utilizó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomero de la composición de polímero o polímero, tal como se indica anterior o posteriormente en el contexto.

Los espectros de RMN de 1H cuantitativos se registraron en estado de solución utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funcionaba a 400,15 MHz. Todos los espectros se registraron utilizando un cabezal de sonda estándar de banda ancha inversa de 5 mm a 100 °C utilizando gas nitrógeno para todos los sistemas neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano-d2 (TCE-d2) utilizando ditérc-butilhidroxitolueno (BHT) (CAS 128-37-0) como estabilizador. Se utilizó excitación estándar de un solo pulso utilizando un pulso de 30 grados, un retraso de relajación de 3 segundos y sin rotación de la muestra. Se adquirieron un total de 16 transitorios por espectro utilizando 2 rastreos ficticios. Se recopilaron un total de 32.000 puntos de datos por FID con un tiempo de permanencia de 60 μs, que correspondía a una ventana espectral de aproximadamente 20 ppm. A continuación, la FID se llenó de cero a 64.000 puntos de datos y se aplicó una función de ventana exponencial con una ampliación de línea de 0,3 Hz. Esta configuración se eligió principalmente por la capacidad de resolver las señales cuantitativas resultantes de la copolimerización de metilacrilato y viniltrimetilsiloxano cuando están presentes en el mismo polímero.

Los espectros de RMN de 1H cuantitativos se procesaron, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas utilizando programas de automatización de análisis espectral personalizados. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron de manera interna a la señal del disolvente protonado residual a 5,95 ppm.

Se observaron señales características resultantes de la incorporación de acetato de vinilo (VA), acrilato de metilo (MA), acrilato de butilo (BA) y viniltrimetilsiloxano (VTMS) en varias secuencias de comonomeros (J. Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201). El contenido de todos los comonomeros se calculó con respecto a todos los demás monómeros presentes en el polímero.

La incorporación de acetato de vinilo (VA) se cuantificó utilizando la integral de la señal a 4,84 ppm asignada a los sitios *VA, teniendo en cuenta el número de núcleos descritos por comonomero y corrigiendo la superposición de los protones OH de BHT cuando están presentes:

$$VA = (I_{VA} - (I_{ArBHT})/2)/1$$

La incorporación de acrilato de metilo (MA) se cuantificó utilizando la integral de la señal a 3,65 ppm asignada a los sitios 1MA, teniendo en cuenta el número de núcleos descritos por comonomero:

$$MA = I_{1MA}/3$$

La incorporación de acrilato de butilo (BA) se cuantificó utilizando la integral de la señal a 4,08 ppm asignada a los sitios 4BA, teniendo en cuenta el número de núcleos descritos por comonomero:

$$BA = I_{4BA}/2$$

La incorporación de viniltrimetilsiloxano se cuantificó utilizando la integral de la señal a 3,56 ppm asignada a los sitios 1VTMS, teniendo en cuenta el número de núcleos descritos por comonomero:

$$VTMS = I_{1VTMS}/9$$

Se observaron señales características resultantes de la utilización adicional de BHT como estabilizador. El contenido de BHT se cuantificó utilizando la integral de la señal a 6,93 ppm asignada a los sitios ArBHT, teniendo en cuenta el número de núcleos descritos por molécula:

$$BHT = I_{ArBHT}/2$$

El contenido de comonomero de etileno se cuantificó utilizando la integral de la señal alifática global (global) entre 0,00 y 3,00 ppm. Esta integral puede incluir los sitios 1VA (3) y αVA (2) de la incorporación aislada de acetato de vinilo, los sitios *MA y αMA de la incorporación aislada de acrilato de metilo, los sitios 1BA (3), 2BA (2), 3BA (2), *BA (1) y αBA (2) de la incorporación aislada de acrilato de butilo, los sitios *VTMS y αVTMS de la incorporación aislada de vinilsilano y los sitios alifáticos de BHT, así como los sitios de las secuencias de polietileno. El contenido total de comonomero de etileno se calculó en base a la integral global y compensando las secuencias de comonomero observadas y BHT:

$$E = (1/4) * [I_{global} - 5*VA - 3*MA - 10*BA - 3*VTMS - 21*BHT]$$

Cabe señalar que la mitad de las señales α en la señal global representan etileno y no comonomero y que se introduce un error insignificante debido a la incapacidad para compensar los dos extremos de cadena saturados (S) sin sitios de ramificación asociados.

