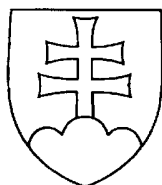


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ
PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

(11), (21) Číslo dokumentu:

610-2003

- (22) Dátum podania prihlášky: **21. 5. 2003**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **02380109.5**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **27. 5. 2002**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **EP**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **2. 3. 2004**
Vestník ÚPV SR č.: **3/2004**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT:
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT:

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁷ :

C09K 21/00

(71) Prihlasovateľ: **DRAKA CABLES INDUSTRIAL, S. A., Santa Perpetua de Mogoda, ES;**

(72) Pôvodca: **Arbues Alfredo Ruano, Santa Perpetua de Mogoda, ES;**

(74) Zástupca: **Bušová Eva, JUDr., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Oplášťovanie nízkonapäťových káblov**

(57) Anotácia:

Je opísané odplášťovanie nízkonapäťových káblov triedy C, ktorého prevádzková teplota je medzi $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+125\text{ }^{\circ}\text{C}$, pre automobily, lietadlá, člny, so zmenšenou a/alebo veľmi tenkou izoláciou polymérového zloženia, bez halogénov. Oplášťovanie je vyrobené za použitia termoplastického, nezosieťovaného materiálu, vytvoreného ako zmes pevnej fázy tvorenej zmesou rôznych polypropylénov s očkovacími činidlami primeranej tekutosti na vytlačanie, pružnej fázy tvorenej zmesou rôznych polyetylénov primeranej tekutosti na vytlačanie s hustotou $> 0,906\text{ g/cm}^3$, a ohňovzdornej minerálnej náplne tvorenej hydroxidom horečnatým, so synergickými činidlami.

Oplášťovanie pre nízkonapäťové káble

Oblasť techniky

Predmetom tohoto vynálezu je, ako je vyjadrené v opisnej časti, oplášťovanie pre nízkonapäťové káble, konkrétne pre káble triedy C, pre automobily, lietadlá, člny atď. so zmenšenou termoplastickou izoláciou (hrúbka izolačnej steny: 0,25 mm) a/alebo veľmi tenkou izoláciou (hrúbka izolačnej steny: 0,20 mm). Pokrývajú prevádzkové teploty $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+125\text{ }^{\circ}\text{C}$ a sú bez halogénov a ťažkých kovov, t. j. šetrné k životnému prostrediu.

Špecificky sa navrhované oplášťovanie pre elektrické káble s viacjadrovým vodičom a primárnou izoláciou (jedno jednoduché opláštenie) vyznačuje výnimočnými mechanickými vlastnosťami navzdory vysokému obsahu ohnivzdornej náplne (hustota v rádu $1,4\text{ g/cm}^3$, vysokou odolnosťou proti teplu, vynikajúcou funkciou v chlade (-40°C) a odolnosťou proti ohňu (vyhovuje skúške IZO 6722 a vertikálnej skúške).

Doterajší stav techniky

Použitie výrobkov založených na PVC a PE/PP s halogenovanou ohňuvzdornou izoláciou ako primárnou izoláciou káblov pre automobily je z hľadiska dopadu na životné prostredie, spôsobené recyklovateľnosťou halogénovaných výrobkov nahradené roztokmi bez halogénov. Tento trend na automobilovom trhu sa nepochybne v blízkej budúcnosti rozšíri na ostatné trhy.

Na výrobu primárnej izolácie pre káble do automobilov bežne používané kompozície bez halogénov sú založené na polypropylénu alebo polyetylénu, zahrnujúcom minerálnu náplň, ako oheň spomaľujúce činidlo (spravidla hydrat oxidu hlinitého alebo hydroxid horečnatý).

Dosiahnutie dobrej odolnosti proti ohňu vyžaduje použitie veľmi veľkých podielov ohňuvzdornej minerálnej náplne (42 % až 70 % celkovej hmotnosti výrobku, v závislosti na skúške plameňom, ktorej má vyhovovať).

