

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 123**

51 Int. Cl.:
C09K 21/04 (2006.01)
C09K 21/14 (2006.01)
H01B 7/29 (2006.01)
H01B 7/295 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05714334 .9**
- 96 Fecha de presentación: **31.03.2005**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1733002**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.12.2006**

54 Título: **Composición formadora de materiales cerámicos para protección contra el fuego**

30 Prioridad:
31.03.2004 AU 2004901751

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.10.2012

73 Titular/es:
**OLEX AUSTRALIA PTY LIMITED (100.0%)
207 SUNSHINE ROAD,
TOTTENHAM, VIC 3012, AU**

72 Inventor/es:
**ALEXANDER, GRAEME;
CHENG, YI-BING;
BURFORD, ROBERT, PAUL;
SHANKS, ROBERT;
MANSOURI, JALEH;
BARBER, KENNETH, WILLIS;
RODRIGO, PULAHINGE, DON, DAYANANDA y
PRESTON, CHRISTOPHER**

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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).

ES 2 389 123 T3

DESCRIPCIÓN

Composición formadora de materiales cerámicos para protección contra el fuego.

Campo

5 La presente invención se refiere a composiciones que actúan como una barrera contra el fuego, que funcionan formando un material cerámico a las elevadas temperaturas encontradas en condiciones de fuego. La invención se refiere a la preparación de tales composiciones, y a su uso; por ejemplo al conformarlos para formar artículos que requieren propiedades de barrera contra el fuego. La invención se describirá haciendo referencia a aplicaciones en cables, que es una realización particularmente preferida de la invención, sin embargo se comprenderá que la composición se pueda usar también para proporcionar propiedades de barrera contra el fuego a una gama de artículos.

10 Antecedentes

15 Las propiedades de barrera contra el fuego de los materiales de construcción, y el mantenimiento de la energía y las comunicaciones en situaciones de fuego, son críticos para la seguridad de los habitantes y para la lucha eficaz contra el fuego. Como resultado, muchos países establecen normas para el comportamiento de los edificios bajo condiciones de fuego. Por ejemplo, se requieren cables para aplicaciones críticas, con el fin de continuar operando bajo condiciones de fuego y asegurar el mantenimiento de la energía y las comunicaciones. Para cumplir algunas de las Normas, los cables deben mantener la integridad del circuito cuando se calientan a una temperatura especificada (por ejemplo, 650, 750, 950 ó 1000°C) durante un periodo de tiempo especificado. Es también necesario tener en cuenta que, con el fin de que sea eficaz, puede ser necesario el aislamiento del fuego para proporcionar protección frente a los efectos de los rociados de chorros de agua y los flujos turbulentos de los gases encontrados bajo condiciones de fuego.

25 Es también deseable que un material usado para impartir resistencia al fuego tenga una resistencia mecánica aceptable para la aplicación deseada que sigue a la exposición a las elevadas temperaturas que probablemente se van a encontrar en una situación de fuego, de forma que pueda permanecer en su sitio cuando es sometido a los choques mecánicos y/o a fuerzas (por ejemplo procedentes de fuertes corrientes de gases) asociados con los escenarios del fuego.

30 Un método para mejorar el comportamiento a alta temperatura de un cable aislado, ha sido envolver el conductor del cable con una cinta hecha con fibras de vidrio y revestido con mica. Estas cintas se envuelven alrededor del conductor durante la producción y luego se aplica al menos una capa aislante. Al estar expuesta a temperaturas crecientes, la capa (o capas) exterior se degrada y desaparece, pero las fibras de vidrio mantienen la mica en su sitio. Se ha descubierto que estas cintas van a ser eficaces para mantener la integridad del circuito en fuegos, pero son bastante caras. Además, el proceso de envolver la cinta alrededor del conductor es relativamente lento comparado con otros pasos de la producción del cable. La envoltura de la cinta alrededor del conductor ralentiza la producción global del cable, lo cual se añade de nuevo al coste. Es deseable un revestimiento resistente al fuego que se pueda aplicar durante la producción del cable (por ejemplo mediante extrusión) evitando por ello el uso de cintas.

35 Se ha usado una diversidad de materiales para impartir resistencia al fuego a estructuras y componentes, incluyendo cables eléctricos. Se ha informado del uso de composiciones basadas en elastómeros de silicona. Sin embargo, los elastómeros de silicona pueden ser caros, tener propiedades mecánicas relativamente pobres y pueden ser difíciles de tratar, por ejemplo mediante técnicas de extrusión. Además, estas composiciones tienden a tener el inconveniente asociado de que se convierten en sustancias pulverulentas cuando se exponen al fuego, como resultado de los componentes orgánicos de los elastómeros de silicona que se pirolizan o que entran en combustión. Los productos de la pirolisis o de la combustión se volatilizan y dejan un residuo orgánico o cenizas (dióxido de silicio) que tienen una pequeña resistencia inherente. Este residuo, por lo general, no es coherente o autosostenible, y de hecho con frecuencia se rompe, se desprende o se desmorona. Este comportamiento reduce el uso de los elastómeros de silicona en la protección pasiva contra el fuego. Esto significa, por ejemplo, que los polímeros de silicona usados como aislantes sobre cables eléctricos deben estar protegidos y mantenidos en su sitio con soportes físicos tales como cintas inorgánicas y trenzados o envolturas metálicas.

40 Se ha descubierto que algunos materiales, basados en polímeros de silicona u otros polímeros, en combinación con diversos aditivos orgánicos, conservan su integridad y forman materiales cerámicos autosostenibles con la exposición al fuego, y se ha propuesto a alguno de estos para su uso como aislante en cables eléctricos que no contienen soportes físicos.

45 La solicitud internacional PCT/AU03/00968 describe una composición resistente al fuego que comprende un polímero de silicona junto con mica, y un aditivo de vidrio en las cantidades respectivas de 5% a 30%, y de 0,3 a 8% en peso, basado en el peso total de la composición.

55 La solicitud internacional PCT/AU03/01383 (cuyo contenido se incorporan aquí como referencia) describe una composición que contiene un polímero orgánico, una carga de mineral de silicato y un agente fundente (o precursor que

da como resultado un agente fundente) que da como resultado de 1 a 15% de agente fundente, en peso, del residuo que resulta de las condiciones del fuego.

5 Otras composiciones que actúan como barrera contra el fuego intentan cumplir los requisitos de evaluación contra el fuego usando materiales inorgánicos que forman espuma bajo la influencia de un agente químico intumescente durante un fuego. Por ejemplo, Horacek (documentos US Pub 2003/0031818 y 2003/0035912) describe una cinta y un revestimiento intumescente para alambres y cables, que forman espumas de vidrio resistentes al fuego bajo condiciones de fuego. El componente intumescente es una mezcla tal como el dipentaeritritol, la melanina y el poli(fosfato de amonio) en proporciones específicas que constituyen del 20 a 35% en peso de la composición total. Keogh (documento US Pub 2002/0098357) describe una envoltura intumescente para cables y similares, en la que la intumescencia se proporciona mediante una mezcla 50:50 de fosfato de amonio y melanina. Thewes (documento US Pub 2004/0051087) y Rodenberg y colaboradores (documento DE 10305198) describe un material de protección contra el fuego que igualmente depende de la presencia de la melanina como agente espumante para proporcionar espuma en condiciones de fuego. Los agentes intumescentes tales como la melanina y el pentaeritritol reaccionan con el poli(ácido fosfórico) para formar especies de éster de fosfatos transitorios que se deshidratan para proporcionar una espuma orgánica.

15 Los agentes retardadores de la llama que se pueden conseguir comercialmente pueden contener una mezcla de un agente generador de ácido fosfórico, un agente de carbonización, como el pentaeritritol, o carbohidratos y agentes tales como la melanina que aceleran la formación de espuma. Cuando se mezclan en formaciones específicas, la composición proporciona intumescencia. Aunque la formación de espuma proporciona un aislamiento mejorado y una barrera térmica, se ha hallado que la expansión, por lo general, da como resultado un residuo mecánicamente muy debilitado que no es autosostenible. Como resultado de no ser autosostenible el residuo, el aislante es propenso a caerse o romperse, exponiendo de esta forma al material aislado. También, la composición es más susceptible a poner en peligro el aislamiento en presencia de agua y/o de corrientes severas de aire que con frecuencia se encuentran durante los fuegos.

20 El documento FR 2822836 describe una composición intumescente obtenida a partir de una mezcla de un polímero termoplástico no halogenado, un material que se puede carbonizar, poli(fosfato de amonio) y una carga mineral. Sin embargo, dicha composición no está optimizada para formar un residuo suficiente antes de la pirolisis.

Resumen

30 Se ha hallado que se puede retener la integridad de una composición que forma un material cerámico usando una composición que comprende ciertas combinaciones de fosfatos inorgánicos y cargas de mineral de silicato.

Se proporciona, según un primer aspecto de la invención, una composición formadora de material cerámico para formar un material cerámico resistente al fuego bajo las condiciones de fuego, la composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 3.

35 La composición de la invención se formula preferiblemente para proporcionar un material cerámico autosostenible con la exposición a una temperatura elevada experimentada bajo condiciones de fuego.