Las fracciones molares totales de un monómero determinado (M) en el polímero se calcularon como:

65

$$fM = M/(E + VA + MA + BA + VTMS)$$

La incorporación total de comonomero de un monómero determinado (M) en porcentaje molar se calculó a partir de las fracciones molares de la manera estándar:

$$M [\%molar] = 100 * fM$$

La incorporación total de comonomero de un monómero determinado (M) en porcentaje en peso se calculó a partir de las fracciones molares y el peso molecular del monómero (MW) de la manera estándar:

$$M [\% \text{ en peso}] = 100 * (fM * MW) / ((fVA * 86,09) + (fMA * 86,09) + (fBA * 128,17) + (fVTMS * 148,23) + ((1 - fVA - fMA - fBA - fVTMS) * 28,05))$$

Si se observan señales características de otras especies químicas específicas, la lógica de cuantificación y/o compensación puede extenderse de una manera similar a la utilizada para las especies químicas descritas específicamente, por ejemplo, identificación de señales características, cuantificación mediante integración de una señal o señales específicas, escalado para el número de núcleos descritos y compensación en la integral global y cálculos relacionados. Aunque este proceso es específico para la especie química específica en cuestión, el enfoque se basa en los principios básicos de la espectroscopia de RMN cuantitativa de polímeros y, por lo tanto, puede ser implementado por una persona experta en la materia, según sea necesario.

c) Mediana de la distribución de tamaño de partícula D₅₀

La mediana de tamaño de partícula de hidróxido metálico se puede medir mediante difracción láser (norma ISO13320), dispersión de luz dinámica (norma ISO22412) o análisis por tamiz (norma ASTM D1921-06). En los aditivos utilizados en los ejemplos, la determinación de la mediana de tamaño de partícula D₅₀ se midió mediante difracción láser según la norma ISO13320.

d) Área superficial BET

El área superficial externa e interna específica general se determina midiendo la cantidad de gas adsorbido físicamente según el procedimiento de Brunauer, Emmett y Teller (BET), realizado según la norma DIN ISO 9277.

e) Moldeo por compresión

Se prepararon placas para calorímetro de cono, LOI, ensayo de tracción y procedimiento de resistencia del residuo carbonizado con moldeo por compresión (Collin R 1358, edición: 2/060510) según la norma ISO 29. Las dimensiones de las diversas placas dependían del procedimiento de ensayo y pueden observarse en la tabla 1.

Tabla 1. Placas de ensayo

Procedimiento de ensayo	Área superficial (mm)	Grosor (mm)
Calorímetro de cono	100 x 100	3
LOI	140 x 150	3
Resistencia a la tracción	90 x 90	2
Procedimiento de resistencia del residuo carbonizado	50 x 50	3

La cantidad de material utilizado para cada placa se calculó utilizando la densidad. El material se colocó entre dos láminas de película Mylar y se colocó en un marco. Las placas se prensaron a 150 °C durante 20 minutos y a una presión de 114 bar.

f) Calorímetro de cono

El procedimiento del calorímetro de cono (calorímetro de cono dual de Fire Testing Technology, FTT) se llevó a cabo siguiendo la norma ISO 5660. Las placas preparadas, tal como se ha descrito anteriormente, se colocaron en una habitación aclimatada con una humedad relativa del 50 ± 5 % y una temperatura de 23 °C, como mínimo, durante 24 horas antes del ensayo. Antes de inicializar los ensayos, se calibraron el sistema de humos, los analizadores de gases, el valor del factor c, el flujo de calor y la escala mediante el software ConeCalc 5. Se revisaron y cambiaron, si era necesario, el auxiliar de secado y el filtro Balston. Se pesaron las placas de muestra y se determinaron las dimensiones exactas antes de envolver la base y los lados en papel de aluminio de 0,3 mm de grosor y de colocarlo en un portamuestras lleno con una manta de fibra y un marco en la parte superior. La muestra se colocó en posición horizontal sobre una celda de carga a 60 mm del calefactor radiante de cono con un flujo de calor de 35 kW/m² y un caudal volumétrico 24 l/min. Se colocó una fuente de ignición por chispa eléctrica sobre la muestra y se registraron el

