



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	430.386	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		25-9-74	

PATENTE DE INVENCION

P.- 58.574

41D-1380-  
Mackenzie, Jr.  
et al

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
400.830	26-9-73	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	COBF	

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CONDUCTORES ELECTRICOS AISLADOS"

71 SOLICITANTE (S)

GENERAL ELECTRIC COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1 River Road, Schenectady, N.Y., Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)

Burton Thornley MacKenzie, Jr. y Sidney Rothenberg

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. OSCAR DE ELZABURU MARQUEZ

MCG

POOR  
QUALITY

FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

Los sistemas de retardación de fuego basados en la combinación de materiales que contienen halógeno con  
5 compuestos de antimonio tales como óxidos o haluros de antimonio, se han utilizado extensamente antes de ahora para comunicar resistencia a la llama y a la combustión en composiciones polímeras y otros materiales. Por ejemplo, la  
10 patente de los EE.UU. 2.480.298, del 30 de agosto de 1949, enseña el uso de al menos 6 por ciento en peso de un hidrocarburo clorado, en combinación con 20 a 35 por ciento en peso de trióxido de antimonio, como agente o sistema para comunicar propiedades a prueba de llama, para composiciones de polietileno.

15 La necesidad de obtener una resistencia más eficaz a la llama o al fuego, en productos polímeros y otros materiales, ha impulsado además los esfuerzos para perfeccionar este sistema básico de combinaciones de materiales halogenados y compuestos de antimonio, tal como los que se  
20 exponen en las patentes de los EE.UU. 3.582.518, 3.740.245 y 3.741.893. Otras patentes recientes, incluyendo las patentes de los EE.UU. 3.340.226 y 3.705.128, han propuesto el uso de una variedad de composiciones metálicas, tales como, por ejemplo, compuestos de estaño y cinc, como sustitutos o suplementos de los compuestos de antimonio en  
25

sistemas de retardación de fuego que contienen halógeno, como medio para reforzar la resistencia a la llama y superar los inconvenientes de este sistema básico.

5

#### RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención implica el descubrimiento de una mejora en aquellos sistemas básicos y usuales de retardación de fuego que contienen un material halógeno y un compuesto de antimonio, y comprende la sustitución del compuesto de antimonio, o el compuesto metálico equivalente al mismo en el sistema, por un componente más eficaz y económico, concretamente un óxido de hierro o cobre y combinaciones de ellos. Por tanto, la invención comprende sistemas de retardación de fuego nuevos y más eficaces, compuestos por combinaciones nuevas y mejoradas de ingredientes más económicos, y las composiciones resultantes y el método para obtener tales composiciones.

20

#### BREVE DESCRIPCION DEL DIBUJO

El dibujo comprende una vista en perspectiva que ilustra un producto conductor aislado, manufacturado según la invención.

25

DESCRIPCION DE REALIZACIONES PREFERIDAS

5           La invención comprende la sustitución o el suplemento de los compuestos de antimonio tales como óxidos o haluros de antimonio, u otros equivalentes de compuesto metálico de los mismos, en sistemas de retardación de fuego de hidrocarburos que contienen halógeno, con componentes más eficaces y de menor coste que comprenden óxido férrico, 10           óxido ferroso, óxido cuproso y óxido cúprico en partículas, o mezclas de ellos. Los perfeccionamientos y las ventajas de la invención se derivan de tanto la superior eficacia descubierta de los óxidos de hierro o cobre en combinación con un hidrocarburo que contiene halógeno, como sistema de retardación de fuego, con lo que se consigue una resistencia 15           aumentada a la llama y a la combustión, como de los en general menores costes de los óxidos de hierro o cobre, en comparación con el coste de los compuestos de antimonio y muchos de sus equivalentes de la técnica anterior.