Cuando se usa aquí la frase "exposición a una temperatura elevada experimentada bajo condiciones de fuego", se usa para hacer referencia a las severas condiciones del fuego simuladas calentando a una temperatura de 1000°C durante un periodo de 30 minutos.

40 Usando el fosfato inorgánico, la carga de mineral de silicato y, preferiblemente, otras cargas inorgánicas, se ha hallado que es posible retener la forma y las dimensiones del material como resultado de atrapar los gases de combustión durante la transformación de la composición en un material cerámico con la exposición a una temperatura elevada experimentada bajo condiciones de fuego. Por regla general, muestras rectangulares de ensayo de la composición de la invención sufrirán cambios en la dimensión lineal a lo largo de la longitud de la muestra de menos del 20%, preferiblemente menos del 10%, más preferiblemente menos del 5%, todavía más preferiblemente menos del 3%, y muy preferiblemente menos del 1%. En algunos casos, la retención de la forma neta es una propiedad muy preferida. La retención de la forma no requiere los agentes espumantes usados en las composiciones intumescentes de la técnica anterior. De hecho, las composiciones de la invención están preferiblemente esencialmente exentas de agentes intumescentes adicionales tales como la melanina y el pentaeritritol que se ha descubierto que hacen difícil controlar la expansión de espumas bajo la diversidad de condiciones encontradas en los fuegos. Se ha descubierto que se puede conseguir la expansión controlada usando poli(fosfato de amonio) que, junto con los otros gases generados durante la combustión, hace posible que se mantenga la forma y las dimensiones del producto bajo condiciones de fuego.

50 El material cerámico formado a partir de la composición de la invención con la exposición a una elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego tiene, preferiblemente, una resistencia a la flexión de al menos 0,3 MPa, más preferiblemente al menos 1 MPa, y muy preferiblemente al menos 2 MPa.

La composición puede comprender, y preferiblemente comprenderá, hasta el 30% (preferiblemente hasta el 20%) en peso de al menos uno de hidróxidos, óxidos y carbonatos seleccionados de al menos uno de aluminio, bario, calcio y magnesio. Más preferiblemente, la composición comprende del 10 al 20% en peso de un componente consistente en al menos un compuesto seleccionado del grupo consistente en hidróxido de aluminio (alúmina trihidratada), carbonato de magnesio, y carbonato de calcio.

En un aspecto más, la invención proporciona un cable que comprende al menos un elemento funcional alargado, como por ejemplo un conductor, y al menos una capa de revestimiento que comprende la composición formadora de material cerámico anteriormente aquí descrita. Preferiblemente, el cable comprende un único revestimiento aislante, y el único revestimiento aislante está formado por la composición que puede originar el material cerámico anteriormente aquí descrita. La superficie interior de la capa que puede originar el material cerámico puede confinar el elemento funcional (como por ejemplo uno o más alambres de cobre) y, preferiblemente, la superficie exterior de la capa está exenta de más revestimientos o capas. La capa que puede originar el material cerámico se aplica preferiblemente a, al menos, un elemento funcional mediante extrusión. Una de las ventajas significativas de la composición de la invención es que proporciona una combinación de protección contra el fuego y suficiente resistencia, en la exposición a una elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego, para dar cables que se van a preparar usando una única capa aislante de la composición de la invención. Esto por lo general no ha sido posible con las composiciones de la técnica anterior ya que las composiciones aislantes generalmente han sido de una resistencia insuficiente para ser autosostenibles, soportar el peso del conductor y resistir las condiciones del rociado de agua y las turbulencias de gases encontradas bajo las condiciones de fuego. Como consecuencia, los cables comercialmente disponibles, con altas prestaciones frente al fuego, requieren generalmente un soporte físico y una capa de sellado para mantener la integridad de la capa aislante. Aunque estas capas se pueden usar con la composición de la invención, generalmente no se requieren para proporcionar unas altas prestaciones frente al fuego.

También se ha hallado que el residuo inorgánico formado a partir de la composición de la invención tiene alta resistencia eléctrica en la exposición a una elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego. Esto es particularmente importante para mantener la integridad eléctrica de un elemento funcional.

La composición generalmente forma un material cerámico autosostenible y poroso cuando se expone a una elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego y, por regla general, al menos el 40% de su composición total serán compuestos inorgánicos.

Descripción detallada

La composición de la invención, formadora de material cerámico, proporciona propiedades de barrera contra el fuego con la exposición a una elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego. La composición formadora de material cerámico incluye un silicato mineral (opcionalmente junto con otras cargas inorgánicas) y un fosfato inorgánico que, junto con el silicato mineral forma un material cerámico coherente, con la exposición a una elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego. Con la exposición a una elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego, el componente de fosfato forma inicialmente una fase líquida, preferiblemente a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición de al menos uno de los otros componentes que generan gases. Se forma una fase gaseosa dispersa como resultado de la descomposición del polímero orgánico y otros componentes tales como poli(fosfato de amonio). A medida que la temperatura de descomposición aumenta hasta por encima de aproximadamente 800°C, la composición forma un material cerámico que comprende el componente de fosfato inorgánico y el silicato mineral. Los componentes de fosfato inorgánico y de silicato (concretamente silicato de magnesio si está presente en el componente de silicato) reaccionan a las altas temperaturas para solidificar y fortalecer las paredes alrededor de los poros formados por la oclusión de la fase gaseosa.

La contracción asociada con la descomposición de los materiales orgánicos, y opcionalmente también algo de los componentes inorgánicos, está compensado por la formación de poros finos uniformemente dispersos en la fase líquida transitoria.

Los finos poros dispersos atrapados en la fase líquida transitoria, formados por la descomposición del componente de fosfato inorgánico, hacen posible que la composición retenga aproximadamente el tamaño y la forma original en su conversión en material cerámico. Los gases desprendidos proporcionan una expansión controlada de la fase líquida viscosa (formada con la descomposición del fosfato inorgánico) que está reforzada por el residuo de la combustión y por las partículas de la carga inorgánica en todas las etapas de la conversión en un material cerámico bajo las condiciones de fuego. La expansión controlada se equipara al volumen perdido mediante la combustión, para formar un material cerámico relativamente fuerte de al menos 0,3 MPa, preferiblemente al menos 1 MPa, y más preferiblemente al menos 2 MPa de resistencia y de tamaño y forma similar al del artículo original.

La dispersión controlada de finos poros, formados por la descomposición del componente de fosfato inorgánico (en ausencia de otros agentes intumescentes) y la interacción del fosfato inorgánico y la carga de silicato mineral hace posible que la composición forme un material cerámico que es autosostenible incluso cuando se calienta a una temperatura de 1000°C durante 30 minutos. Las composiciones que contienen cantidades significativas de agentes intumescentes adicionales, tales como la melanina y/o el pentaeritrol, generalmente no forman un material cerámico

co autosostenible bajo condiciones de fuego, ya que se ha descubierto que una intumescencia significativa interfiere con la interacción reforzadora de los componentes de la presente invención.

La composición proporciona un material cerámico con la exposición a una elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego que es, preferiblemente, autosostenible. En un fuego, se puede encontrar una gama de diferentes condiciones. Experimentalmente, se han examinado dos condiciones extremas que implican la exposición a 1000°C durante 30 minutos. Estas condiciones simuladas, que son ejemplos de ensayos que examinan una exposición a una elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego, se describen como condiciones de inflamación rápida y condiciones de inflamación lenta en los ejemplos.

Con el fin de examinar si una composición es o no es autosostenible, se usa el siguiente ensayo como norma. El ensayo implica muestras de dimensiones nominales de 30 mm x 13 mm x 2 mm (aproximadamente) hechas a partir de la composición que se sitúan sobre una pieza rectangular de material refractario, de forma que el eje longitudinal es perpendicular a un borde del bloque refractario de soporte y una porción de 13 mm de largo, de cada muestra, se proyecta desde el borde del bloque refractario de soporte. Las muestras se calientan luego a 12°C por minuto hasta 1000°C, y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos al aire. A todas las temperaturas, las muestras de la composición permanecen rígidas y coherentes sin doblarse sobre el borde del bloque de soporte en un grado significativo (es decir, proporcionando un ángulo de flexión respecto a la posición original de menos de 15 grados). El material cerámico resultante preferiblemente retendrá la forma que la muestra tenía antes de su exposición a elevadas temperaturas.

La composición de la invención comprende al menos un compuesto de fosfato inorgánico que forma una fase líquida a una temperatura de no más de 800°C (preferiblemente no más de 500°C). La cantidad de fosfato inorgánico está en el intervalo como el mencionado anteriormente, basado en el peso total de la composición formadora de material cerámico, aunque la cantidad apropiada para proporcionar propiedades de autosostenibilidad, retención de la forma y resistencia, dependerá de la naturaleza y la proporción de otros componentes que incluyen las cargas opcionales. Donde hay más de un fosfato, la cantidad total de fosfatos que forman una fase líquida a una temperatura de menos de 800°C (preferiblemente menos de 500°C) está en el intervalo especificado. Los ejemplos específicos de fosfatos inorgánicos de este tipo incluyen fosfato de amonio, poli(fosfato de amonio) y pirofosfato de amonio. Estos fosfatos inorgánicos se descomponen y forman una fase líquida (que contiene pentóxido de fósforo) a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 200 a 800°C.