Veľký problém pri navrhovaní kompozície tohoto druhu je dosiahnutie dobrých mechanických vlastností na ťah, predĺženie a húževnatosti pri nízkej teplote, a lepšej chemickej odolnosti a vynikajúcej tepelnej stability, aj keď kábel je v styku s lepiacimi páskami nižšej prevádzkovej teploty, ako je teplota kábla za podmienok starnutia kábla (skúška zlučiteľnosti s páskou).

Patent EP-A- 859 375 opisuje dvojité vrstvy automobilového kábla, t.j. zahrnujúcu primárnu izoláciu (vrstva, ktorá pokrýva elektrický vodič) vyrobenú za použitia polyolefínu plášť vyrobený zo silikónového druhého produktu.

Patent DE- A 196 32 153 sa týka použitia halogénov bez termoplastických zmesí pre elektrické káble. Tieto zmesi sú založené na polypropylénu, etylénvinylacetátu (EVA) a/alebo kopolyméroch a hydroxidu horečnatom ako ohňuvzdornej náplne.

Patenty EP - A- 893 801 a EP A 893 802 sa týkajú použitia káblov s dvojitou vrstvou, na prenos energie, prenos dát alebo pre obidve funkcie v kombinácii. Najmenej

jedna z týchto dvoch vrstiev so zlepšenými mechanickými (zvlášť v predĺžení pri pretrhnutí) a elektrotechnickými vlastnosťami, je založená na termoplastickom materiále bez halogénov.

Patent US-A-5 246 783 opisuje káble s primárnou izoláciou z polyméru založeného na etylénovom kopolymére, s aspoň jedným C₃-C₂₀ α -olefínom.

Patent WO-A 96/23311 sa týka nízkonapäťových káblov s dvoma vrstvami termoplastu, vhodných pre vysoké prúdy. Primárna izolácia, navrhnutá na použitie pri prevádzkových teplotách nižších ako 70 °C, je vyrobená na báze polyetylénu so sadzami ako prímiesou, zatiaľ čo plášť, navrhnutý pre maximálne prevádzkové teploty 90 °C, je vyrobený na báze termoplastických elastomérov (dvojfázových zmesí PP/EPR, PP/EPDM so sadzami ako prímiesou.

Žiadne z týchto skôr známych riešení neposkytuje termoplastickú kompozíciu bez halogénov a ťažkých kovov (šetrnú k životnému prostrediu) vhodnú na výrobu zmenšenej izolácie (hrúbka izolačnej steny: 0,25 mm) a/alebo veľmi tenkej izolácie (hrúbka izolačnej steny : 0,22 mm) pre nízkonapäťové káble triedy C (prevádzková teplota -40 °C až +125 °C) pre automobily, vyznačujúca sa hustotou 1,5 g/cm³, dobrými mechanickými vlastnosťami, na ťah, predĺženie a húževnatosť pri nízkych teplotách, lepšou chemickou odolnosťou proti chemickým činiteľom v automobile a vynikajúcou tepelnou stabilitou, schopnou prejsť tak náročnú skúšku ako je tá vzťahujúca sa k zlučiteľnosti s lepiacou páskou.

Podstata vynálezu

Tento vynález sa týka opláštenia pre nízkonapäťové káble na báze termoplastického materiálu, vytvoreného ako zmes:

- 1) pevnej fázy, zmesi rôznych polypropylénov s očkovacím činidlom primeranej tekutosti pre vytlačanie,
- 2) pružnej fázy, zmesi rôznych polyetylénov primeranej tekutosti pre vytlačanie, hustoty $> 0,905 \text{ g/cm}^3$
- 3) ohňuzdornej minerálnej náplne (hydroxid horečnatý) so synergicky pôsobiacimi činidlami.

Táto zmes sa vyznačuje vzájomným pomerom 50-80 pevnej fázy vzhľadom k 50-20 pružnej fázy.