20           Entre los sistemas reforzados de retardación de fuego de la invención se incluyen las nuevas combinaciones de óxidos de hierro u óxidos de cobre, y mezclas de ellos, con los materiales que contienen halógeno que se habían usado antes de ahora en los sistemas de retardación de fuego con compuestos de antimonio o sus equivalentes, 25           incluyendo los hidrocarburos halogenados de la patente de los

EE.UU. 2.480.293 y demás patentes de la técnica anterior  
antes citadas. Por ejemplo, los hidrocarburos halogenados  
usuales para resistencia al fuego comprenden parafina clo-  
rada, propanos clorados, propilenos clorados, hexacloroeta-  
5 no, polietileno clorado, poliisobutileno clorado, policlo-  
ruro de vinilo, policloruro de vinilideno, policloruro de  
vinilo post-clorado, polifenoles clorados, naftalenos clo-  
rados, hexaclorobenceno, indenos clorados, poliestirenos  
clorados, difenilalcanos clorados, y sus equivalentes bro-  
10 mados o con otros halógenos. También se incluyen como hi-  
drocarburos halogenados usuales los retardadores de llama  
halogenados de marca registrada, tales como el Dechlorane  
Plus 515 de Hooker Chemical Company, Chlorowax de Diamond  
Alkali Company, y productos similares.

15 Las proporciones de los ingredientes de las nue-  
vas combinaciones que comprenden los sistemas de retarda-  
ción de fuego de esta invención, y también las cantidades  
de las combinaciones del sistema añadido a composiciones  
polímeras, pueden variar considerablemente y dependen pri-  
mordialmente del grado de resistencia a la llama o a la com-  
20 bustión requerido o deseado, y también de las característi-  
cas de combustión de la composición polímera concreta tra-  
tada. Sin embargo, con los sistemas de retardación de fue-  
go de la invención, las cantidades típicas de los óxidos  
de hierro o cobre dispersar por una composición polímera  
25 comprenden aproximadamente 5 a 10 por ciento en peso de los

mismos, basado en el peso total de los componentes combustibles de la composición polímera global. Además, dado que los componentes de la invención son más eficaces que los compuestos de antimonio en los sistemas de retardación de llama, las cantidades de óxidos de hierro y cobre se pueden reducir respecto a las proporciones de antimonio antes usadas para conseguir niveles equivalentes de resistencia a la llama y al fuego, o se pueden emplear cantidades de óxidos de hierro o de cobre similares a las del uso anterior de antimonio, con el consiguiente aumento de la resistencia a la llama y al fuego. En general, las cantidades de óxidos de hierro o de cobre en partículas de al menos aproximadamente 3 por ciento hasta aproximadamente 15 por ciento en peso, basado en el peso total de los componentes combustibles de la composición polímera global, bastarán en la mayoría de las aplicaciones y proporcionarán el nivel previamente requerido de resistencia a la llama.

Las proporciones del material que contiene halógeno de las nuevas combinaciones de los sistemas de retardación de fuego mejorados de esta invención son en general las mismas empleadas en los sistemas de la técnica anterior que contienen compuestos de antimonio. Además, como es bien sabido y apreciado en la técnica, dado que es el halógeno de este componente del sistema quien proporciona la resistencia a la llama y a la combustión, suplementado o refor-

zado por la presencia de un componente de antimonio u  
otro metal, la cantidad de material que contiene halógeno  
utilizada depende del contenido o de la proporción de haló-  
geno en tal material y de su disponibilidad a las tempera-  
5 turas de llama o combustión, así como del grado de infla-  
mabilidad de una composición polimérica dada y del nivel de  
resistencia a la llama y a la combustión deseado o requeri-  
do para ella. En general, los contenidos globales de haló-  
geno dentro del intervalo aproximado de alrededor de 8 a  
10 50 por ciento en peso de los mismos, basado en el peso to-  
tal de los ingredientes combustibles de las composiciones  
poliméricas, proporcionan niveles eficaces de resistencia a  
la llama y a la combustión cuando se combinan con los óxi-  
dos metálicos de la invención. Con frecuencia, aproximada-  
15 mente 15 a 35 por ciento en peso de contenido global de  
halógeno servirá para la mayoría de las aplicaciones.