Los fosfatos tales como el fosfato de boro (Pf >1200°C) que tienen un punto de fusión relativamente alto, y de ahí, que no forman una fase líquida a una temperatura de no más de 800°C (preferiblemente no más de 500°C) no forman parte del componente de fosfato inorgánico requerido por la invención, aunque pueden estar presentes como cargas adicionales, generalmente no contribuyen a la fase líquida transitoria que es reactiva con el silicato mineral. El poli(fosfato de amonio) ofrece significativas ventajas en las composiciones de la invención y es el fosfato inorgánico más preferido. Por consiguiente, en una realización particularmente preferida, la composición de la invención comprende del 8% al 40% en peso de fosfato de amonio, basado en el peso total de la composición que forma el material cerámico.

Se proporcionan ventajas significativas por parte de los fosfatos inorgánicos que forman una fase líquida a temperaturas relativamente bajas, bajo condiciones de fuego. Se ha descubierto que la fase líquida formada a partir del componente de fosfato inorgánico en la composición de esta invención es únicamente una fase líquida de transición. Su interacción con otros componentes de la composición da como resultado la formación de fases cristalinas y la transformación de la composición en un material cerámico sólido a alta temperatura. Los fosfatos inorgánicos, y en particular los sistemas basados en poli(fosfato de amonio) tiene la significativa ventaja de mantener la integridad de la composición en combinación con los otros componentes de la composición de la invención. En una realización particularmente preferida de la invención, el componente que forma el fosfato inorgánico líquido se elige para proporcionar, en combinación con otros componentes, propiedades (en concreto viscosidad relativamente alta) que atraparán una cantidad adecuada de poros de gases y mantendrán la forma y dimensiones del producto. Si la viscosidad de la fase líquida transitoria formada bajo estas condiciones es relativamente baja, se puede perder todo el gas producido, dando como resultado una incrementada probabilidad de fallo por contracción y posiblemente también la pérdida de componente líquido.

Se cree que con la exposición a una elevada temperatura experimentada bajo las condiciones de fuego, el fosfato inorgánico de la composición de la invención se descompone a una temperatura de, o por debajo de, la temperatura de descomposición de al menos una porción de los otros componentes. En el caso del poli(fosfato de amonio), los productos de descomposición incluyen amoníaco y ácido fosfórico. El amoníaco puede contribuir a la porosidad del material cerámico formado en la solidificación de la fase líquida transitoria. El ácido fosfórico reacciona con algún material orgánico en sus proximidades, formando inicialmente un residuo carbonoso que se agota oxidativamente a medida que la composición se calienta más y forma un material cerámico.

La viscosidad de la fase líquida transitoria que es óptima para atrapar los gases dependerá, por supuesto, de los tipos y volúmenes de los gases generados, y las proporciones de componentes orgánicos y cualquier componente opcional tales como los adyuvantes del tratamiento y similares.

El fosfato inorgánico es muy preferiblemente poli(fosfato de amonio), y está presente en una cantidad del 8 al 40% en peso de la composición total.

En una realización de la invención, el fosfato inorgánico está presente en una cantidad del 15 al 40%, y todavía más preferiblemente del 20 al 40% en peso de la composición total. Se pueden preferir tales composiciones cuando es una prioridad la alta resistencia del material cerámico resultante.

En otra, el fosfato inorgánico está presente en una cantidad en el intervalo del 8 al 15% en peso de la composición total, más preferiblemente del 10 al 15% en peso de la composición total. Las composiciones de esta realización son particularmente adecuadas para aplicaciones donde se requiere un buen aislamiento eléctrico bajo condiciones de fuego (a elevadas temperaturas). Esta realización es particularmente preferida, por ejemplo, en cables usados para mantener servicios esenciales bajo condiciones de fuego y, de hecho, puede permitir que se use una única capa aislante.

Generalmente, el componente de fosfato inorgánico formará un líquido a temperaturas por debajo de 450°C. Se producen gases por la descomposición térmica de los componentes de la composición que incluyen componentes orgánicos. Ejemplos de materiales inorgánicos que producen gases incluyen materiales hidratados tales como el hidróxido de magnesio y el hidróxido de aluminio, carbonatos tales como el carbonato de magnesio y el carbonato de calcio, y poli(fosfato de amonio). Ejemplos de materiales orgánicos que producen gases incluyen polímeros orgánicos y algunos aditivos orgánicos de tratamiento. Se prefiere, en particular, que el componente que genera gases esté finamente dividido y distribuido por todo el componente formador del material cerámico.

El componente generador de gases puede comprender una mezcla de compuestos que generan gases a elevadas temperaturas. Preferiblemente, el componente generador de gases generará al menos una porción de gases por encima de la temperatura a la cual el componente inorgánico formador del líquido, forma un líquido. La fase gaseosa es atrapada por el líquido que se forma transitoriamente bajo condiciones de fuego durante la transformación de la composición en un material cerámico. Además, se ha descubierto que el componente de silicato interactúa con la fase líquida para proporcionar parte de la estructura de las paredes que definen los poros en el material cerámico resultante.

La composición de la invención formará, por regla general, un material cerámico autosostenible, a las temperaturas encontradas bajo condiciones de fuego. La porosidad del material cerámico resultante está, preferiblemente, en el intervalo del 20% en volumen al 80% en volumen. Preferiblemente al menos el 40% de su composición total serán cargas inorgánicas.

La composición según la presente invención incluye también una carga mineral de silicato. Tales cargas incluye, por lo general, aluminosilicatos (por ejemplo caolín, montmorillonita, pirofilita – comúnmente conocidas como arcillas), aluminosilicatos alcalinos (por ejemplo, mica, feldespato, espodumeno, petalita), silicatos de magnesio (por ejemplo, talco) y silicatos de calcio (por ejemplo, wollastonita). Se pueden usar mezclas de dos o más cargas diferentes de silicato. Estas cargas se pueden conseguir comercialmente. El dióxido de silicio (sílice) no es una carga mineral de silicato en el contexto de la presente invención.

La composición, por lo general, comprende al menos el 10% en peso, preferiblemente al menos el 15%, y muy preferiblemente al menos el 25% en peso de la carga mineral de silicato. La cantidad máxima de este componente tiende a estar dictada por la naturaleza del producto y el nivel del silicato que no afectará excesivamente el tratamiento de la composición.

Se pueden incorporar fibras que no funden a 1000°C, que incluyen fibras de óxido de aluminio, en la composición de la invención.

Además de las cargas de silicato mineral, se pueden añadir una amplia gama de otras cargas inorgánicas. La composición puede comprender, y preferiblemente comprenderá, una carga inorgánica adicional que comprende una cantidad de hasta el 30% (preferiblemente hasta el 20%) en peso de la composición total de al menos uno de hidróxidos metálicos, óxidos metálicos y carbonatos metálicos. Ejemplos de iones metálicos en estas cargas inorgánicas incluyen calcio, aluminio, magnesio, bario, cesio, cobalto, hierro, plomo, manganeso, níquel, rubidio, estroncio, y cinc. Las cargas inorgánicas adicionales preferidas se seleccionan de al menos uno de hidróxidos, óxidos y carbonatos de al menos uno de aluminio, bario, calcio y magnesio. Los óxidos, hidróxidos y carbonatos de aluminio, calcio, y magnesio son más preferidos y todavía se prefieren más la alúmina trihidratada, el carbonato de magnesio y el carbonato de calcio. Preferiblemente, la cantidad de la carga inorgánica adicional está en el intervalo del 5% al 20% en peso de la composición total.

La composición de la invención está preferiblemente, y esencialmente, exenta de agentes intumescientes tales como la melanina, el fosfato de melanina, el pirofosfato de melanina, el pentaeritritol y similares.

La composición de la invención forma un material cerámico con la exposición a temperaturas experimentadas bajo condiciones de fuego. Se ha descubierto que la composición pasa a través de una fase transitoria al calentarla. El material cerámico comprende una fase formada a partir del fosfato inorgánico y silicato mineral disperso y, opcio-

nalmente, otras partículas de carga y una fase gaseosa formada a partir de los productos de descomposición, que mantienen la forma y las dimensiones del material.

Las propiedades de autosostenibilidad, estabilidad dimensional y resistencia de la composición pueden verse comprometidas en presencia de cantidades significativas de tales agentes intumescentes. La proporción óptima de componentes dentro de los intervalos descritos anteriormente (en particular el fosfato inorgánico y el silicato mineral) puede ser determinada por una persona experta en la técnica que tome en consideración la contribución, aquí descrita, de aquellos componentes respecto a las características de comportamiento de la composición. Por regla general, la composición contendrá menos del 1%, en peso de la composición, de melanina y pentaeritritol, aunque las cantidades tolerable se pueden determinar tomando en consideración los ensayos, anteriormente aquí descritos, para examinar las propiedades de autosostenibilidad bajo condiciones de fuego y la resistencia y el cambio de dimensiones bajo condiciones de fuego.

