

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 882 201**

51 Int. Cl.:

H01B 13/24 (2006.01)

H01B 13/28 (2006.01)

H01B 7/295 (2006.01)

C08G 77/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2018 PCT/FR2018/051254**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2018 WO18220330**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2018 E 18732839 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.04.2021 EP 3635756**

54 Título: **Cable resistente al fuego**

30 Prioridad:

02.06.2017 FR 1754919

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

01.12.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BAHLOUL, WALID y
TOURE, BIRANE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 882 201 T3

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

DESCRIPCIÓN

Cable resistente al fuego

5 La invención se refiere a un cable resistente al fuego que comprende una capa eléctricamente aislante, que comprende una matriz polimérica orgánica en la que se dispersa una carga ignífuga que comprende una red macromolecular de óxido de silicio funcionalizado por funciones fosfonato, obteniéndose la capa eléctricamente aislante a partir de una composición que comprende al menos un polímero orgánico termoplástico y al menos un precursor de dicha carga ignífuga que comprende silicio y fósforo; así como a un procedimiento de preparación de dicho cable.

10 Se aplica típicamente, pero no exclusivamente, a los cables eléctricos y/u ópticos destinados al transporte de energía y/o a la transmisión de datos, en particular a los cables eléctricos y/u ópticos de seguridad resistentes al fuego, especialmente sin halógenos, susceptibles de funcionar durante un periodo de tiempo dado en condiciones de incendio, sin ser, por tanto, propagador de incendios ni generador de humos significativo. Estos cables de seguridad son, en particular, unos cables de transporte de energía de baja tensión (especialmente menor que 6 kV), de media tensión (especialmente de 6 a 45-60 kV) o cables de transmisión de baja frecuencia, tales como cables de control o de señalización.

20 Un cable de energía y/o de telecomunicación es un cable destinado al transporte de la energía eléctrica y/o a la transmisión de datos. Comprende generalmente uno o varios elementos conductores aislados, o, en otras palabras, uno o varios conductores (eléctricos y/u ópticos) alargados rodeados por al menos una capa eléctricamente aislante. La capa eléctricamente aislante puede ser típicamente una capa de polímero eléctricamente aislante en contacto físico con el o los conductores eléctricos y/u ópticos. Dicho o dichos elementos conductores aislados están rodeados por una funda externa de protección destinada a proteger mecánicamente el o los elementos conductores aislados. En algunas construcciones de cables, existe sólo una capa que asegura las dos funciones de aislante eléctrico y de funda de protección.

30 Los materiales generalmente utilizados para formar la capa eléctricamente aislante y/o dicha funda de protección son unos materiales compuestos a base de polímeros, por ejemplo de polímeros siliconados, y de diversos aditivos, especialmente cargas de refuerzo tales como sílice, y/o cargas ignífugas (o retardadores de llama) destinadas a mejorar su resistencia al fuego.

35 En el campo de los cables, existen numerosos métodos para mejorar el comportamiento en el fuego de los polímeros empleados como materiales de aislamiento y/o de revestimiento.

40 La solución más extendida hasta ahora ha consistido en emplear compuestos halogenados, en forma de un subproducto halogenado disperso en una matriz polimérica, o directamente en forma de un polímero halogenado como en el caso de un policloruro de vinilo (PVC). Sin embargo, las reglamentaciones actuales tienden ahora a prohibir el uso de este tipo de sustancias debido esencialmente a su toxicidad y a su corrosividad potenciales, ya sea en el momento de la fabricación del material o durante su descomposición por el fuego. Sea como sea, el reciclaje de los compuestos halogenados sigue siendo todavía particularmente problemático.

45 Es por eso que se recurre cada vez más a cargas ignífugas no halogenadas, y especialmente a los hidróxidos metálicos tales como el hidróxido de aluminio o el hidróxido de magnesio. Este tipo de soluciones técnicas presenta, sin embargo, el inconveniente de necesitar grandes cantidades de cargas para alcanzar un nivel de eficacia satisfactorio, ya sea en términos de capacidad para retardar la propagación de llamas, como de resistencia al fuego. A título de ejemplo, el contenido en hidróxidos metálicos puede alcanzar típicamente del 150 al 250% en masa, con respecto a la masa total de material polimérico. Sin embargo, cualquier incorporación masiva de cargas induce a un aumento considerable de la viscosidad del material, y en consecuencia, a una disminución significativa de la velocidad de extrusión, y consecuentemente una reducción importante de productividad. La adición de cantidades demasiado grandes de aditivos retardadores de fuego es también el origen de un deterioro significativo de las propiedades mecánicas y eléctricas del cable.