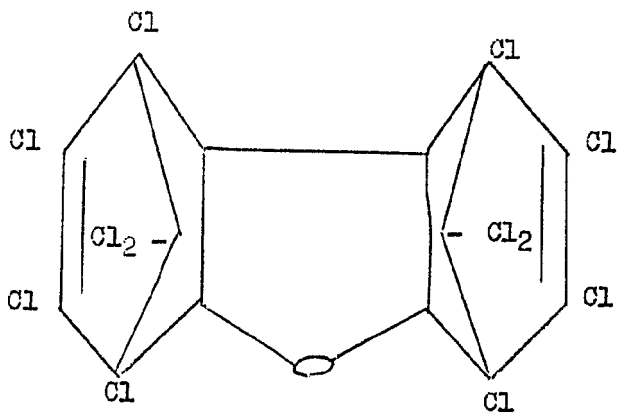
Los siguientes ejemplos y datos derivados de una  
evaluación comparativa de varios sistemas e ingredientes  
de retardación de fuego, incluyendo el sistema de la inven-  
20 ción que comprende la sustitución del trióxido de antimonio  
por proporciones menores de óxidos de costes más bajos,  
cuando se aplican a composiciones comunes de polietileno  
curado con reticulación, con un hidrocarburo típico que  
contiene cloro, demuestran la eficacia relativa de tales  
25 sistemas y las ventajas y las mejoras de la invención.

La composición polimera empleada para evaluar los efectos de los óxidos de hierro y de cobre sobre los sistemas de retardación de fuego con un material que contiene halógeno, consistía en el producto curado de la siguiente formulación típica de compuesto curable, dada en partes relativas en peso: polietileno (polietileno de baja densidad, Sinclair Koppers Co.), 100 partes; antioxidante, 1,2-trimetil-2,2,4-dihidroquinoleína polimerizada (Resina Agerite D, R.T. Vanderbilt Co.), 1 parte; coagente de curado, cianurato de triálilo, 1 parte; y agente de curado de peróxido, peróxido de di- $\alpha$ -cumilo (Du Cup R, Hercules Co.), 3,5 partes.

Para proporcionar el material que contiene halógeno para los sistemas de retardación de fuego evaluados dentro de la composición de polietileno dada, se combinaron 20 partes en peso de un retardador de llama comercial, Dechlorane 602 de Hooker Chemical Company, con dicha formulación de polietileno. El Dechlorane 602 es un producto de reacción de condensación de Diels-Alder entre 1 mol de furano y 2 moles de hexaclorociclopentadieno, que tiene un contenido de cloro de 69,4 por ciento en peso y la fórmula estructural:

25

5



10

15

20

25

La resistencia a la llama de la anterior composición de polietileno que contenía 20 partes en peso de Dechlorane 602, como patrón, y también de esta composición de base incluyendo trióxido de antimonio, borato de cinc, o un óxido de esta invención, y conteniendo en algunos casos un material adicional que contiene halógeno, se midieron, cada una, por el ensayo de Índice de Oxígeno (ASTM D-2863-70). Los materiales que contienen halógeno y/o compuestos metálicos añadidos a la composición de base dada que constituye el patrón, y los valores de índice de oxígeno del patrón solo e incluyendo los materiales que contienen halógeno y/o los compuestos metálicos añadidos, en las cantidades especificadas, se dan, todos, en la siguiente tabla de los sistemas de retardación de fuego y su resistencia relativa a la llama. Todas las cantidades de ingredientes están en partes relativas en peso, y en cada caso

la composición de base está presente en 125,5 partes en peso, en las proporciones relativas de ingredientes antes expuestas. '

EJEMPLOS

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<u>Composición de base (125,5)</u>									
Hexabromobifenilo				10	10				
Decabromobifenilo	10								
Trióxido de antimonio		10		10					
Oxido férrico. (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )			6,67		6,67				
Oxidos de hierro, Mapico Brown 421*						6,67			
Oxidos de hierro, Mapico Red 381*							6,67		
Oxido cuproso (Cu <sub>2</sub> O)								6,67	
Borato de cinc									10
Valor del Índice de Oxígeno	0,211	0,250	0,234	0,245	0,259	0,245	0,245	0,236	0,213

\*Mapico Brown 421 y Mapico Red 381 son productos de marca registrada de Binney and Smith Company, y comprenden óxidos de hierro que se venden como pigmentos y cargas para una variedad de productos.