La composición de la invención comprende un polímero orgánico. Un polímero orgánico es uno que tiene un polímero orgánico como cadena principal del polímero. No se considera que los polímeros de silicona sean polímeros orgánicos, sin embargo, pueden ser útiles mezclados con el polímero, o polímeros, orgánicos como el componente minoritario, y proporcionar beneficiosamente una fuente de dióxido de silicio (que ayuda a la formación del material cerámico) con un tamaño fino de partícula cuando se descomponen térmicamente. El polímero orgánico puede ser de cualquier tipo, por ejemplo un polímero termoplástico, un elastómero termoplástico, un elastómero o caucho reticulado, un polímero termoestable. El polímero orgánico puede estar presente en forma de una composición precursora que incluye reactivos, prepolímeros y/o oligómeros que se puede hacer que reaccionen juntos para formar al menos un polímero orgánico de los tipos anteriormente mencionados.

Preferiblemente, el polímero orgánico puede alojar altos niveles de los componentes inorgánicos requeridos para formar el material cerámico, mientras que retiene buenas propiedades mecánicas y de tratamiento. Es deseable, según la presente invención, incluir en las composiciones resistentes al fuego altos niveles de componentes inorgánicos ya que estas composiciones tienden a sufrir una reducida pérdida de peso en la exposición al fuego si se compara con composiciones que tienen niveles más bajos de los componentes inorgánicos. Las composiciones cargadas con concentraciones relativamente altas de componentes inorgánicos son, por lo tanto, tienen menos probabilidad de sufrir contracción y agrietamiento cuando han formado materiales cerámicos por la acción del fuego.

También resulta ventajoso que el polímero orgánico elegido no fluya o funda antes de su descomposición cuando se expone a las elevadas temperatura encontradas en una situación de fuego. Los polímeros más preferidos incluyen unos que se reticulan después de que se haya formado la composición resistente al fuego, o unos que son termoplásticos pero que tienen altos puntos de fusión y/o se descomponen para formar un residuo carbonoso cerca de sus puntos de fusión; sin embargo, también se pueden usar polímeros que tengan estas propiedades. Los polímeros orgánicos adecuados se pueden conseguir comercialmente o se pueden hacer mediante la aplicación o adaptación de técnicas conocidas. Ejemplos de polímeros orgánicos adecuados que se pueden usar se dan más adelante, pero se apreciará que la selección de un polímero orgánico particular también estará afectado por tales cosas como los componentes adicionales que se van a incluir en la composición resistente al fuego, el modo en el que la composición se va a preparar y a aplicar, y el uso que se pretende para la composición.

Los polímeros orgánicos adecuados para usar con esta invención incluyen polímeros termoplásticos, polímeros termoestables, y elastómeros (termoplásticos). Tales polímeros comprenden al menos un polímero seleccionado del grupo consistente en homopolímeros y copolímeros de poliolefinas, polímeros de vinilo, que incluyen poli(cloruro de vinilo), polímeros acrílicos y metacrílicos, polímeros de estireno, poliamidas, poliimidias, epóxidos, policarbonatos, poliuretanos, poliésteres, resinas fenólicas y resinas de melamina-formaldehído.

Los polímeros orgánicos que, en particular, están bien indicados para su uso en la elaboración de revestimientos para cables son:

Polietilenos termoplásticos y reticulados que se pueden conseguir comercialmente, con densidades de 890 a 960 g/litro, copolímeros de etilenos de esta clase con monómeros acrílicos y vinílicos y otros monómeros olefínicos, terpolímeros de monómeros de etileno, propileno y dieno, los denominados vulcanizados termoplásticos, donde un componente se reticula mientras que la fase continua es termoplástica, y sus variantes, donde todos los polímeros son termoplásticos o están reticulados mediante peróxido, radiación, o los denominados procesos de silano.

Las composiciones de la invención se pueden formar alrededor de un elemento conductor o de una pluralidad de elementos por extrusión (incluyendo co-extrusión con otros componentes) o mediante la aplicación de uno o más revestimientos.

Como se indicó, el polímero orgánico elegido dependerá en parte del uso pretendido de la composición. Por ejemplo, en ciertas aplicaciones se requiere un grado de flexibilidad de la composición (como por ejemplo en los revestimientos de un cable eléctrico) y se necesitará que el polímero orgánico sea elegido, por consiguiente, basándose en sus propiedades cuando esté cargado con aditivos. Se ha descubierto que los polietilenos y los elastómeros de etileno y propileno van a ser particularmente útiles en la composición para revestimientos de cables. También, al seleccionar el polímero orgánico se deberá tener en cuenta de cualquier gas nocivo o tóxico que se pueda producir

en la descomposición del polímero. La generación de tales gases puede ser más tolerable en ciertas aplicaciones que en otras. Preferiblemente, el polímero orgánico usado está exento de halógeno.

5 Como se indicó, la composición de base polimérica puede incluir un polímero de silicona. Sin embargo, en este caso el polímero orgánico estará normalmente presente en la composición de base polimérica en un exceso significativo si se compara con el polímero de silicona. Por eso, en la composición de base polimérica, la relación de pesos del polímero orgánico respecto al polímero de silicona puede ser de 5:1 a 2:1, por ejemplo de 4:1 a 3:1. En términos de porcentaje en peso, si está presente, el polímero de silicona podría estar presente, por lo general, en una cantidad del 2 al 15% en peso, basado en el peso total de la composición formulada, resistente al fuego. Cuando se usa una combinación de polímeros orgánicos y de silicona, las altas concentraciones de polímero de silicona pueden presentar problemas de tratamiento y esto se deberá tener en cuenta al formular composiciones según la presente invención.

10 La composición de la invención, por regla general, comprende al menos el 15% en peso, basado en el peso total de la composición de una composición de base polimérica que comprende al menos 50% en peso de un polímero orgánico.

15 El límite superior para la cantidad de componentes poliméricos en la composición resistente al fuego, tiende a estar influido por las propiedades deseadas en la composición formulada. Si la cantidad de componentes poliméricos excede de aproximadamente el 60% en peso de la composición global, es improbable que se forme un residuo fuerte y coherente durante una situación de fuego. Por eso, la composición base forma, por lo general, del 15 al 60%, preferiblemente del 20 al 50%, en peso de la composición formulada, resistente al fuego.

20 El polímero orgánico está presente en la composición de base polimérica en una cantidad de al menos el 50% en peso. Esto facilita la carga de la composición de base polimérica con los componentes adicionales sin detrimento de la capacidad de tratamiento de la composición global. Como se indicó, la composición de base polimérica puede incluir un polímero de silicona. Sin embargo, en este caso el polímero orgánico estará normalmente presente en la composición base en un exceso significativo cuando se compara con el polímero de silicona.

25 Con la exposición de la composición de la invención a una elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego (a 1000°C) el residuo que permanece, generalmente constituirá al menos el 40%, preferiblemente al menos el 55%, y más preferiblemente al menos el 70% en peso de la composición antes de la pirolisis. Se prefieren cantidades más altas de residuo ya que esto puede mejorar la resistencia del material cerámico a todas las temperaturas.

30 Las composiciones de la presente invención se pueden proporcionar en una diversidad de diferentes formas, que incluyen:

35 1. Como una lámina, de perfil y forma compleja. La composición se puede fabricar para dar estos productos usando operaciones estándar de tratamiento de polímeros, por ejemplo moldeo (incluyendo moldeo por compresión en caliente e inyección). Los productos formados se pueden usar en sistemas de protección pasiva contra el fuego. La composición se puede usar por sí misma, o como un producto en forma de lámina o como un material compuesto con otro material (por ejemplo, contrachapado, tablero de vermiculita u otros). En una aplicación, la composición se puede extruir en formas para hacer cierres herméticos para puertas de seguridad contra incendios. En el caso de un fuego, la composición se convierte en un material cerámico formando así un cierre hermético mecánicamente eficaz contra la propagación del fuego y el humo.

40 2. Como un perfil o una lámina pre-expandida. Esta forma tiene ventajas adicionales comparada con las anteriores; que incluyen peso reducido y capacidad de mayor atenuación de ruidos y aislamiento durante las condiciones normales de operación.

3. Como un material de tipo masilla que se puede aplicar (por ejemplo desde un tubo como el de un material obturador de silicona) como un material obturador para ventanas y otros artículos.

4. Como una pintura, o un material basado en un aerosol, que se podría rociar o aplicar mediante una brocha.

45 Los ejemplos específicos de aplicaciones de protección pasiva contra el fuego, donde se puede aplicar esta invención incluyen, pero no se limitan a, refuerzos de mamparas contra el fuego en transbordadores, trenes y otros vehículos, tabiques antiincendios, pantallas, techos y revestimientos de refuerzo para conductos de edificios, rellenos para separaciones (es decir, aplicaciones de masilla de penetración), proyección estructural contra el fuego [para aislar el entramado metálico estructural de un edificio con el fin de permitir que se mantenga su resistencia que soporta la carga requerida (o limitar la temperatura del núcleo) durante un periodo fijo de tiempo], insertos para puertas de seguridad contra incendios, cierres herméticos para puertas y ventanas, cierres herméticos intumescentes, y compuestos para usar en cajas para cuadros eléctricos, accesorios de montaje, bridas, bandejas, etc., que se agregan o se usan para alojar cables, o en aplicaciones similares.