tiempo de inicio, el tiempo hasta la ignición y el final del ensayo presionando un botón en ConeCalc 5 a medida que se observaban. El ensayo se realizó dos veces en cada formulación y después de completar cada ensayo, se obtuvo el residuo carbonizado formado. Este procedimiento se utilizó para obtener los valores de tiempo hasta la ignición (s), tiempo hasta la extinción (s), PHRR (kW/m^2), liberación de calor total (MJ/m^2) y humo total (m^2) en las tablas a continuación.

g) Índice de oxígeno limitante (LOI)

El LOI (Stanton Redcroft de Rheometric Scientific) se realizó siguiendo las normas ASTM D 2863-87 e ISO 4589. Las placas preparadas, tal como se ha descrito anteriormente, se colocaron en una habitación aclimatada con una humedad relativa del $50 \pm 5\%$ y una temperatura de $23\text{ }^\circ\text{C}$, como mínimo, durante 24 horas antes del ensayo. Se extrajeron de una placa mediante un punzón diez varillas de muestra que tenían una longitud de 135 mm, una anchura de 6,5 mm y un grosor de 3 mm. Se colocó una sola varilla de muestra de forma vertical en una chimenea de vidrio con una atmósfera controlada de oxígeno y nitrógeno que había estado fluyendo a través de la chimenea, como mínimo, durante 30 segundos y, a continuación, se encendió con una llama externa en la parte superior. Si la muestra presentaba una llama después de tres minutos o si la llama se había quemado más de 50 mm, el ensayo era fallido. Se probaron concentraciones de oxígeno diferentes hasta que se alcanzó un nivel mínimo de oxígeno, en el que la muestra superó el ensayo y la llama se extinguió antes de 3 minutos o 50 mm.

h) Ensayo de tracción

Se llevó a cabo el ensayo de tracción según las normas ISO 527-1 e ISO 527-2 utilizando un medidor de tracción Alwetron TCT 10. Se extrajeron de una placa mediante un punzón diez varillas de muestra utilizando una probeta según ISO 527-2/5A y se colocaron en una habitación aclimatada con una humedad relativa del $50 \pm 5\%$ y una temperatura de $23\text{ }^\circ\text{C}$, como mínimo, durante 16 horas antes del ensayo. Las varillas de muestra se colocaron de forma vertical entre abrazaderas con una distancia de $50 \pm 2\text{ mm}$, las abrazaderas del extensómetro con una distancia de 20 mm y una celda de carga de 1 kN. Antes de llevar a cabo el ensayo, se midió y registró la anchura y el grosor exactos de cada muestra. Se realizó el ensayo de tracción sobre cada varilla de muestra con una velocidad constante de 50 mm/min hasta la rotura y se realizaron, como mínimo, 6 ensayos paralelos aprobados. En sistemas altamente llenos, existe, en general, una gran variación de los resultados y, por lo tanto, se utilizó el valor de la mediana para extraer un único valor para el alargamiento a la rotura (%) y la resistencia a la tracción (MPa).

i) Resistencia del residuo carbonizado

La preparación de las placas utilizadas para las mediciones de la resistencia del residuo carbonizado se llevó a cabo en recipientes de metal que se colocaron en un calentador de serpentín y se quemaron previamente antes de colocar los recipientes en un horno durante 1 hora a $800\text{ }^\circ\text{C}$, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente. El ensayo de resistencia del residuo carbonizado se realizó en una máquina de compresión que se utiliza habitualmente cuando se realizan ensayos del módulo de flexión con una velocidad de 1 mm/min. El residuo carbonizado formado se colocó de forma perpendicular a un elemento de penetración que consistía en un cilindro con un diámetro de 3 mm. Se midió el grosor de la muestra y se ajustó el instrumento para que penetrara el 50 % del grosor. Se ensayaron tres áreas diferentes en la superficie y se utilizó el valor promedio de la fuerza de resistencia máxima. El procedimiento no era aplicable para la inspección de residuos carbonizados porosos, ya que la máquina dejó de registrar la fuerza cuando cayó a cero al llegar a un poro. Debido a esto, también se realizó una inspección visual de los carbonizados del calorímetro de cono.