Las composiciones de polietileno del patrón, y también comprendiendo los aditivos de cada uno de los ejemplos, se prepararon, todas, y se curaron térmicamente con el agente de curado de peróxido, de manera idéntica. Es decir, todos los ingredientes de la formulación, excepto el agente de curado de peróxido, se mezclaron primero mezclando a una temperatura de rodillos de aproximadamente 93°C durante un periodo de aproximadamente 10 minutos, en un molino de caucho de dos rodillos, después se añadió el agente de curado de peróxido, y se continuó mezclando a una temperatura de 93°C durante 3 minutos. Unas cantidades iguales de la composición mezclada del patrón y de cada muestra fueron moldeadas a aproximadamente 92 kg/cm<sup>2</sup> y 177°C durante aproximadamente 45 minutos, curando con ello por reticulación el polietileno con el agente de peróxido, y formando una probeta de ensayo que medía 115 mm x 115 mm, para evaluación de su resistencia a la llama por el método de ensayo del índice de oxígeno.

Los sistemas de retardación de fuego mejorados y más económicos que comprenden óxidos de hierro o cobre, de la presente invención, son particularmente aplicables a materiales y composiciones polímeros de poliolefinas, ya sea curados o sin curar, que comprenden polímeros que contienen etileno tales como polietileno, copolímeros de etileno y otros materiales polimerizables, y mezclas de polímeros o

copolímeros de etileno con otros materiales polímeros, tales como etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno y propileno y terpolímeros de etileno y propileno con un dieno, y similares.

5                    Las composiciones polímeras con retardación de llama de la invención son adecuadas para uso en la formación de una variedad de productos y artículos en los que la resistencia a la llama es un factor. Las composiciones proporcionadas por la invención son particularmente útiles como  
10                    aislamientos y camisas dieléctricos resistentes a la llama, para alambre y cable y otros conductores eléctricos.

                    En el dibujo se ilustra un típico producto conductor eléctrico aislado con polímero resistente a la llama, que contiene las nuevas combinaciones de ingredientes del  
15                    sistema perfeccionado de retardación de llama de la invención. Haciendo referencia al dibujo, el producto 10 aislado resistente a la llama comprende un conductor metálico compuesto por un solo hilo, como se muestra, o por un haz de hilos individuales, que tiene una cubierta 14 aislante de  
20                    la electricidad dispuesta sobre él, de una composición polímera que contiene, dispersada por ella, la combinación de un óxido de hierro o cobre con un hidrocarburo que contiene halógeno.

                    El método para hacer resistentes a la llama y combustión a los materiales polímeros, o composiciones de  
25

ellos, según la invención, comprende la adición y distribución de los componentes del nuevo sistema de retardación de fuego, que comprende un óxido de hierro o cobre en partículas con un hidrocarburo que contiene halógeno, por toda  
5 la masa del polímero, mediante cualquier técnica o aparato adecuado de mezcla o composición.

La composición con retardación de llama de la presente invención puede comprender también otros ingredientes, aditivos y agentes usuales y típicos, dependiendo del servicio a que se destinen los productos formados con ella,  
10 y sus propiedades requeridas o deseadas. Por ejemplo, otros componentes pueden comprender agentes conservadores, lubricantes, agentes de desmoldeo, pigmentos o agentes colorantes, cargas, coadyuvantes de tratamiento, agentes impermeabilizadores, agentes de copulación, y materiales adicionales a prueba de llama.  
15

Aunque la invención se ha descrito con referencia a ciertas realizaciones específicas de la misma, son posibles numerosas modificaciones, y se desea cubrir todas las modificaciones que caigan dentro del espíritu y ámbito de  
20 la invención.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 26 de Septiembre de 1973, con el nº 400.830, se acoge a los beneficios del artículo  
25 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

1ª.- Un procedimiento para preparar conductores eléctricos aislados en el que dicho aislamiento comprende una composición polímera que tiene resistencia incrementada a la llama y a la combustión, que comprende: a) mezclar a una temperatura de hasta aproximadamente 93°C los ingredientes siguientes en partes relativas en peso: 100 partes de poliolefina polímera que contiene una combinación de un hidrocarburo que contiene halógeno con al menos un óxido metálico en partículas seleccionado del grupo que consta de óxido férrico, óxido ferroso, óxido cuproso y óxido cúprico; b) añadir hasta aproximadamente 3,5 partes de un agente de curado de peróxido y alrededor de hasta 1 parte de agente de curado conjunto de cianurato de trialilo, al tiempo que se mantiene la temperatura hasta alrededor de 93°C durante aproximadamente 3 minutos; c) extruir a composición en torno a un conductor de alambre; y d) curar

dicha composición.