Otra área de aplicaciones es la ingeniería en general, Las áreas específicas de ingeniería general donde se requieren propiedades de protección pasiva contra el fuego, incluyen transporte (automoción, aviación, navegación), defensa y maquinaria. Los componentes en estas aplicaciones pueden estar total o parcialmente sometidos al fuego.

5 Cuando está totalmente sometido al fuego, el material se transformará en un material cerámico, protegiendo por ello áreas adjuntas o separadas. Cuando están sometidas parcialmente al fuego, puede ser deseable que una porción del material se transforme en material cerámico, manteniéndose en su sitio mediante el material que lo rodea que no se ha transformado en material cerámico. Las aplicaciones en el área del transporte pueden incluir entrepaños (por ejemplo, en materiales compuestos termoplásticos o termoestables reforzados con fibra de vidrio), tubos de escape, motores, sistema de frenos, dirección, dispositivos de seguridad, aire acondicionado, almacenamiento de combustible, bastidores y muchos otros. Las aplicaciones en defensa incluirían tanto armas móviles como no móviles, vehículos, equipamientos, estructuras y otras áreas. Las aplicaciones en el área de la maquinaria pueden incluir rodamientos, barreras para carcasas y muchas otras.

10 Las composiciones de la presente invención son especialmente útiles como revestimientos para la producción de cables, por ejemplo se pueden usar para capas aislantes o de revestimiento. Las composiciones están, por lo tanto, indicadas para la fabricación de cables eléctricos que pueden proporcionar integridad al circuito en el caso de fuego.

Descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista en perspectiva de un cable que tiene una capa aislante formadora de material cerámico según la invención.

20 La Figura 2 es una vista en perspectiva de un cable multiconductor en el que se usan las composiciones de la invención como un revestimiento.

La Figura 3 es una vista en perspectiva de una realización particularmente preferida del cable de la invención en la que la composición de la invención forma una única capa aislante alrededor de un elemento conductor.

La Figura 4 es una vista en perspectiva de un artículo resistente al fuego.

La Figura 5 es un corte transversal en la posición II mostrada en la Figura 4.

25 Las Figuras 1 y 2 muestran los cables 1, 10, sencillo y multiconductor, respectivamente, que tienen una capa 2, o capas 12, aislantes y que tienen capas adicionales 4, 14, formadoras de material cerámico, de una composición según la invención. En ambos diseños de estos cables, la posición de la capa aislante y de la capa formadora de material cerámico, según la invención, se puede intercambiar dependiendo del papel de la capa adicional.

30 En el diseño de estos cables, las capas aislantes formadoras de material cerámico pueden ser extruidas directamente sobre los conductores y las capas formadoras de material cerámico pueden estar extruidas sobre una capa o capas aislantes. Como alternativa, se pueden usar como una carga intersticial en los cables de múltiples núcleos, como cargas extruidas individuales añadidas a un montaje para rematar el montaje, como una capa interior antes de la aplicación de la armadura de alambre o de cinta.

35 La Figura 3 muestra el diseño de un cable simple que se puede usar con la composición de la invención, en particular en la realización que comprende poli(fosfato de amonio) en una cantidad del 8 al 20% en peso. La composición de la invención forma una capa 2 aislante extruida alrededor del conductor (1). La superficie interior 2A de la capa aislante confina el conductor y la superficie exterior 2B está exenta de otros revestimientos.

40 La Figura 4 muestra un posible diseño de un artículo 1 resistente al fuego, y la Figura 5 muestra un corte transversal en la posición II de la Figura 4. El sustrato metálico 12 tiene un revestimiento protector 16 que comprende al menos una capa (17-20) formadora de material cerámico, y puede comprender una o más capas distintas, tales como la capa vítrea 18 u otra capa (19) formadora de material cerámico.

45 En la primera realización del cable de la invención, como se muestra por ejemplo en la Figura 1, un elemento funcional, como por ejemplo un conductor de cobre, está rodeado por una composición aislante formadora de material cerámico que forma un material cerámico relativamente débil que, a su vez, está rodeado de una composición formadora de material cerámico según la invención, para formar un material cerámico resistente al fuego bajo condiciones de fuego, comprendiendo la composición:

(i) al menos un 10% en peso de silicato mineral;

(ii) de 8% a 40% en peso de al menos un fosfato inorgánico que forma una fase líquida a una temperatura de no más de 800°C; y

50 (iii) al menos 15% en peso, basado en el peso total de la composición, de la composición de base polimérica que comprende al menos el 50% en peso de un polímero orgánico;

en la que bajo condiciones de fuego, una muestra de ensayo rectangular de la composición formadora de material cerámico sufre un cambio de menos del 10% en la dimensión lineal a lo largo de su longitud.

5 Las composiciones según la actual invención son bien adecuadas para usarlas impartiendo resistencia al fuego a estructuras y componentes. Se ha descubierto, a través de una evaluación extensa, que los componentes que funden a temperaturas por debajo de 1000°C, y que por lo tanto forman fases líquidas, pueden ser beneficiosas al formar materiales cerámicos fuertes y estables, pero su conductividad eléctrica es invariablemente alta. Esto origina que los cables de prueba, en particular los cables de múltiples núcleos, fallen debido a las fugas de corriente a través del aislante que excede la capacidad del fusible u otra protección del circuito. Hay muchos ejemplos de la técnica anterior donde se daba más importancia a la resistencia del material cerámico y se descuidaba la resistividad. Se ha resuelto este problema teniendo un componente fundible que proporciona únicamente una fase líquida transitoria, y que se convierte (en presencia de un silicato mineral) en un sólido cristalino a temperaturas más altas, proporcionando un material que, por lo tanto, tiene una conductividad eléctrica mucho más baja a altas temperaturas que la composición que todavía tiene una fase líquida presente bajo estas condiciones.

15 Las composiciones pueden ser adecuadas para usar como la única capa aislante en cables eléctricos, en particular donde exhiben una adecuada alta resistencia eléctrica a elevada temperatura. En este aspecto, se ha descubierto que la composición que comprende del 8 al 15% en peso de APP va a ser particularmente ventajosa. Para aquellas composiciones que no cumplen este requisito, puede ser deseable incorporar una capa adicional que es eléctricamente aislante a alta temperatura para asegurar la integridad del circuito.

20 Por ejemplo, se puede proporcionar una composición que imparte resistencia térmica y/o que proporciona una barrera física a elevada temperatura, pero que se hace eléctricamente conductora, alrededor de una capa adaptada para proporcionar aislamiento eléctrico.

25 En una realización particularmente preferida de un cable según la invención, hay otra capa de un material que se transforma en cerámico, que está axialmente hacia el interior del material fuerte que se transforma en cerámico, descrito según la composición de la invención. La capa que está axialmente hacia el interior, puede ser de una gama de tipos y puede ser una segunda capa según la composición de la presente invención. Sin embargo, se prefiere en particular que, en el cable según esta realización, la capa que está axialmente hacia el interior de una capa según una composición de la presente invención sea del tipo descrito en la Solicitud de Patente Internacional en tramitación conjunta PCT/AU03/01383, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia.

30 El uso de una capa aislante de este tipo, que forma un material cerámico autosostenible con la exposición al fuego, junto con una capa (preferiblemente una capa exterior) hecha a partir de composiciones según la actual invención tiene, por regla general, la ventaja de proporcionar un revestimiento mecánicamente más fuerte sobre el conductor después de su exposición al fuego.

35 Es más probable que el cable resultante permanezca siendo funcional en el fuego y cuando esté sometido a los choque mecánicos y/o a las fuerzas (por ejemplo, procedentes de fuertes corrientes de gases y/ del rociado de agua) asociados con los escenarios del fuego.

40 Sin embargo, la composición de la invención se puede usar también junto con las composiciones formadoras de material cerámico que proporcionan una inferior resistencia mecánica a temperaturas encontradas bajo condiciones de fuego. Por eso, con la exposición a elevadas temperaturas, las composiciones según la presente invención pueden formar una capa coherente, físicamente fuerte, sobre la capa aislante, que se degrada a residuos inorgánicos que no son coherentes, alrededor de un conductor eléctrico y, por lo tanto, acabar con la necesidad de usar soportes físicos.

45 La capa aislante formadora de material cerámico, y la capa según la composición de la invención, se puede aplicar por medios convencionales tales como la extrusión. Esta extrusión de la composición de la invención se puede llevar a cabo de una manera convencional usando un equipo convencional. El espesor de las capas de aislamiento dependerá de los requisitos de la norma concreta para el tamaño del conductor y el voltaje de operación. Por regla general, el aislamiento tendrá un espesor total de 0,6 a 3 mm. Por ejemplo, para un conductor de 35 mm² especificado para 0,6/1 kV según Australian Standards (Normas australianas) se requerirá un espesor de aislamiento de aproximadamente 1,2 mm. El cable puede incluir otras capas tales como una capa resistente al corte o una capa de revestimiento.

50 En una realización más del cable de la invención, un conductor de cobre está rodeado por una capa de polímero orgánico cargado que se descompone para depositar un polvo inorgánico suelto, eléctricamente aislante (por ejemplo, dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de magnesio), en el espacio resultante entre el conductor y la capa formadora de material cerámico de la composición de la presente invención con la exposición a temperaturas encontradas bajo condiciones de fuego.