Kompozícia pevnej fázy je vytvorená na báze zmesi:

- a) húževnatého polypropylénového kopolyméru s očkovacími činidlami (MFR $230 \text{ }^\circ\text{C}/,216 \text{ kg} > 1,5 \text{ g}/10 \text{ min}$, modul pružnosti v ťahu $> 1000 \text{ MPa}$ a pevnosť v ťahu na medzi pružnosti $> 20 \text{ MPa}$ podľa IZO 527/1+2, teplota podľa Vicata $> 125 \text{ }^\circ\text{C}$ podľa IZO 306) a
- b) vysokomolekulárneho štatistického polypropylénu (MFR $230 \text{ }^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg} > 1,5 \text{ g}/10 \text{ min}$, modul pružnosti v ťahu $> 800 \text{ MPa}$ a pevnosť v ťahu na medzi pružnosti $> 20 \text{ MPa}$ podľa IZO 527/1+2, teplota podľa Vicata $> 125 \text{ }^\circ\text{C}$ podľa IZO 306).

Zmesi a) a b) v pomere medzi 50/50 až 90/10 dovoľujú dobre zvoliť rovnováhu medzi odolnosťou proti chladu (-40°C) a odolnosťou proti abrazii, ktoré majú byť získané.

Kompozícia pevnej fázy je vytvorená na báze zmesi:

- c) húževnatej kopolymérnej polyetylénovej živice, vyrábanej spoločnosťou INSITE (MFR 190 °C/2,16 kg > 0,5 g/10 min, pevnosť na medzi klzu > 10 MPa a predĺženie na medzi pevnosti > 500 % podľa ASTM D-882 MPa, bod mäkknutia podľa Vicata > 100 °C podľa IZO 306) a
- d) polyolefínového plastoméru vyrábaného spoločnosťou INSITE (MFR 190 °C/2,16 kg > 0,5 g /10 min, pevnosť na medzi klzu > 7 MPa a predĺženie na medzi pevnosti > 500 % podľa ASTM D-882 MPa, bod mäkknutia podľa Vicata > 70° C podľa IZO 306).

Zmesi c)a a d) v pomere medzi 50/50 až 90/10 dovoľujú dobre zvoliť rovnováhu medze odolnosti proti chladu (-40 °C) a odolnosti proti abrazii, ktoré majú byť získané.

Vzhľadom na ohňuvzdornú minerálnu náplň, potrebnú na vyhovenie rôznym skúškam plameňom a k danej teplote transformácie polyméru v pevnej fáze, bolo navrhnuté použitie hydroxidu horečnatého, s nasledujúcim granulometrickým rozdelením:

d10: 0,50 - 0,80 μm

d50: 1,40 - 1,80 μm

d90: 2,80 - 4,80 μm

s merným povrchom medzi 4,0 - 6,0 m²/g.

Tieto vlastnosti, v kombinácii s potrebou povrchovej úpravy hydroxidu horečnatého, umožňujú zlepšenie ohňuvzdorných vlastností a získanie prijateľných hodnôt predĺženia.

Hrúbka primárnej izolácie (0,20 - 0,25 mm) umožňuje optimalizáciu množstva ohnivzdornej úpravy, ale skúška plameňom bola veľmi prísna (90°) a z tohoto dôvodu bolo minimálne množstvo (zistené empiricky) hydroxidu horečnatého, potrebné na vyhovenei tejto skúške 55 % až 70 % z celkovej hmotnosti kompozície, pričom ako synergické činidlo je pridané množstvo 0,5 % až 2 % z celkovej hmotnosti kompozície EVA (70% acetátu).

Toto všetko vedie k nasledujúcemu zloženiu:

Húževnatý polypropylénový	
Kopolymér	90 - 50 > 7,0% - 28,0 %
Štatistický polypropylén	10 - 50 > 7,0 % - 28,0 %
Upravená polyetylénová	
Živica	50- 10 > 7,0 % - 17,0 %
Polyolefínový plastomér	50 -90 > 7,0 % - 17,0 %
Hydroxid horečnatý	55 % - 70 %
EVA 700	0,5 % - 2,0 %
Irganox 1010	1,0 % - 5,0 %
Irganox MD 1024	0,1 % - 0,5 %

Príklady uskutočnenia vynálezu

Oplášťovanie pre nízkonapäťové káble podľa tohoto vynálezu sa vyznačuje zmenšenou a/alebo veľmi tenkou primárnou izoláciou založenou na termoplastickom materiále, utvorenom ako zmes: pevnej fázy, zmesi rôznych polypropylénov s očkovacími činidlami primeranej tekutosti na vytlačanie; pružnej fázy, zmesi rôznych polyetylénov primeranej tekutosti na vytlačanie, hustoty > 0,906 g/cm³; a ohnivzdornej minerálnej náplne, hydroxidu horečnatého so synergickými činidlami.