55 Por otro lado, la patente de EE.UU. 5,286,775 ha descrito un material eléctricamente aislante extruido o moldeado obtenido a partir de una composición sin halógeno que comprende 100 partes en peso de una poliolefina injertada con de 1 a 10 partes en peso de anhídrido maleico, de 0,1 a 10 partes en peso de un iniciador de radicales libres, de 0,5 a 10 partes en peso de un antioxidante, y de 5 a 500 partes en peso de una carga ignífuga que comprende polifosfato de amonio (por ejemplo, del orden de 130 partes en peso). Dicho material puede obtenerse mezclando una poliolefina injertada con anhídrido maleico en estado fundido con una carga ignífuga que comprende polifosfato de amonio; después extrusión o moldeado de la mezcla. La poliolefina injertada puede obtenerse previamente por extrusión reactiva de una mezcla que comprende poliolefina, anhídrido maleico, un peróxido y un antioxidante. La extrusión reactiva permite el injerto del anhídrido maleico sobre la poliolefina, y por tanto la modificación química de la poliolefina *in situ*. Sin embargo, la dispersión de la carga ignífuga inorgánica dentro de la matriz polimérica orgánica en estado fundido que constituye la poliolefina injertada no es homogénea. El documento US 2013/248783 describe un agente retardador de llama a base de silicio y de fósforo que puede utilizarse en una capa aislante de cable. Este documento

describe más particularmente un agente retardador de llama polimérico a base de silicio, fósforo y nitrógeno, obtenido por reacción de una silanodiildiamina y de un dihalofosfato.

El documento US 2017/002199 describe una composición ignífuga para envolturas para cables que comprende un poliuretano termoplástico, al menos un polímero seleccionado entre los copolímeros de etileno-acetato de vinilo, el polietileno, el polipropileno, los copolímeros de etileno-propileno, y los copolímeros a base de estireno, al menos un hidróxido de metal y al menos un agente retardador de llama que contiene fósforo. El agente retardador de llama que contiene fósforo puede ser un derivado de un ácido fosfórico, un ácido fosfónico o fosfínico, tal como una sal con un catión orgánico o inorgánico, o un éster orgánico.

Por otro lado, las soluciones de la técnica anterior y/o las descritas anteriormente no son adecuadas, especialmente en términos de flexibilidad, de adherencia y de protección térmica, para poder servir como capa eléctricamente aislante y resistente al fuego en un cable eléctrico y/o de transmisión de datos, especialmente durante un incendio. Además, no son necesariamente compatibles con la conservación de las buenas propiedades mecánicas y dieléctricas de los otros constituyentes de un cable de energía y/o de transmisión de datos (elemento conductor eléctrico y/u óptico, otras capas eléctricamente aislantes, pantallas, etc.).

El objetivo de la presente invención es superar los inconvenientes de las técnicas anteriores proporcionando un cable de energía y/o de telecomunicación que presente una buena resistencia al fuego, garantizando al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas, especialmente en términos de flexibilidad, y un coste de fabricación ventajoso.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento de fabricación de un cable resistente al fuego simple, económico, fácil de realizar, y que permita dar lugar a un cable que evite la propagación de la llama, que resista al fuego, a fin de funcionar el mayor tiempo posible, y limitar su degradación en condiciones térmicas extremas, tales como un incendio, garantizando al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas, especialmente en términos de flexibilidad.

La presente invención tiene como primer objeto un cable de energía y/o de telecomunicación que comprenda al menos un elemento conductor alargado y al menos una capa eléctricamente aislante que rodee dicho elemento conductor alargado, caracterizado por que:

- la capa eléctricamente aislante comprende una matriz polimérica orgánica en la que se dispersa una carga ignífuga que comprende una red macromolecular de óxido de silicio funcionalizado por funciones fosfonato, y

- la capa eléctricamente aislante se obtiene a partir de una composición que comprende al menos un polímero orgánico termoplástico y al menos un precursor de dicha carga ignífuga que comprende silicio y fósforo.

En la presente invención, la composición es apta para formar la capa eléctricamente aislante. En particular, el precursor de la carga ignífuga puede sufrir una hidrólisis-condensación, bien conocida bajo la denominación "procedimiento sol-gel" para formar la carga ignífuga.

Así, gracias a la formación de la carga ignífuga directamente dentro de la matriz polimérica orgánica a partir del precursor (formación *in situ*), la carga ignífuga se dispersa de manera uniforme dentro de la matriz polimérica orgánica. Por otro lado, gracias a la presencia de la carga ignífuga, no es necesario utilizar otras cargas ignífugas convencionales (por ejemplo, hidróxidos u óxidos metálicos). Se obtiene así un cable de energía y/o de telecomunicación que presenta una buena resistencia al fuego, garantizando al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas, especialmente en términos de flexibilidad, y un coste de producción ventajoso.

Las funciones fosfonato pueden ser unas funciones monoéster de ácido fosfónico [-PO(OR)(OH)], unas funciones diéster de ácido fosfónico [-PO(OR)₂], unas funciones ácido fosfónico [-PO(OH)₂] o una de sus mezclas, representando R un grupo alquilo que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, y representando preferentemente un grupo metilo, etilo, propilo, o isopropilo.

La red macromolecular de óxido de silicio de la carga ignífuga se puede funcionalizar mediante las funciones fosfonato a través de un brazo de enlace L.

La naturaleza del brazo de enlace L no es crítica. El brazo de enlace L puede ser una cadena hidrocarbonada, en particular alquilo lineal o ramificada, teniendo dicha cadena hidrocarbonada de 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, y aún más preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono.