55 El componente de fosfato inorgánico proporciona una fase líquida de transición bajo condiciones de fuego y que atrapa poros de una fase gaseosa formada como resultado de la descomposición de la composición formadora de

material cerámico con la exposición a la elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego. A temperaturas por encima de 800°C, el fosfato inorgánico forma parte del material cerámico.

Además, con la exposición a la elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego, la composición puede producir también un residuo que es coherente y tiene buena resistencia mecánica, incluso después de enfriarse. El residuo es autosostenible y quedará retenido en la posición que se desea en vez de fracturarse y ser desplazado mediante choque mecánico. En este contexto, el término "residuo" de aquí en adelante pretende describir el producto formado cuando la composición se expone a una temperatura elevada, experimentada bajo condiciones de fuego. Por lo general, una elevada temperatura de 1000°C durante 30 minutos es suficiente para convertir composiciones de la invención, resistentes al fuego, en un residuo. Deseablemente, además de proporcionar aislamiento térmico y/o una barrera física coherente, o revestimiento, las composiciones según la presente invención pueden exhibir también las propiedades aislantes de la electricidad requeridas a elevadas temperaturas.

La presente invención describe materiales que, por regla general, cumplen los requisitos de no proporcionar un cambio sustancial en la forma con la exposición a una elevada temperatura, experimentada bajo condiciones de fuego, produciendo materiales cerámicos que son autosostenibles y que tienen una resistencia mecánica aceptable.

Se ha descubierto que las composiciones según la presente invención pueden formar un producto cerámico coherente cuando se expone a temperaturas elevadas, y que este producto exhibe deseables propiedades físicas y mecánicas. El material cerámico formado con la exposición de las composiciones de la presente invención a una elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego tiene una resistencia a la flexión de al menos 0,3 MPa, preferiblemente al menos 1 MPa, y más preferiblemente al menos 2 MPa. Una ventaja clara es que las composiciones son autosostenibles, es decir, permanecen rígidas y no sufren una fluidez o deformación inducida por el calor. También sufren poca, si es que la sufren, contracción con la exposición a una elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego, si la velocidad del calentamiento experimentado es relativamente rápida o lenta. Por regla general, las muestras rectangulares de ensayo sufrirán cambios en la dimensión lineal a lo largo de la longitud de la muestra de menos del 20%, y preferiblemente menos del 10%. Por lo general, es más importante hablar del límite de contracción, preferiblemente éste es inferior al 5%, y más preferiblemente inferior al 1%, y muy preferiblemente que esencialmente no tenga. En el caso de expansiones, cualquier expansión es inferior al 20%, preferiblemente inferior al 10%, y más preferiblemente inferior al 5%, y muy preferiblemente inferior al 3%. Los cambios de las dimensiones están también influidos por factores adicionales que incluyen el comportamiento de la degradación térmica de los componentes, en particular el diferente comportamiento de los componentes orgánicos puede variar desde la contracción a la expansión (originado por los gases que escapan de los componentes de la composición que se descomponen), teniendo la expansión el efecto más pronunciado (en base a un cambio de porcentaje) en la dimensión menos forzada, como por ejemplo el espesor (altura) de la muestra. Por eso, un experto en la técnica puede seleccionar los componentes de la composición para conseguir una serie de resultados bajo las condiciones de calentamiento esperadas, por ejemplo: no haya cambios significativos en las dimensiones lineales, no haya cambio sustancial en todas las tres dimensiones (retención de la forma neta), hay un aumento en las dimensiones lineales por debajo del 5%, etc.

Es una ventaja más de las composiciones de la presente invención, que se pueda formar este tipo de producto coherente con propiedades físicas y mecánicas deseables a temperaturas bien por debajo de 1000°C. Las composiciones de la invención se pueden usar en una diversidad de aplicaciones donde se desea impartir resistencia al fuego a una estructura o componentes. Las composiciones son, por lo tanto, útiles en sistemas de protección pasiva contra el fuego.

Como se explicó, preferiblemente las composiciones exhiben un cambio dimensional lineal mínimo después de la exposición a la clase de temperaturas que probablemente vayamos a encontrar en un fuego. Por esto, se entiende que el máximo cambio dimensional lineal en un producto formado a partir de una composición según la presente invención es de menos del 20%, preferiblemente menos del 10%, más preferiblemente menos del 5%, y muy preferiblemente menos del 1%. En algunos casos, lo que se prefiere más es la retención de la forma neta.

La invención se describirá ahora haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitadores.

Ejemplos

La memoria descriptiva y las reivindicaciones se refieren a términos que se definen más adelante junto con los métodos de ensayo para su determinación. Los ensayos para determinar estas propiedades se realizarán idealmente sobre muestras de 30 mm x 13 mm x 2 mm (aproximadamente), aunque en algunos ejemplos se han usado muestras con algunas dimensiones diferentes. Las propiedades y condiciones son:

- Condiciones de inflamación lenta. Calentar las muestras de ensayo desde temperatura ambiente a 1000°C, con una velocidad de aumento de temperatura de 12°C/minuto, seguido de un mantenimiento a 1000°C durante 30 minutos. Estas condiciones son representativas de la 'exposición a una elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego'.

- Condiciones de inflamación rápida. Poner las muestras de ensayo en un horno precalentado a 1000°C y mantener el horno a esa temperatura durante 30 minutos. En los ejemplos, algunas de las composiciones han sido expuestas a estas condiciones de inflamación para ilustrar el efecto de diferentes condiciones de inflamación sobre algunas de las propiedades medidas. Estas condiciones son representativas de la exposición que se pueden conseguir bajo un escenario de calentamiento muy rápido.
 - Cambio en las dimensiones lineales. El cambio en las dimensiones lineales a lo largo de la longitud de la muestra. El método para determinar el cambio en las dimensiones lineales es medir la longitud de la muestra antes de la inflamación y al enfriar después de estar sometido o bien a condiciones de inflamación rápida o a condiciones de inflamación lenta. Una expansión de la muestra originada por la inflamación se registra como un cambio positivo en la dimensión lineal y una contracción como un cambio negativo en la dimensión lineal. Se cita como un cambio porcentual.
 - Resistencia a la flexión. La resistencia a la flexión del material cerámico se determina calentando la muestra de ensayo bajo condiciones de inflamación lenta y, tras enfriar, llevando a cabo la determinación mediante flexión en tres puntos de un vano con una longitud de 18 mm usando una velocidad de la cruceta de carga de 0,2 mm/minuto.
 - Residuo. El material que queda después de que una composición haya sido sometida a las elevadas temperaturas experimentadas en un fuego. En el contexto de esta invención, esas condiciones se simulan calentando la composición desde la temperatura ambiente hasta 1000°C, seguido por el mantenimiento a 1000°C durante 30 minutos.
 - Autosostenible. Composiciones que permanecen rígidas y que no sufren una fluidez o deformación significativa inducida por el calor. Se determina situando una muestra sobre una pieza rectangular de material refractario, de forma que el eje largo sea perpendicular al borde de bloque refractario y se esté proyectando fuera una porción de 13 mm sobre el borde del bloque, calentando luego bajo condiciones de inflamación lenta y examinando la muestra enfriada. Una muestra autosostenible permanece rígida, y es capaz de soportar su propio peso sin doblarse significativamente sobre el borde del soporte. Por regla general, cualquier flexión sobre el borde del bloque proporcionará un ángulo respecto a la posición original de menos de 15 grados.
 - Retención de la forma neta. Las composiciones que no sufren un cambio sustancial en la forma cuando se calienta. Esto dependerá en parte de la forma y dimensiones de la muestra que se está sometiendo a ensayo y de las condiciones de inflamación usadas.
- Se descubrió, también, que los ejemplos según la invención eran autosostenibles, y retenían la forma que tenía la muestra antes de su exposición a elevadas temperaturas.

Ejemplo 1

- Se usó una laminadora de dos rodillos para preparar las composiciones indicadas como A, B, C, y D en la Tabla 1. En cada caso, se formó una banda con el polímero de etileno-propileno en una laminadora (10 – 20°C) y se añadieron otros componentes y se dejó que se dispersaran separando y recombinando la banda de material justo antes de hacerla pasar a través de la zona de prensado de los dos rodillos. Cuando se dispersaron uniformemente, se añadió el peróxido y se dispersó de manera similar.
- Se fabricaron láminas rectangulares planas de aproximadamente 1,7 mm de espesor a partir de las composiciones laminadas mediante curado y moldeo a 170°C, durante 30 minutos, bajo una presión de aproximadamente 7 MPa.
- Se cortaron las muestras en forma de láminas rectangulares con dimensiones de 30 mm x 13 mm x 7 mm (aproximadamente) a partir de las láminas moldeadas y se sometieron al fuego bajo condiciones de inflamación lenta (calentando desde temperatura ambiente hasta 1000°C, a una velocidad de aumento de temperatura de 12°C/minuto, seguido de un mantenimiento a 1000°C durante 30 minutos), o en condiciones de inflamación rápida (poniendo las láminas en un horno precalentado a 1000°C y manteniendo esa temperatura durante 30 minutos). Después de ser sometidas al fuego, cada muestra tomó la forma de un material cerámico. El cambio en las dimensiones lineales originado por la inflamación se determinó midiendo la longitud de la muestra antes y después de que se sometiesen al fuego. Una expansión de la muestra originada mediante la inflamación se registra como cambio positivo en las dimensiones lineales y una contracción como un cambio negativo en las dimensiones lineales.