5                   2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que el hidrocarburo que contiene halógeno está presente en la composición aislante en cantidad suficiente para proporcionar al menos aproximadamente 8 por ciento en peso de halógeno, basado en el peso del contenido orgánico de la composición aislante, y el óxido metálico está presente en cantidad de al menos 3 por ciento en peso del contenido orgánico de la composición aislante.

10

                  3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en el que el hidrocarburo que contiene halógeno es un hidrocarburo que contiene cloro.

15                   4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en el que el contenido de cloro está en cantidad de al menos aproximadamente 15 por ciento en peso del contenido orgánico de la composición aislante, y el óxido metálico está presente en cantidad de al menos aproximadamente 5 por ciento en peso del contenido orgánico de la composición aislante.

20

                  5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 4ª, en el que el hidrocarburo que contiene cloro es el producto de reacción de condensación de un mol de furano y dos moles de hexaclorociclopentadieno.

25

                  6ª.- Un procedimiento según la reivindicación

ción 1ª, en el que la poliolefina polímera comprende polietileno.

7ª.- Un procedimiento para preparar conductores eléctricos aislados.

5

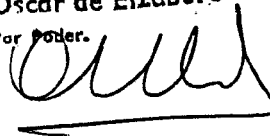
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

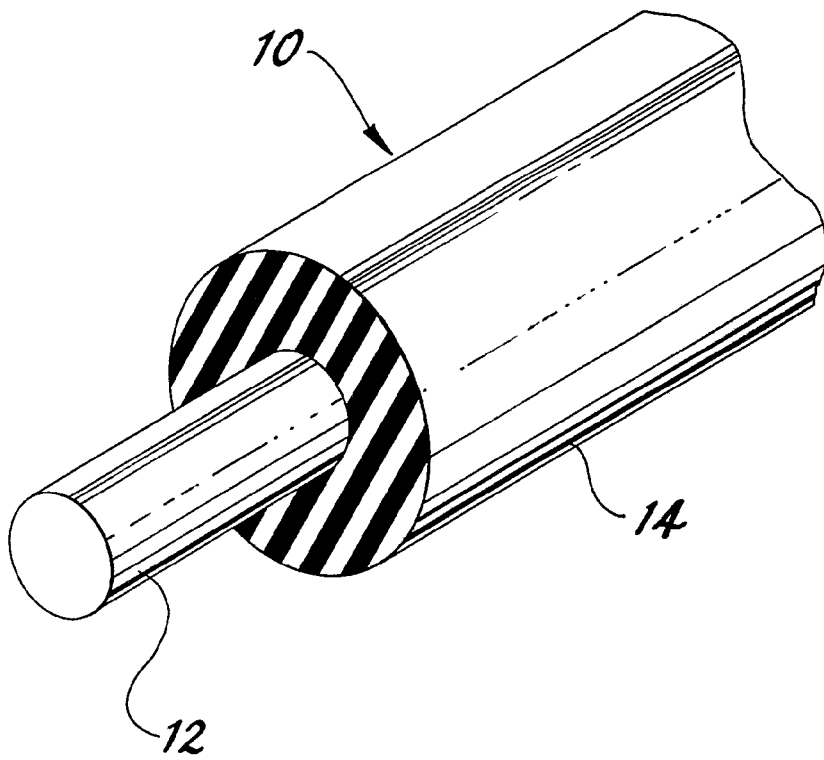
Madrid, 03 JUN 1976

P.A.

Oscar de Elizaburu  
Por Poder.



28-5-76  
VGD.



*Fig. 1.*

*W. S. ...*