Según una realización preferida de la invención, la carga ignífuga es un polímero de óxido de silicio que lleva unos grupos orgánicos R¹ que responden a la fórmula -(CH₂)_n-R², en la que 0 ≤ n ≤ 5, y R² representa:

- un grupo monoéster de ácido fosfónico [-PO(OR)(OH)],

- un grupo diéster de ácido fosfónico [-PO(OR)₂],

- un grupo ácido fosfónico [-PO(OH)₂],

- una de sus mezclas,

5

siendo R tal como se define en la invención.

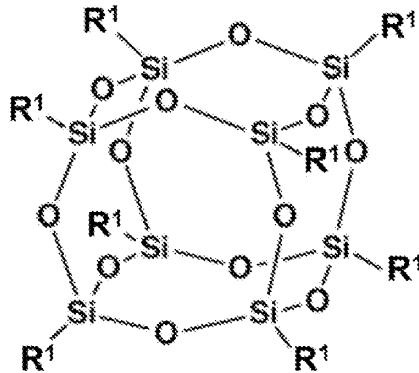
Así, según esta realización, el grupo -(CH₂)_n- en el que 0 ≤ n ≤ 5 corresponde al brazo de enlace L.

10 Según una realización de la invención, la carga ignífuga es un silsesquioxano poliédrico oligomérico (bien conocido bajo el anglicismo POSS por Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane).

15 Un POSS es clásicamente una jaula inorgánica de silicio-oxígeno con una estructura de tipo SiO_{3/2}, y unos sustituyentes orgánicos R¹ tales como se definen en la invención, enlazados de manera covalente a los átomos de silicio de la jaula.

La fórmula general de un POSS es de tipo R¹_pT_p, en la que T = SiO_{3/2}, p es un número entero par que puede ser igual a 8, 6, 10, 12, 14, o 16.

20 La estructura siguiente ilustra la fórmula general de un POSS con p = 8:



25 Los grupos Si-O proporcionan las propiedades inorgánicas y los grupos R¹ las propiedades orgánicas.

La carga ignífuga está preferentemente en forma de partículas, especialmente dispersas de manera homogénea dentro de la matriz polimérica orgánica.

30 Las partículas de carga ignífuga tienen generalmente un tamaño medio comprendido entre 0,1 y 5 μm aproximadamente.

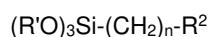
La matriz polimérica orgánica puede comprender un elastómero, un polímero orgánico termoplástico o una de sus mezclas.

35 Según la invención, la carga ignífuga tal como se define en la invención representa preferentemente del 1 al 15% en masa aproximadamente, y aún más preferiblemente del 1 al 9% en masa aproximadamente, con respecto a la masa total de la capa eléctricamente aislante. La tasa de carga ignífuga en la capa se puede controlar fácilmente mediante la tasa de precursor utilizada en la composición.

40 Según la invención, la matriz polimérica orgánica representa preferentemente del 70 al 99% en masa aproximadamente, y aún más preferiblemente del 90 al 99% en masa aproximadamente, con respecto a la masa total de la capa eléctricamente aislante.

45 El precursor de dicha carga ignífuga comprende silicio y fósforo. Puede ser un organoalcoxilano funcionalizado por al menos una función fosfonato tal como se define en la invención, especialmente una función diéster de ácido fosfónico [-PO(OR)₂] tal como se ha definido anteriormente.

50 El precursor de dicha carga ignífuga puede ser un organotrioxisilano funcionalizado por una función fosfonato, especialmente a través de un brazo de enlace, tal como se define en la invención, y en particular que responde a la fórmula siguiente:



en la que n y R² son tales como se definen en la invención, y preferentemente R² es un grupo diéster de ácido fosfónico [-PO(OR)₂], siendo R tal como se define en la invención, y

5 R' es un grupo alquilo que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, y preferentemente que representa un grupo metilo, etilo, propilo, o isopropilo.

Según una realización particularmente preferida de la invención, n = 2, y R² es un grupo diéster de ácido fosfónico de fórmula -PO(OEt)₂ (R es por lo tanto un grupo etilo), con R' representando preferentemente un grupo etilo.

10 Según una realización particularmente preferida de la invención, la composición comprende del 10 al 40% en masa aproximadamente, preferentemente del 10 al 30% en masa aproximadamente del precursor de dicha carga ignífuga, y aún más preferentemente del 1 al 9% en masa aproximadamente del precursor de dicha carga ignífuga, con respecto a la masa total de la composición.

15 El precursor es generalmente líquido a temperatura ambiente (es decir 20-25°C aproximadamente).

El polímero orgánico termoplástico de la composición se puede seleccionar entre los homo- y los copolímeros de olefinas, en particular reticulables o no reticulables.

20 Entre los homo- y los copolímeros de olefinas se pueden citar los homo- y los copolímeros de etileno, o los homo- y los copolímeros de propileno.