Tabla 1: Composiciones A, B, C y D

	Composición (% en peso)			
	A	B	C	D
Polímero EP	18	18	18	18

Polímero EVA	4,5	4,5	4,5	4,5	
Poli(fosfato de amonio)	27	27	27	27	
Talco	25	40	25	-	
Mica	-	-	-	25	
Alúmina trihidratada	15	-	-	15	
Hidróxido de magnesio	-	-	16	-	
Otros aditivos (estabilizantes, coagente, aceite de parafina)	8	8	8	8	
Peróxido	2,5	2,5	2,5	2,5	
TOTAL	100	100	100	100	
Condición de la inflamación	Lenta	Rápida	Lenta	Lenta	Lenta
Cambio en las dimensiones lineales al transformarse en material cerámico	-2,9	2,0	0,2	6,7	-2,1

Al someterlas al fuego a 1000°C, las composiciones A, B, C, y D se transforman en materiales cerámicos duros y fuertes que retienen la forma inicial con cambios dimensionales mínimos.

Ejemplo 2

- 5 Las muestras hechas a partir de las composiciones A, B, C, y D se sometieron a ensayo y se halló que eran autosostenibles. No se fundieron y produjeron materiales cerámicos porosos coherentes autosostenibles que retenían la forma de la muestra antes de la exposición a elevadas temperaturas. Una inspección visual reveló que el vano no soportado de cada muestra permanecía en su lugar sin doblarse sobre el borde del soporte refractario debido a su propio peso.

10 Ejemplo 3

- 15 Se aisló un conductor de cobre de 1,5 mm² de sección transversal con una capa de 0,5 mm de espesor de pared de una composición E que se puede transformar en material cerámico (Tabla 2). Se extruyó una segunda capa de la composición A (Tabla 1) directamente sobre la capa de la composición E para proporcionar un aislamiento de un material compuesto de 1,0 mm de espesor de pared. Este conductor aislado se retorció junto con otros tres conductores aislados hechos de la misma manera para formar un montaje de cuatro conductores aislados.

El montaje de los conductores aislados y retorcidos se revistió luego con un compuesto termoplástico de baja toxicidad, con baja formación de humos y exento de halógenos, que se puede conseguir comercialmente, formando un cable acabado. Luego, tres segmentos de este cable fueron sometidos al ensayo de integridad del circuito, según AS/NZS3013:1995.

- 20 El ensayo requiere que los segmentos de cables se alimenten con 240 voltios y que luego sean sometidos a un rociado con chorro de agua durante 3 minutos.

- 25 Los tres segmentos de cable hechos, y sometidos a ensayo según se describió, fueron capaces de mantener la integridad del circuito y cumplir así los requisitos del ensayo de integridad de circuitos de AS/NZS3013:1996. Se produjo un cable comparativo y se sometió al mismo ensayo usando únicamente material aislante de composición E y se halló que no funcionó satisfactoriamente.

Tabla 2: Composición E

	% en peso
Polímero EP	19
Polímero EVA	5
Arcilla	10
Talco	10
Mica	20
Alúmina trihidratada	10
Carbonato de calcio	10
Polímero de silicona	6
Otros aditivos	8,4
Peróxido	2,6
TOTAL	100

Ejemplo 4

- 5 Las composiciones dadas en la Tabla 3 se prepararon mezclando los polímeros con la respectiva combinación de cargas y aditivos usando una laminadora de dos rodillos como se describió anteriormente en el Ejemplo 1. Las composiciones F a N son realizaciones prácticas de la presente invención. Las composiciones O y P son ejemplos comparativos. Las muestras de dimensiones nominales 30 mm x 13 mm x 1,7 mm se hicieron a partir de estas composiciones mediante curado y moldeo a 170°C, durante 30 minutos, bajo una presión de aproximadamente 7 MPa.
- 10 Se sometió al fuego un conjunto de muestras bajo las condiciones de inflamación lenta descritas en el Ejemplo 1. Para cada composición, el cambio en la dimensión lineal a lo largo de la longitud de la muestra, originado por el sometimiento al fuego, se determinó mediante flexión en tres puntos de un vano con una longitud de 18 mm usando una velocidad de la cruceta de carga de 0,2 mm/minuto. Se sometió al fuego otro conjunto de muestras situándolas a lo largo del borde del bloque refractario de la manera descrita en el Ejemplo 2, y se inspeccionó después de que fueran sometidas al fuego para determinar si eran capaces de sostenerse por sí mismas durante el fuego, permaneciendo sin doblarse sobre el borde de bloque refractario de soporte. Los resultados de todos los ensayos se dan en la Tabla 3.

Tabla 3: Resultados de los ensayos para las composiciones Fa P

	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
Polímero EP	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Polímero EVA	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Poli(fosfato de amonio)	35	10	27	27	27	27	27	27	27	-	27
Borato de cinc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	27	-
Talco	25	40	-	-	25	25	25	10	15	25	-
Arcilla calcinada	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-
Wollastonita	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-
Alúmina trihidratada	7	17	15	15				30	25	15	

CaCO ₃	-	-	-	-	-	-	95	-	-	-	40
MgCO ₃	-	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-
BaCO ₃	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-
Aceite de elaboración	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6
Aditivos	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Peróxido	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Condición de la inflamación	Lenta										
Cambio en las dimensiones lineales	-3,1	-1,8	6	-2,5	5,5	6,7	6,3	2,3	1,6	27,2	6,4
Resistencia del residuo cerámico (MPa)	6,20	3,82	2,9	2,3	2,65	3,43	4,20	2,64	3,86	-	0,76
Capaz de autosostenerse	Si	No	No								
Nota: Un valor negativo para el cambio de las dimensiones lineales indica una contracción y un valor positivo indica una expansión											

- 5 Los resultados para las composiciones F a N muestran que, cuando se calienta hasta 1000°C, las composiciones de la presente invención sufren menos de un 10% de cambio en las dimensiones lineales, y el residuo cerámico formado tiene una resistencia a la flexión por encima de 2 MPa. La comparación del ejemplo comparativo O con la composición A (Tabla 1) muestra que, sustituyendo el componente de fosfato inorgánico (poli(fosfato de amonio)) de bajo punto de fusión, en la composición A, con borato de cinc, que también produce una fase líquida a una temperatura similarmente baja, da como resultado una contracción que excede bien el 10%, y el residuo cerámico formado pierde su capacidad de ser autosostenible. El ejemplo comparativo P, que no contiene ningún silicato mineral, da como resultado un residuo cerámico que no es autosostenible y que tiene una resistencia a la flexión mucho menor que el valor preferido de al menos 1 MPa.

Ejemplo 5

Este ejemplo compara el comportamiento de las composiciones de la invención con una composición de la Patente de EE.UU. US2003/0031818 (Horacek).

- 15 Se usó una laminadora de dos rodillos para preparar la primera composición de la Patente de EE.UU. US2003/0031818 indicada por "Q" en la Tabla 4, y también una composición de esta solicitud, indicada por "R" en la Tabla 4. En cada caso, se hizo una banda con el polímero EP en la laminadora (40 – 50°C) y se añadieron los otros componentes, y se dejó que se dispersaran separando y recombinando la banda de material justamente antes de que se hiciese pasar a través de zona de prensado de los dos rodillos. Cuando estos se dispersaron uniformemente, se añadió el peróxido y se dispersó de manera similar.
- 20 Se fabricaron láminas rectangulares planas de aproximadamente 1,7 mm de espesor a partir de las composiciones laminadas mediante curado y moldeo a 170°C durante 30 minutos, bajo una presión de aproximadamente 7 MPa.
- 25 Se cortaron muestras rectangulares con dimensiones de 30 mm x 13 mm x 1,7 mm (aproximadamente) a partir de las láminas moldeadas y sometidas al fuego bajo condiciones de inflamación rápida (inserción en un horno mantenido a 1000°C, seguido del mantenimiento a 1000°C durante 30 minutos). Después de someterlas al fuego, cada muestra tomó la forma de un material cerámico. El examen visual confirmó que mientras la composición "R" había formado un residuo cerámico que había mantenido su forma original, la composición "Q" no había mantenido su forma y había sufrido un cambio significativo por encima del +29%. Un ensayo formado bajo condiciones de inflamación lenta mostró que la composición "R" era autosostenible y que la composición "Q" no lo era. El comportamiento de la composición "Q" se consideró que no era el adecuado para usar como un material aislante de cables y no era autosostenible, y no mantenía la forma y las dimensiones, y por lo tanto era probable que fallara en algún ensayo de fuego. Por el contrario, la composición "R" mostró una retención de la forma neta (excelente estabilidad dimensional).
- 30

Tabla 4: Composiciones Q y R

	Composición Q		Composición R	
	PHR	%		%
Polímero EP	100	26,95	Polímero EP	18,50
LDPE	10	2,70	Polímero EVA de amonio	4,70
Arcilla	100	26,95	Polifosfato	13,50
Pentaeritritol	11,11	2,99	Talco	20,00
Melamina	22,22	5,99	Arcilla	7,50
Poli(fosfato de amonio)	66,67	17,97	Alúmina trihidratada	15,00
Cera de parafina	3,00	0,81	Carbonato de calcio	7,50
Aceite de parafina	50,00	13,48	Aceite de elaboración	5,80
Ácido esteárico	2,00	0,54	Agente de acoplamiento	1,00
Óxido de cinc	2,00	0,54	Adyuvante del tratamiento	2,50
Estabilizante	1,00	0,27	Estabilizante	1,40
Agente de acoplamiento	1,00	0,27	Peróxido	2,60
Peróxido	2,00	0,54		
Total	371	100,00		100,00

Ejemplo 6

Este ejemplo se refiere a la preparación de composiciones termoplásticas según la invención. Se prepararon las composiciones mostradas en la Tabla 5.