Pevná fáza je zmes húževnatého polypropylénového kopolyméru s očkovacími činidlami (MFR 230 °C/2,16 kg > 1,5 g/10 min, modul pružnosti v ťahu > 1000 M/a a pevnosť v ťahu v medzi pružnosti > 20 MPa podľa IZO 527/1+2, teplota podľa Vicata > 125°C podľa IZO 306) a vysokomolekulárneho štatistického polypropylénu (MFR 230 °C/2,16 > 1,5 g/10 min, modul pružnosti v ťahu > 800 MPa a pevnosť v ťahu v medzi pružnosti > 20 MPa podľa IZO 527/1+2, teplota podľa Vicata > 125°C podľa IZO 306) s pomerom polypropylénový kopolymér/štatistický polypropylén medzi 50/50 a 90/10.

Pružná fáza je tvorená zmesou húževnatej kopolymérnej polyetylénovej živice vyrábanej spoločnosťou INSITE (MFR 190 °C/2,16 kg > 0,5 g/10 min, pevnosť na medzi klzu > 10 MPa a predĺženie na medzi pevnosti > 500 % podľa ASTM D-882 MPa, bod mäkknutia podľa Vicata > 100 °C podľa IZO 306), a polyolefínovým plastomérom vyrábaným spoločnosťou INSITE (MFR 190 °C/2,16 kg > 0,5 g/10 min, pevnosť na medzi klzu > 7 MPa a predĺženie na medzi pevnosti > 500 % podľa ASTM D-882 MPa, bod mäkknutia podľa Vicata > 70 °C podľa IZO 306) s pomerom kopolymorný polyetylén/polyolefínový plastomer medzi 50/50 a 10/90.

Ohňuvzdorný systém je založený na hydroxidu horečnatom s nasledujúcim granulometrickým rozdelením:

d10: 0,50 - 0,80 μm

d50: 1,40 - 1,80 μm

d90: 2,80 - 4,80 μm

s merným povrchom medzi 4,0 - 6,0 m²/g a povrchovou úpravou, ktorá umožňuje zlepšenie ohňuvzdorných vlastností a získanie prijateľných hodnôt ťažnosti pri podiele 55 % - 70 % hmotnosti z celkovej hmotnosti zmesi.

Primárna izolácia zodpovedá nasledujúcej termoplastickej kompozícii.

Húževnatý polypropylénový Kopolymér	70 > 25 %
Štatistický polypropylén	30 > 25 %
Upravená polyetylénová živica	40 > 11,2 %
Polyolefinový plastomer	60 > 11,2 %
Hydroxid horečnatý	60 %
EVA 700	1 %
Irganox 1010	2,5 %
Irganox MD 1024	0,3 %

V rámci opísaného princípu nové znaky, ktoré sú predmetom ochrany, sú uvedené v nárokoch.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Oplášťovanie pre nízkonapäťové káble pre automobily, lietadlá, člny, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že má zmenšenú a/alebo veľmi tenkú izoláciu na báze termoplastického materiálu vytvoreného ako zmes: pevnej fázy, zmesi rôznych polypropylénov s očkovacími činidlami, s primeranou tekutosťou na vytlačanie; pružnej fázy, zmesi rôznych polyetylénov s primeranou tekutosťou pre vytlačanie s hustotou $> 0,0906 \text{ g/cm}^3$; a ohňuvzdornej minerálnej náplne, hydroxidu horečnatého so synergickými činidlami.
2. Oplášťovanie pre nízkonapäťové káble podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že pomer pevnej fázy vzhľadom k pružnej fáze je 50 až 80 ku 50 až 20.
3. Oplášťovanie pre nízkonapäťové káble podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že pomer pevnej fázy vzhľadom k pružnej fáze je 72/82.
4. Oplášťovanie pre nízkonapäťové káble podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že pevná fáza je tvorená zmesou húževnatého polypropylénového kopolyméru s očkovacími činidlami (MFR $230^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg} > 1,5 \text{ g}/10 \text{ min}$, modul pružnosti v ťahu $> 1000 \text{ MPa}$ a pevnosť v ťahu na medzi pružnosti $> 20 \text{ MPa}$ podľa IZO 306) a vysokomolekulárneho štatistického polypropylénu (MFR $230^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg} > 1,5 \text{ g}/10 \text{ min}$, modul pružnosti v ťahu $> 800 \text{ MPa}$ a pevnosť v ťahu v medzi pružnosti $> 20 \text{ MPa}$ podľa IZO 527/1+2, teplota podľa Vicata $> 125^\circ\text{C}$ podľa IZO 306), s pomerom polypropylénového kopolyméru ku štatistickému polypropylénu 50/50 až 90/10.