j) Inspección de residuos carbonizados

Los residuos carbonizados generados a partir de las mediciones del calorímetro de cono se inspeccionaron de manera visual y táctil a efectos de identificar grietas y tener una idea de la dureza y la resistencia del residuo carbonizado. Cada residuo carbonizado se clasificó como agrietado o no. La resistencia del residuo carbonizado se clasificó según una escala que incluía las categorías muy quebradizo, quebradizo, duro 1 (h1), duro 2 (h2) y duro 3 (h3). Cuando el residuo carbonizado se clasifica como muy quebradizo, no muestra ninguna integridad y es destruido incluso por un flujo de aire generado por la respiración humana. Los residuos carbonizados quebradizos son los que se destruyen con el menor contacto. Dado que los residuos carbonizados muy quebradizos y quebradizos tienen una resistencia tan baja, no es posible medir la resistencia de los residuos carbonizados mediante el procedimiento de resistencia del residuo carbonizado descrito anteriormente. La resistencia del residuo carbonizado de los residuos carbonizados más duros clasificados como h2 y h3 se mide mediante el procedimiento de resistencia del residuo carbonizado descrito anteriormente y está entre 4 y 5 N para los residuos carbonizados h2 y entre 5 y 6 N para los residuos carbonizados h3. Los residuos carbonizados clasificados como h1 son porosos y, por ese motivo, no se pueden medir con el procedimiento de resistencia del residuo carbonizado anterior. Se estima que la resistencia de residuo carbonizado de estos residuos carbonizados está entre 1 y 4 N.

k) Densidad

La densidad se mide según la norma ISO 1183-1 - método A (2004). La preparación de la muestra se realiza

mediante moldeo por compresión según la norma ISO 1872-2:2007.

2. Materiales

- 5 a) **PE-ter** es un terpolímero de etileno, 21 % en peso de acrilato de metilo y 1,0 % en peso de viiniltrimetoxisilano que tiene un MFR_{2,16} de 2 g/10 min.
- b) **ATH(1.0)** es hidróxido de aluminio precipitado (Apyral 60CD), Al(OH)₃, que tiene una mediana de tamaño de partícula D₅₀ de 1,0 μm determinada mediante difracción láser y un área superficial BET de 6 m²/g, disponible en el mercado por Nabaltec AG Alemania.
- 10 c) **ATH(1.3)** es hidróxido de aluminio precipitado (Apyral 40CD), Al(OH)₃, que tiene una mediana de tamaño de partícula D₅₀ de 1,3 μm determinada mediante difracción láser y un área superficial BET de 3,5 m²/g, disponible en el mercado por Nabaltec AG Alemania.
- d) **gMDH(3)** es hidróxido de magnesio molido (Apymag 80S), Mg(OH)₂, siendo modificado por un tratamiento superficial con ácido esteárico; que tiene una mediana de tamaño de partícula D₅₀ de 3 μm determinada mediante difracción láser y un área superficial BET de 8 m²/g, disponible en el mercado por Nabaltec AG Alemania.
- 15 e) **pMDH(2)** es hidróxido de magnesio precipitado (Magnifin H5), Mg(OH)₂, que tiene una mediana de tamaño de partícula D₅₀ de 1,6-2,0 μm determinada mediante difracción láser y un área superficial BET de 5 m²/g, disponible en el mercado por Martinswerk GmbH.
- f) **pMDH(2)c** es hidróxido de magnesio precipitado (Magnifin H5HV), Mg(OH)₂, que tiene una mediana de tamaño de partícula D₅₀ de 1,6-2,0 μm determinada mediante difracción láser y un área superficial BET de 5 m²/g; siendo modificado por un tratamiento superficial polimérico, disponible en el mercado por Martinswerk GmbH.
- 20 g) **ZnB** es borato de zinc deshidratado, 2ZnO·3B₂O₃, n.º CAS 12767-90-7, que tiene una mediana de tamaño de partícula D₅₀ de 10 μm determinada mediante difracción láser y que tiene un residuo del tamiz en un tamaño de malla de 150 μm (tamiz de EE. UU. n.º +100) menor o igual al 0,01 % en peso, disponible en el mercado por Rio Tinto.
- 25 h) **CaB** es metaborato de calcio (B₂CaO₄ × 2H₂O) suministrado por Sigma-Aldrich (número de producto 11618), n.º CAS 13701-64-9, que tiene un residuo del tamiz en un tamaño de malla de 200 μm de menos del 0,1 % en peso.
- i) **PDMS1** es una formulación de goma de silicona peletizada (Genioplast Pellet S) con carga elevada de polímero de siloxano de peso molecular ultraelevado (UHMW, *ultra high molecular weight*), disponible en el mercado por Wacker Chemie AG.
- 30 j) **PDMS2** es una mezcla madre que consiste en el 40 % en peso de polímero de polidimetilsiloxano de peso molecular ultraelevado disponible por Dow Corning y el 60 % en peso de copolímero de etileno acrilato de butilo que tiene un contenido de acrilato de butilo del 13 % en peso y un MFR₂ de 0,3 g/10 min. La mezcla madre está disponible por Borealis, Austria.
- 35 k) **OMS** es un siloxano organomodificado (OMS 11-100), es decir, un alcoxi siloxano, disponible en el mercado por Dow Corning Corp.
- l) **LLDPE** es un polietileno lineal de baja densidad (LE8706), que tiene una densidad de 923 kg/m³ y un MFR₂ (190 °C, 2,16 kg) de 0,85 g/10 min, disponible en el mercado por Borealis, Austria.
- 40 m) **VLDPE** es un polietileno de muy baja densidad (Queo 8203), cuyo comonomero es 1-octeno, fabricado en un proceso de polimerización en solución utilizando un catalizador de metaloceno, que tiene una densidad de 883 kg/m³ y un MFR₂ (190 °C, 2,16 kg) de 3 g/10 min, disponible en el mercado por Borealis, Austria.
- n) **AO** es 3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, disponible en el mercado por BASF.