25 A título de ejemplos de homo- y copolímeros de etileno, se puede citar el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), el polietileno de baja densidad (LDPE), el polietileno de media densidad (MDPE), el polietileno de alta densidad (HDPE), los copolímeros de etileno y de acetato de vinilo (EVA), los copolímeros de etileno y de acrilato de butilo (EBA), de acrilato de metilo (EMA), de acrilato de 2-hexiletilo (2HEA), los copolímeros de etileno y de alfa-olefinas tales como, por ejemplo, los polietilenoctenos (PEO), los copolímeros de etileno y de propileno (EPR), los terpolímeros de etileno y de propileno (EPT), tales como, por ejemplo, los terpolímeros de monómero de etileno propileno dieno (EPDM), o una de sus mezclas.

30 El polímero orgánico termoplástico está preferentemente en estado fundido en la composición de la invención. En otras palabras, esto significa que la composición está a una temperatura suficiente para permitir el estado fundido del polímero orgánico termoplástico. La temperatura suficiente puede ser, por ejemplo, una temperatura mayor o igual a la temperatura de fusión del polímero orgánico termoplástico cuando éste está en forma semicristalina, o una temperatura mayor o igual a su temperatura de transición vítrea cuando éste está en forma amorfa.

35 El precursor de la carga ignífuga es generalmente líquido a la temperatura suficiente tal como se ha definido anteriormente.

40 El polímero orgánico termoplástico puede comprender una o varias funciones reactivas F¹ capaces de reaccionar con la carga ignífuga y/o el precursor de la carga ignífuga, en particular de manera que la matriz polimérica orgánica esté unida de manera covalente con la carga ignífuga.

45 Entre estas funciones reactivas F¹, se pueden citar las funciones éster, anhídrido (anhídrido maleico), alcohol, o una de sus mezclas.

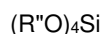
50 En consecuencia, cuando el polímero orgánico comprende unas funciones reactivas F¹, la capa eléctricamente aislante obtenida a partir de dicha composición puede constituir una capa compuesta o nanocompuesta, y cuando el polímero orgánico no comprende funciones reactivas F¹, la capa eléctricamente aislante obtenida a partir de dicha composición constituye una capa hidruro.

El polímero orgánico termoplástico puede comprender una o varias funciones reactivas F² que permiten su reticulación.

55 Entre estas funciones reactivas F², se pueden citar las funciones trialcóxisilano, éster, anhídrido (anhídrido maleico), alcohol, alqueno, o una de sus mezclas.

60 Según una realización particularmente preferida de la invención, la composición comprende del 50 al 99% en masa aproximadamente, preferentemente del 70 al 99% en masa aproximadamente del polímero orgánico termoplástico, y aún más preferentemente del 90 al 99% en masa aproximadamente del polímero orgánico termoplástico, con respecto a la masa total de la composición.

La composición puede comprender además un tetraalcóxisilano, en particular que responde a la fórmula siguiente:



65

en la que R'' es un grupo alquilo que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, y que representa preferentemente un grupo metilo, etilo, propilo, o isopropilo.

5 Cuando se utiliza, el tetraalcoxilano de silicio representa preferentemente del 5 al 50% en masa aproximadamente, y más preferentemente del 10 al 30% en masa aproximadamente, con respecto a la masa total de la composición.

La composición puede comprender además un catalizador de condensación tal como agua. Este catalizador cataliza, por lo tanto, la transformación química del precursor en carga ignífuga.

10 Cuando se utiliza, el catalizador representa preferentemente del 0,1 al 3% en masa aproximadamente, y más preferentemente del 0,1 al 1% en masa aproximadamente, con respecto a la masa total de la composición.

La composición puede comprender además un agente de reticulación.

15 El agente de reticulación se puede seleccionar entre los peróxidos, especialmente los peróxidos orgánicos.

Cuando se utiliza, el agente de reticulación representa preferentemente del 0,6 al 2% en masa aproximadamente, y preferentemente del 0,8 al 1,5% en masa aproximadamente, con respecto a la masa total de la composición.

20 La composición puede comprender además al menos una carga inerte (es decir, no combustible), seleccionada especialmente entre el talco, las fibras de celulosa, la sílice, y una de sus mezclas.

25 Cuando se utiliza, la carga inerte representa preferentemente del 1 al 10% en masa aproximadamente, preferentemente del 2,5 al 10% en masa aproximadamente, y aún más preferentemente del 5 al 10% en masa aproximadamente, con respecto a la masa total de la composición.

La composición puede comprender además al menos un agente de procesamiento, seleccionado especialmente entre los carboxilatos de metal tales como el estearato de calcio.

30 Cuando se utiliza, el agente de procesamiento representa preferentemente del 1 al 10% en masa aproximadamente, y más preferentemente del 1 al 5% en masa aproximadamente, con respecto a la masa total de la composición.

35 La composición puede comprender además como máximo un 20% en masa aproximadamente, y preferentemente como máximo un 10% en masa aproximadamente, de carga o cargas ignífugas diferentes de la obtenida a partir del precursor que comprende silicio y fósforo, tal como se define en la invención, con respecto a la masa total de la composición.

40 Tales cargas ignífugas se pueden seleccionar entre los hidróxidos metálicos, los óxidos metálicos, y una de sus mezclas.

La capa eléctricamente aislante del cable de la invención es una capa orgánica/inorgánica híbrida o (nano)compuesta homogénea. En particular, esta homogeneidad se obtiene gracias a una buena dispersión del precursor de la carga ignífuga dentro del polímero orgánico termoplástico de la composición.