5. Oplášťovanie pre nízkonapäťové káble podľa nároku 4, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že pevná fáza je tvorená zmesou húževnatého polypropylénového kopolyméru s očkovacími činidlami a vysokomolekulárneho štatistického polypropylénu v pomere 70/30.
6. Oplášťovanie pre nízkonapäťové káble podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že pružná fáza je tvorená zmesou húževnatej kopolymérnej polyetylénovej živice, vyrábanej spoločnosťou INSITE (MFR 190 °C/2,16 kg > 0,5 g/10 min, pevnosť na medzi klzu > 10 MPa a predĺženie namedzi pevnosti > 500 % podľa ASTM D-882 MPa, bod mäkknutia podľa Vicata > 100°C podľa IZO 306) a polyolefínového plastoméru, vyrábaného spoločnosťou INSITE (MFR 190°C/2,16 kg > 0,5 g/10 min, pevnosť na medzi klzu > 7 MPa a predĺženie na medzi pevnosti > 500 % podľa ASTM D-882 MPa, bod mäkknutia podľa Vicata > 70°C podľa IZO 306), s pomerom húževnatého polyetylénu ku polyolefínovému plastoméru 50/50 až 10/90.
7. Oplášťovanie pre nízkonapäťové káble podľa nároku 6, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že pružná fáza je tvorená zmesou húževnatého kopolyméru upravenej živice a polyolefínového plastoméru v pomere 40/60.
8. Oplášťovanie pre nízkonapäťové káble podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že ohňuvzdorný systém je na báze hydroxidu horečnatého s nasledujúcim granulometrickým rozdelením:

d10: 0,50 - 0,80 μm

d50: 1,40 - 1,80 μm

d90: 2,80 - 4,80 μm

s merným povrchom medzi 4,0 až 6,0 m²/g a povrchovou úpravou, ktorá umožňuje zlepšenie ohňuvzdorných vlastností a získanie prijateľných hodnôt ťažnosti, a je obsiahnutý v množstve 55 % až 70 % hmotnosti z celkovej hmotnosti zmesi.

9. Oplášťovanie pre nízkonapäťové káble podľa nároku 8, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že hydroxid horečnatý je obsiahnutý v množstve 60 % hmotnosti z celkovej hmotnosti zmesi.
10. Oplášťovanie pre nízkonapäťové káble podľa predchádzajúceho nároku v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že EVA (70 % acetátu), použitý ako synergické činidlo v ohňuvzdornej zmesi, je obsiahnutý v množstve 0,5 % až 2 % z celkovej hmotnosti zmesi.
11. Oplášťovanie pre nízkonapäťové káble, podľa nároku 10, v y z n a č u j ú c e s a t ý m, že primárna izolácia je tvorená termoplastickou kompozíciou v zložení:

Húževnatý polypropylénový kopolymér	70 > 25 %
Štatistický polypropylén	30 > 25 %
Upravená polyetylénová živica	40 > 11,2 %
Polyolefinový plastomér	60 > 11,2 %
Hydroxid horečnatý	60 %
EVA 700	1 %
Irganox 1010	2,5 %
Irganox MD 1024	0,3 %