45 Las composiciones de los ejemplos de la presente invención y comparativos se indican en las siguientes tablas 2-4 proporcionando las cantidades de ingredientes en porcentaje en peso.

3. Resultados

50 **Tabla 2.** Composición y propiedades de soluciones retardantes de llama convencionales a base de una gran cantidad de hidróxido metálico

	Ejemplos comparativos (EC)		
	1	2	3
PE-ter	36,8	36,8	36,8
AO	0,2	0,2	0,2
ATH(1.0)	63,0	-	-
ATH(1.3)	-	63,0	-
gMDH(3)	-	-	63,0
Residuo carbonizado visual	muy quebradizo	muy quebradizo	h-1
LOI (%)	36,0	32,5	31,5
Tiempo hasta la ignición (s)	106	100	144

	Ejemplos comparativos (EC)		
	1	2	3
Tiempo hasta la extinción (s)	1.065	930	1.010
PHRR (kW/m ²)	83	88	101
Liberación de calor total (MJ/m ²)	49	47	45
Humo total (m ²)	1,10	0,85	0,40
MFR ₂₁ (g/10 min)	2,2	3,5	3,9
Resistencia a la tracción (MPa)	11,9	11,2	10,3
Alargamiento a la rotura (%)	110	170	60

5 Tal como se puede deducir a partir de la tabla 2, las formulaciones a base de hidróxido de aluminio finamente precipitado (ATH) proporcionan un LOI más elevado y una PHRR más baja, así como un rendimiento mecánico mejorado en comparación con la formulación a base de hidróxido de magnesio molido (gMDH). Por otro lado, la última formulación genera menos humo, un residuo carbonizado más duro y un tiempo mayor hasta la ignición.

Tabla 3. Composición y propiedades de soluciones retardantes de llama a base de una combinación de hidróxido metálico con borato

	Ejemplos comparativos (EC)		
	4	5	6
PE-ter	36,8	36,8	36,8
AO	0,2	0,2	0,2
ATH(1.3)	58	-	-
gMDH(3)	-	58,0	55,0
ZnB	5	5	-
CaB	-	-	8
Residuo carbonizado visual	quebradizo, agrietado	h-2, agrietado	h-1, agrietado
Resistencia del residuo carbonizado (N)	-	-	-
LOI (%)	34,0	30,5	35,0
Tiempo hasta la ignición (s)	93	133	143
Tiempo hasta la extinción (s)	1.010	1.025	920
PHRR (kW/m ²)	92	94	94
Liberación de calor total (MJ/m ²)	46	43	39
Humo total (m ²)	1,1	0,35	0,19
MFR ₂₁ (g/10 min)	3,6	15	12
Resistencia a la tracción (MPa)	10,4	9,5	12,2
Alargamiento a la rotura (%)	180	76	73