45 La capa eléctricamente aislante es preferentemente resistente al fuego.

Ventajosamente, la capa eléctricamente aislante de la invención cumple al menos la norma de resistencia al fuego IEC 60092 o ISO6722.

50 La capa eléctricamente aislante presenta preferentemente un grosor sustancialmente constante y constituye especialmente una envoltura de protección continua.

55 La capa eléctricamente aislante presenta preferentemente un grosor que va de 300 µm a 5 mm aproximadamente, y más preferentemente que va de 0,6 mm a 2 mm aproximadamente.

La capa eléctricamente aislante de la invención es preferentemente porosa.

60 La capa eléctricamente aislante de la invención es preferentemente una capa extruida, especialmente mediante procedimientos bien conocidos por el experto en la materia.

65 Según una realización particularmente preferida, la capa eléctricamente aislante de la invención es preferentemente una capa extruida por extrusión reactiva. En otras palabras, el precursor de la carga ignífuga presente en la composición tal como se define en la invención se transforma *in situ* en carga ignífuga en una extrusora durante la extrusión de la composición alrededor del elemento conductor alargado para formar la capa eléctricamente aislante de la invención.

Por otro lado, la extrusión reactiva puede también permitir unir simultáneamente, de manera covalente, la matriz polimérica orgánica con la carga ignífuga o el precursor de dicha carga, a través de las funciones reactivas F¹ del polímero orgánico termoplástico presente en la composición.

5 La extrusión reactiva puede también permitir simultáneamente reticular el polímero orgánico termoplástico presente en la composición mediante las funciones reactivas F² de dicho polímero orgánico termoplástico.

En la presente invención, se entiende por "capa eléctricamente aislante" una capa cuya conductividad eléctrica puede ser de como máximo 1.10⁻⁹ S/m, y preferentemente de como máximo 1.10⁻¹⁰ S/m, (siemens por metro) (a 25°C).

10 El cable comprende al menos un elemento conductor alargado y una capa eléctricamente aislante tal como se define en la invención que rodea dicho elemento conductor alargado.

15 La capa eléctricamente aislante es preferentemente una capa externa de dicho cable.

La capa eléctricamente aislante no está, preferentemente, en contacto físico directo con el elemento conductor alargado.

20 El cable puede comprender una pluralidad de elementos conductores alargados. La capa eléctricamente aislante puede entonces rodear la pluralidad de elementos conductores alargados del cable.

La capa eléctricamente aislante de la invención no está, preferentemente, en contacto físico directo con los elementos conductores alargados.

25 El cable puede comprender una pluralidad de capas eléctricamente aislantes, tales como se definen en la invención.

Según una primera variante de esta realización, el cable comprende uno o varios elementos conductores alargados, y la pluralidad de capas eléctricamente aislantes rodea el elemento conductor alargado o la pluralidad de elementos conductores alargados.

30 A título de ejemplo, el cable puede comprender dos capas eléctricamente aislantes adyacentes, tales como se definen en la invención.

35 Según una segunda variante de esta realización, el cable comprende una pluralidad de elementos conductores alargados, y cada una de las capas eléctricamente aislantes rodea individualmente cada uno de los elementos conductores alargados para formar elementos conductores alargados aislados.

Según esta segunda variante, cada una de las capas eléctricamente aislante de la invención no está, preferentemente, en contacto físico directo con cada uno de los elementos conductores alargados que rodea.

40 El o los elementos conductores alargados del cable de la invención son preferentemente unos elementos eléctricamente conductores alargados. El cable es, en consecuencia, un cable eléctrico, en particular un cable eléctrico de media tensión o de baja tensión.

45 El cable de la invención puede comprender además una funda externa de protección, especialmente aislante eléctricamente, que rodea la o las capas eléctricamente aislantes.

La invención tiene como segundo objeto un procedimiento de fabricación de un cable de energía y/o de telecomunicación tal como se define según el primer objeto de la invención, caracterizado por que comprende al menos las etapas siguientes:

50 1) la preparación de una composición tal como se define en el primer objeto de la invención, estando el polímero orgánico termoplástico en estado fundido,

55 2) el calentamiento de la composición de la etapa 1), a fin de mantener el polímero orgánico termoplástico en estado fundido, y

3) la aplicación de la composición calentada de la etapa 2) alrededor de al menos un elemento conductor alargado de dicho cable de energía y/o de telecomunicación,

60 a fin de formar una capa eléctricamente aislante tal como se define en la invención.

El procedimiento conforme a la invención es rápido, simple y ventajoso desde un punto de vista económico. Permite fabricar en pocas etapas un cable que presenta una excelente resistencia al fuego, garantizando al mismo tiempo buenas propiedades mecánicas, especialmente en términos de flexibilidad.

65

La etapa 1) se puede efectuar según las subetapas siguientes:

1-i) el calentamiento de al menos un polímero orgánico termoplástico tal como se define en el primer objeto de la invención, a una temperatura suficiente para que esté en estado fundido,

1-ii) la adición de al menos un precursor de dicha carga ignífuga que comprende silicio y fósforo tal como se define en el primer objeto de la invención a dicho polímero orgánico termoplástico calentado de la subetapa 1-i), y

1-iii) eventualmente, la adición de un tetraalcoxilano y/o un agente de reticulación y/o un catalizador y/o una carga inerte y/o una carga ignífuga diferente de la obtenida a partir del precursor que comprende silicio y fósforo tal como se define en la invención, si existen.