10 Tal como se puede deducir a partir de las tablas 2 y 3, la incorporación de borato de zinc al 5 % en peso en las formulaciones a base de hidróxido de aluminio finamente precipitado (ATH) (EC2 y EC4, respectivamente) tiene un efecto positivo en la resistencia del residuo carbonizado, el LOI, la liberación de calor total, el MFR y el alargamiento a la rotura. Por otro lado, para las formulaciones a base de hidróxido de magnesio molido (gMDH) (EC3, EC5 y EC6, respectivamente), la PHRR y la liberación de calor total se reducen cuando se añaden el 5 % en peso de borato de zinc o el 8 % en peso de borato de calcio. La adición de un borato también tiene un gran efecto positivo en la capacidad de procesamiento. La influencia de los boratos en el rendimiento mecánico es ligeramente positiva para los compuestos a base de hidróxido de magnesio molido (gMDH).

20 En los ejemplos de la presente invención que se muestran en la tabla 4, se ha añadido una mayor cantidad de borato de calcio a las formulaciones a base de hidróxido de magnesio molido (gMDH). Además, se han preparado formulaciones con hidróxido de magnesio precipitado más fino (pMDH). Todas las formulaciones contienen una goma de silicona (PDMS) o un silano organomodificado (OMS).

Tabla 4. Composición y propiedades de soluciones retardantes de llama a base de una combinación de hidróxido metálico con cantidades más elevadas de borato

	Ejemplos de la invención (EI)						
	1	2	3	4	5	6	7
PE-ter	34,8	34,8	34,8	24,8	26,1	36,8	34,8
AO	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
LLDPE	-	-	-	10,0	-	-	-
VLDPE	-	-	-	-	8,7	-	-
gMDH(3)	48,0	-	-	48,0	48,0	49,5	47
pMDH(2)	-	48,0	-	-	-	-	-
pMDH(2)c	-	-	48,0	-	-	-	-
CaB	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12
PDMS2	5	5	5	5	5	-	5
OMS	-	-	-	-	-	1,5	1
Residuo carbonizado visual	h-3	h-1, agrietado	h-1, agrietado	h-1, agrietado	h-1, agrietado	h-2	h-2
Resistencia del residuo carbonizado (N)	5,5	-	-	-	-	4,5	-
LOI (%)	42,5	41,0	38,0	-	-	51,5	48
Tiempo hasta la ignición (s)	282	98	85	103	92	104	92
Tiempo hasta la extinción (s)	1.070	950	1.020	830	770	1.040	995
PHRR (kW/m ²)	85	90	104	99	111	99	79
Liberación de calor total (MJ/m ²)	34	38	38	37	40	32	30
Humo total (m ²)	1,1	1,1	0,28	2,0	1,5	1,6	1,6
MFR ₂₁ (g/10 min)	24	20	-	-	20	14	24
Resistencia a la tracción (MPa)	9,6	9,2	5,8	11,3	11,2	10,2	9,1
Alargamiento a la rotura (%)	80	100	116	64	89	86	98

5 Tal como se puede deducir a partir de la tabla 4, las formulaciones de la presente invención EI1-EI7 proporcionaron resultados de LOI muy elevado y de calorímetro de cono competitivos. Además, el rendimiento mecánico es bueno y la capacidad de procesamiento se mejora particularmente. En todos los casos se generaron residuos carbonizados duros.

10 En especial, las formulaciones a base del terpolímero de etileno (solo), hidróxido de magnesio molido (gMDH) y borato de calcio combinados con goma de silicona proporcionan residuos carbonizados fuertes (EI4, EI6 y EI7). La fuerza del residuo carbonizado y la integridad del residuo carbonizado de estas formulaciones son tan buenas que podrían funcionar como una capa protectora de residuo carbonizado en una aplicación extrudible resistente de llama.

15 Además, las composiciones que comprenden OMS (EI6 y EI7) mostraron propiedades de retardantes de llama mejoradas y residuos carbonizados muy duros. Por lo tanto, puede ser preferente el OMS, ya que también tiene características de toxicidad ventajosas.

REIVINDICACIONES

1. Composición de poliolefina que comprende:

- 5 (A) un homopolímero o copolímero de poliolefina,
 (B) un hidróxido metálico en una cantidad del 30 al 60 % en peso en base al peso de la composición de poliolefina,
 (C) un borato en una cantidad del 5 al 25 % en peso en base al peso de la composición de poliolefina, en el que
 el borato comprende borato de calcio, y
 10 (D) un fluido o goma de silicona en una cantidad del 0,1 al 20 % en peso en base al peso de la composición de poliolefina.

2. Composición de poliolefina, según la reivindicación 1, en la que dicho homopolímero o copolímero de poliolefina (A) es un copolímero de etileno que comprende unidades de monómero de etileno y unidades de comonómero que comprenden un grupo polar.

3. Composición de poliolefina, según la reivindicación 2, en la que dicho copolímero de etileno comprende, además, unidades de comonómero que comprenden un grupo silano reticulable, en la que dichas unidades de comonómero que comprenden un grupo polar son diferentes de dichas unidades de comonómero que comprenden un grupo silano reticulable.

4. Composición de poliolefina, según la reivindicación 3, en la que
 - el contenido de dichas unidades de comonómero que comprenden un grupo polar es del 2 al 35 % en peso, o
 25 - el contenido de dichas unidades de comonómero que comprenden un grupo silano reticulable es del 0,2 al 4 % en peso, o
 - el contenido de dichas unidades de comonómero que comprenden un grupo polar es del 2 al 35 % en peso y el contenido de dichas unidades de comonómero que comprenden un grupo silano reticulable es del 0,2 al 4 % en peso,
 30 en base al peso de dicho copolímero de etileno.

5. Composición de poliolefina, según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que dichas unidades de comonómero que comprenden un grupo polar se seleccionan entre el grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos, metacrilatos, ésteres de vinilo y mezclas de los mismos.

6. Composición de poliolefina, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho hidróxido metálico (B) se selecciona entre el grupo que consiste en un hidróxido de un metal alcalino, un hidróxido de un metal alcalinotérreo, un hidróxido de un metal de los grupos 3 a 12 de la tabla periódica de elementos, un hidróxido de aluminio y mezclas de los mismos.

7. Composición de poliolefina, según la reivindicación 6, en la que dicho hidróxido metálico (B) se selecciona entre el grupo que consiste en hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, hidróxido de zinc y mezclas de los mismos.

8. Composición de poliolefina, según cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, en la que el hidróxido metálico (B) comprende hidróxido de magnesio, de manera preferente, hidróxido de magnesio molido, de manera más preferente, hidróxido de magnesio molido que tiene una mediana de tamaño de partícula D_{50} de 1,5 a 5,0 μm , de manera aún más preferente, hidróxido de magnesio molido que tiene una mediana de tamaño de partícula D_{50} de 2,5 a 3,5 μm , determinado según la norma ISO 13320.

9. Composición de poliolefina, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el fluido o goma de silicona (D) se selecciona del grupo que consiste en un polisiloxano, de manera preferente, un polidimetilsiloxano, un siloxano que contiene grupos funcionales alcoxi y alquilo, y mezclas de los mismos.

10. Alambre o cable que comprende una o más capas, en los que, como mínimo, una capa de los mismos se obtiene a partir de una composición de poliolefina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Utilización de una composición de poliolefina, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, de manera opcional, después de la reticulación de la misma, como capa retardante de llama de un alambre o cable.

60

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 5034056 A
- CN 1752130
- WO 2004113439 A
- EP 393959 A
- EP 1254923 A
- WO 2005003199 A
- EP 449939 A

Literatura no patente citada en la descripción

- *CHEMICAL ABSTRACTS*, 128-37-0
- **J. RANDALL**. *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1989, vol. C29, 201
- *CHEMICAL ABSTRACTS*, 12767-90-7
- *CHEMICAL ABSTRACTS*, 13701-64-9