La subetapa 1-i) se puede efectuar a una temperatura suficiente que va de 60°C a 200°C aproximadamente.

La temperatura suficiente depende de la naturaleza del polímero orgánico termoplástico. La temperatura suficiente es generalmente mayor o igual a la temperatura de fusión del polímero orgánico termoplástico cuando éste está en forma semicristalina, o mayor o igual a la temperatura de transición vítrea del polímero orgánico termoplástico cuando éste está en forma amorfa.

Durante la etapa 2), el polímero orgánico termoplástico se mantiene en estado fundido. Por otro lado, tiene lugar la transformación química del precursor que comprende silicio y fósforo en carga ignífuga mediante un procedimiento sol-gel (hidrólisis-policondensación).

La etapa 2) se efectúa generalmente a la temperatura suficiente tal como se ha definido anteriormente.

Las etapas 1) y 2) se pueden efectuar simultáneamente.

Según una realización particularmente preferida de la invención, las etapas 1) y 2), o las subetapas 1-i), 1-ii), 1-iii), y la etapa 2) se efectúan con la ayuda de un mezclador longitudinal de husillo.

El mezclador longitudinal de husillo de la invención es un "reactor continuo" que permite realizar una mezcla en continuo a lo largo del husillo, en el que al menos una transformación química se genera voluntariamente de manera controlada, especialmente mediante el control de la temperatura y/o de la velocidad de cizallamiento inducida por el o los perfiles de husillo. En la presente invención, la transformación química consiste especialmente en la transformación química del precursor que comprende silicio y fósforo en carga ignífuga mediante un procedimiento sol-gel (hidrólisis-policondensación).

En una realización particularmente preferida, el mezclador longitudinal de husillo es una extrusora. Se habla entonces más particularmente de extrusión reactiva. La extrusión reactiva permite, por lo tanto, realizar una mezcla en continuo en el interior de una extrusora en la que se genera voluntariamente al menos una transformación química de manera controlada, además de los mecanismos termomecánicos bien conocidos.

La extrusora de la invención puede comprender uno o varios husillos en el interior de dicha extrusora.

El o los husillos se extienden a lo largo del eje longitudinal de la extrusora, y se accionan en rotación alrededor de su eje longitudinal.

Cuando la extrusora comprende un solo husillo, se habla de extrusora monohusillo; y cuando la extrusora comprende dos husillos, se habla de extrusora de doble husillo. Se prefiere una extrusora monohusillo.

La extrusora puede comprender una o varias zonas de introducción del material a lo largo de su eje longitudinal.

La extrusora puede además comprender una o varias zonas de calentamiento, que permiten controlar la temperatura en una o varias zonas de calentamiento del mezclador.

La velocidad de cizallamiento dentro de la extrusora se puede controlar fácilmente. A título de ejemplo, va de 1 s⁻¹ a 5000 s⁻¹.

La velocidad del husillo de la extrusora también se puede controlar fácilmente. A título de ejemplo, puede oscilar de 5 rpm hasta 50 rpm.

Cuando las etapas 1) y 2), o las subetapas 1-i), 1-ii), 1-iii) y la etapa 2) se efectúan con la ayuda de una extrusora, comprenden preferentemente las subetapas siguientes:

- la introducción del polímero orgánico termoplástico, especialmente en forma de pastillas, por medio de una tolva de dicha extrusora, en una zona de alimentación (de manera que el polímero orgánico termoplástico se funda) (subetapa 1-i),

5 - la introducción del precursor de la carga ignífuga por medio de un manguito de dicha extrusora, en una primera zona de transporte aguas abajo de la zona de alimentación, para formar dicha composición [subetapa 1-ii), y subetapa 1-iii), si existe uno cualquiera del tetraalcoxilano, el agente de reticulación, el catalizador, la carga inerte o la carga ignífuga diferente de la obtenida a partir del precursor que comprende silicio y fósforo, tal como se define en la invención], y

10 - el recorrido de la composición a lo largo de la extrusora hasta el cabezal de la extrusora a fin de transformar el precursor en carga ignífuga [etapa 2)].

15 La zona de alimentación está preferentemente a la temperatura suficiente, tal como se define en la invención, de manera que el polímero orgánico termoplástico así introducido en la extrusora se funda.

Después de la introducción del precursor, la composición así formada se impulsa por el husillo a lo largo de la extrusora hasta el cabezal de la extrusora según la etapa 2).

20 Cuando el polímero orgánico termoplástico comprende unas funciones reactivas F¹ y/o F² tales como se definen en la invención, se introduce preferentemente de manera directa con dichas funciones reactivas por medio de la tolva.

La etapa 3) se puede efectuar por extrusión, especialmente con la ayuda de una extrusora que comprende una boquilla en la salida de la extrusora.

25 Cuando se utiliza una extrusora en las etapas 1) y 2), la etapa 3) puede ser realizar ventajosamente de forma continua en la misma extrusora.

30 La invención se entenderá mejor, y otros objetivos, detalles, características y ventajas de esta se destacarán más claramente durante la descripción siguiente de realizaciones particulares de la invención, dadas únicamente a título ilustrativo y no limitativo, en referencia a la figura 1 anexa.

35 La figura 1 representa una vista esquemática de sección de un cable eléctrico según una realización de la presente invención.

Por razones de claridad, sólo se han representado de manera esquemática en estas figuras los elementos esenciales para la comprensión de la invención, y eso sin respetar la escala.

40 El cable eléctrico 10, ilustrado en la figura 1, corresponde a un cable eléctrico de media tensión resistente al fuego. Este cable eléctrico 10 comprende: un elemento eléctricamente conductor central alargado 20 y una capa eléctricamente aislante 30 tal como se define en la invención.

La presente invención se ilustra mediante el ejemplo siguiente, al cual no está, sin embargo, limitada.

45 **Ejemplo**

Las materias primas utilizadas en el ejemplo se enumeran a continuación:

- 50 - ortosilicato de tetraetilo (TEOS) (98%), Sigma-Aldrich,
- Azobisisobutironitrilo (AIBN, 98%), Sigma-Aldrich,
- 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno (DOPO), ABCR Gelest,
- 55 - Tetrahidrofurano (THF), Carlo Erba Reagents,
- Polipropileno HP 500N, LyondellBasell,
- Talco, Imerys, y
- 60 - Estearato de calcio (Ceasit Av Veg), Baerlocher.

Todos los materiales se utilizaron tal cual se recibieron.

65

ES 2 882 201 T3

1. Preparación del precursor de la carga ignífuga

Se colocaron 5 g de DOPO en un matraz de dos bocas bajo agitación, bajo atmósfera de nitrógeno, a 80°C. El DOPO se secó así durante varios minutos, después se añadieron 25 ml de THF. Una vez solubilizado el DOPO en el THF, se añadieron 6,6 g de TEOS. La solución resultante se agitó durante 15 minutos. Finalmente, se añadieron 0,19 g de AIBN a la disolución. La temperatura se mantuvo a 80°C durante 10 horas. El precursor líquido obtenido se purificó por evaporación rotativa a 160°C, a fin de eliminar cualquier exceso de disolvente o de TEOS.

2. Preparación del material que constituye la capa eléctricamente aislante

La preparación de la capa se realizó por vía fundida por extrusión reactiva, con la ayuda de una extrusora de doble husillo corrotativa.

Para hacer esto, se introdujo a través de la tolva de la extrusora una mezcla que comprendía el 93% en masa de polipropileno, el 5% en masa de talco, y el 2% en masa de estearato de calcio (2%), con respecto a la masa total de la mezcla, la temperatura de extrusión fue de 200°C.

Después, el precursor líquido obtenido en la etapa anterior se introdujo en la extrusora, especialmente a través de un punto de inyección líquida a nivel del manguito, utilizando una bomba hidrostática. El precursor representó aproximadamente el 30% en masa con respecto a la masa total de dicho precursor líquido y de dicha mezcla. Se utilizó un perfil de husillo adecuado para facilitar la inyección del precursor en la extrusora.

A la salida de la extrusora, el material obtenido se enfrió en un baño de enfriamiento con agua, se secó y se granuló.

El material se secó después durante 4h a 70°C, y se prensaron después unas muestras de dicho material en forma de placas de 1 mm y 1,6 mm.

El material obtenido tiene una densidad de 1,05 g/cm³, un módulo de tracción de 1450 MPa, una resistencia a la tracción de 24 MPa, y un alargamiento a la rotura del 35%, medidos según la norma IEC60811-1-1.

La temperatura de funcionamiento del material es de 105°C.

Por otro lado, el material cumple con la norma de resistencia a la llama UL 94 V1 (con un grosor de 1,6 mm).

REIVINDICACIONES

1. Cable de energía y/o de telecomunicación que comprende al menos un elemento conductor alargado y al menos una capa eléctricamente aislante que rodea dicho elemento conductor alargado, caracterizado por que:

- la capa eléctricamente aislante comprende una matriz polimérica orgánica en la que se dispersa una carga ignífuga que comprende una red macromolecular de óxido de silicio funcionalizado mediante funciones de fosfonato, y

- la capa eléctricamente aislante se obtiene a partir de una composición que comprende al menos un polímero orgánico termoplástico y al menos un precursor de dicha carga ignífuga que comprende silicio y fósforo.

2. Cable según la reivindicación 1, caracterizado por que las funciones fosfonato son unas funciones monoéster de ácido fosfónico [-PO(OR)(OH)], unas funciones diéster de ácido fosfónico [-PO(OR)₂], unas funciones ácido fosfónico [-PO(OH)₂] o una de sus mezclas, representando R un grupo alquilo que comprende de 1 a 12 átomos de carbono.

3. Cable según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la red macromolecular de óxido de silicio de la carga ignífuga está funcionalizada por unas funciones fosfonato a través de un brazo de enlace L, siendo dicho brazo de enlace L una cadena alquileno lineal o ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

4. Cable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la carga ignífuga es un polímero de óxido de silicio que lleva unos grupos orgánicos R¹ que responden a la fórmula -(CH₂)_n-R², en la que 0 ≤ n ≤ 5, y R² representa:

- un grupo monoéster de ácido fosfónico [-PO(OR)(OH)],

- un grupo diéster de ácido fosfónico [-PO(OR)₂],

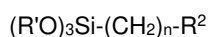
- un grupo ácido fosfónico [-PO(OH)₂],

- una de sus mezclas,

siendo R tal como se define en la reivindicación 2.

5. Cable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la carga ignífuga está en forma de partículas.

6. Cable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el precursor de dicha carga ignífuga responde a la fórmula siguiente:



en la que n y R² son tales como se definen en la reivindicación 4, y R' es un grupo alquilo que comprende de 1 a 12 átomos de carbono.

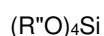
7. Cable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición comprende del 10 al 30% en masa del precursor de dicha carga ignífuga con respecto a la masa total de la composición.

8. Cable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polímero orgánico termoplástico de la composición se selecciona entre los homo- y los copolímeros de olefinas.

9. Cable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el polímero orgánico termoplástico comprende una o varias funciones reactivas F¹ capaces de reaccionar con la carga ignífuga y/o el precursor de la carga ignífuga.

10. Cable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición comprende del 70 al 99% en masa del polímero orgánico termoplástico con respecto a la masa total de la composición.

11. Cable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición comprende además un tetraalcoxilano que responde a la fórmula siguiente:



en la que R'' es un grupo alquilo que comprende de 1 a 12 átomos de carbono.

12. Cable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición comprende además un catalizador de condensación.

13. Cable según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición comprende además un agente de reticulación.
- 5 14. Procedimiento de fabricación de un cable de energía y/o de telecomunicación tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende al menos las etapas siguientes:
- 1) la preparación de una composición tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 6 a 13, estando el polímero orgánico termoplástico en estado fundido,
- 10 2) el calentamiento de la composición de la etapa 1), a una temperatura suficiente, a fin de mantener el polímero orgánico termoplástico en estado fundido, y
- 3) la aplicación de la composición calentada de la etapa 2) alrededor de al menos un elemento conductor alargado de dicho cable de energía y/o de telecomunicación,
- 15 a fin de formar una capa eléctricamente aislante.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que la etapa 1) se efectúa según las subetapas siguientes:
- 20 1-i) el calentamiento de al menos un polímero orgánico termoplástico a una temperatura suficiente, que va de 60°C a 200°C, a fin de que esté en estado fundido,
- 25 1-ii) la adición de dicho precursor de dicha carga ignífuga que comprende silicio y fósforo a dicho polímero orgánico termoplástico calentado de la subetapa 1-i), y
- 1-iii) eventualmente, la adición de un tetraalcoxilano y/o un agente de reticulación y/o un catalizador y/o una carga inerte y/o una carga ignífuga diferente de la obtenida a partir del precursor que comprende silicio y fósforo, si existen.
- 30 16. Procedimiento según la reivindicación 14 o 15, caracterizado por que las etapas 1) y 2) o las sub etapas 1-i), 1-ii), 1-iii), y la etapa 2), se efectúan con la ayuda de una extrusora.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que las etapas 1) y 2) o las subetapas 1-i), 1-ii), 1-iii), y la etapa 2), comprenden las subetapas siguientes:
- 35 - la introducción del polímero orgánico termoplástico en forma de pastillas, por medio de una tolva de dicha extrusora, en una zona de alimentación,
- la introducción del precursor de la carga ignífuga por medio de un manguito de dicha extrusora en una primera zona de transporte aguas abajo de la zona de alimentación para formar dicha composición, y
- 40 - el recorrido de la composición a lo largo de la extrusora hasta el cabezal de la extrusora a fin de transformar el precursor en carga ignífuga.
- 45 18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 16 o 17, caracterizado por que la etapa 3) se efectúa por extrusión en continuo en la misma extrusora que la de las etapas 1) y 2), o de las subetapas 1-i), 1-ii), 1-iii), y de la etapa 2).

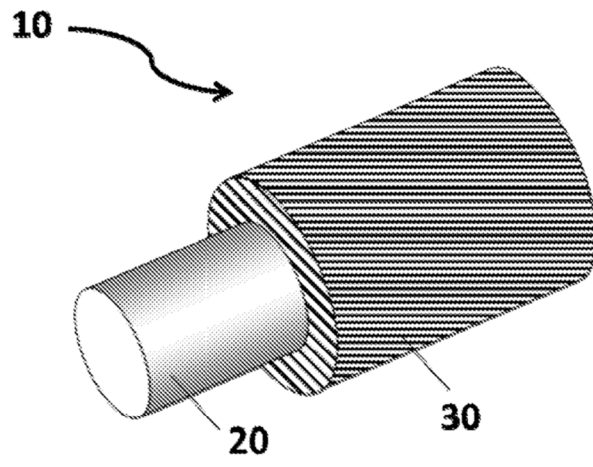


FIG. 1