5

Termoplásticos	S	T	U	V	W
	PVC	PS	TPV	policloropreno	EPDM
Polímero PVC	25				
Plastificante DOP	2,4				
PS		30			
TPV			29,8		
Policloropreno				29,8	
EPDM					30
Adyuvantes del tratamiento	1,4		0,7	0,4	
Aditivos	1,2				

(continuación)

Tabla 5					
Termoplásticos	S	T	U	V	W
	PVC	PS	TPV	policloropreno	EPD M
APP	28,2	28,2	28,0	28,1	28,2
Talco	26,1	26,1	25,9	26,0	26,1
ATH	15,7	15,7	15,6	15,7	15,7
Total	100	100	100	100	100
Condiciones de la inflamación	Lenta	Lenta	Lenta	Lenta	Lenta
Cambio en las dimensiones lineales	-5,9	3,0	-5,3	3,0	5,6
Resistencia del soporte cerámico (MPa)	0,8	0,9	2,3	2,5	0,3
Capaz de ser autosostenible	Si	Si	Si	Si	Si

- 5 Las composiciones S a W de la Tabla 5, se prepararon mezclando los polímeros con la respectiva combinación de cargas y aditivos usando una Haake Reocord Batch Mixer (mezcladora por cargas). La composición S estaba basada en polvo de PVC (Australian Vinyls K62R2) mezclado a una temperatura de 170°C, a 30 rpm, durante aproximadamente 10 minutos. La composición T estaba basada en un poliestireno pulverizado (PS, Austrex 103) y se mezcló a 180°C, a 40 rpm, durante 1 a 2 minutos hasta que se estabilizó el par de torsión, y luego durante 5 minutos más.
- 10 La composición U estaba basada en un material vulcanizado termoplástico (TPV, Santoprene 591-73), con estearato de calcio y parafina usados como adyuvantes del tratamiento, previamente mezclados con los pellets de TPV y las cargas, respectivamente, y luego se mezcló de la misma manera que para la composición de poliestireno. El ejemplo V estaba basado en policloropreno (Neoprene TRT). Esta composición no estaba reticulada. Se mezcló a una temperatura de 180°C, pero por lo demás como con la composición U. El ejemplo W estaba basado en un polímero diénico de etileno-propileno (Nordel 3745). Esta composición no estaba reticulada. Se mezcló a una temperatura de 170°C pero por lo demás como con la composición U.
- 15 A partir de estas composiciones se moldearon por compresión placas de 3 mm de espesor de 155 a 180°C, durante aproximadamente 10 minutos, bajo una presión de aproximadamente 10 MPa. Se cortaron luego las muestras a partir de las placas. Se sometió al fuego un conjunto de muestras bajo condiciones de inflamación lenta y se realizaron los ensayos como se describió anteriormente. Todas estas composiciones basadas en materiales termoplásticos produjeron materiales cerámicos autosostenibles después de una inflamación lenta con menos del 10% de cambio en las dimensiones lineales y una resistencia a la flexión superior a 0,3 MPa.
- 20

Ejemplo 7

Este ejemplo se refiere a la preparación de cauchos reticulados según la invención. Se prepararon las composiciones mostradas en la Tabla 6.

Tabla 6		
Caucho	X	Y
	SBS	NBR
SBS	35	

NBR		35
Aceite de elaboración	6	6
Aditivos	3	3
Peróxido		
APP	17	17
Talco	22	22
ATH	13	13
Total	100	100
Condiciones de la inflamación	Lenta	Lenta
Cambio en las dimensiones lineales	-6,4	-5,8
Resistencia del residuo cerámico (MPa)	2,8	4,8
Capaz de ser autosostenible	Si	Si

Las composiciones de caucho de la Tabla 6 se prepararon como sigue.

5 La composición X se basa en un caucho SBS (Kraton D1102CS), que es un copolímero de bloque lineal claro basado en estireno y butadieno con estireno unido, de 29,5% de masa y densidad de 0,94 g/cm³. El SBS se ablandó en una laminadora calentada a aproximadamente 60°C y se añadieron todos los aditivos gradualmente hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Se añadió luego a esta mezcla peróxido de dicumilo (DCP) en la laminadora de dos rodillos.

10 La composición Y, basada en un caucho NBR de Nippon Zeon, que es un copolímero de bloque con 41% de acrilonitrilo. La composición se preparó mezclando el polímero con la respectiva combinación de carga y aditivo en un mezclador interno a 40°C.

Se moldearon las placas por compresión a partir de estas composiciones a 175°C durante aproximadamente 25 minutos bajo una presión de aproximadamente 7 MPa. Se cortaron las muestras a partir de la placa, se sometieron al fuego bajo condiciones de inflamación lenta y se realizaron los ensayos como se indicó anteriormente.

15 Estas composiciones basadas en cauchos reticulados produjeron materiales cerámicos autosostenibles después de la inflamación lenta, con menos del 10% de cambio en las dimensiones lineales y más de 2 MPa de resistencia a la flexión.

Ejemplo 8

Este ejemplo se refiere a la preparación de composiciones del polímero en emulsión/dispersión según la invención. Se prepararon las composiciones mostradas en el Tabla 7.

20

Tabla 7			
Emulsión/dispersión	AA	AB	AC
	PVAc	EAA	SBA
Homopolímero de acetato de vinilo	34		
Acrilato de etilo/acrilonitrilo		30	

Estireno-acrilato de butilo			30
Aceite de elaboración	6	6	
APP	20	21	28,2
Talco	24	26	26,1
ATH	16	17	15,7
Total	100	100	100
Condiciones de la inflamación	Lenta	Lenta	Lenta
Cambio en las dimensiones lineales	-4,6	-1,5	-1,3
Resistencia del residuo cerámico (MPa)	6,3	5,3	3,3
Capaz de ser autosostenible	Si	Si	Si

Las formulaciones de las dispersiones acuosas de la Tabla 7 se prepararon como sigue.

5 La composición AA estaba basada en Acropol 63-075 (de Nuplex Resins) que es una emulsión de un homopolímero de acetato de vinilo con un contenido de sólidos del 55% y una viscosidad de 2,5 Pa·s. La composición AB estaba basada en Primal NWB-86 (de Rohm and Haas) que consiste en monómeros de acrilato de etilo y acrilonitrilo. La composición AC estaba basada en Texicryl 13-092 (de Nuplex Resins) una dispersión de estireno y acetato de butilo (copolímero) con un contenido de sólidos del 50% y una viscosidad de 0,5 Pa·s. En todos los casos el contenido de polímero en las formulaciones está basado en el contenido de sólidos de las respectivas emulsiones/dispersiones.

10 Los componentes inorgánicos (APP, talco, y ETH) se mezclaron primero a mano y, cuando estuvieron mezclados apropiadamente, se añadió aceite de elaboración. Se añadió luego la emulsión/dispersión a la mezcla y se mezclaron a fondo usando una mezcladora portátil de eje vertical, a media velocidad, equipada con un cabezal de dispersión, durante aproximadamente 5 minutos para producir una pasta como material. La pasta de coló sobre una lámina de PET y se secó al aire, a temperatura ambiente durante 3 días. Se cortaron las muestras de la placa colada y se sometieron a la acción del fuego bajo condiciones de inflamación lenta, como se describió en el Ejemplo 1, y se realizaron los ensayos como se describe en el Ejemplo 4.

15 Todas estas composiciones basadas en emulsiones/dispersiones de polímeros produjeron materiales cerámicos autosostenibles después de una inflamación lenta, con menos del 10% de cambio en las dimensiones lineales y más de 2 MPa de resistencia a la flexión.

Ejemplo 9

20 Este ejemplo se refiere a la preparación de una composición de poliimida (PI) según la invención. Se prepararon las composiciones de la Tabla 8.

Tabla 8	
Polimida	AD
	PI
Poliimida	24
APP	26
Talco	32

ATH	18
Total	100
Condiciones de la inflamación	Lenta
Cambio en las dimensiones lineales	Aprox. -15%
Resistencia del residuo cerámico	Fuerte
Capaz de ser autosostenible	Si

Se preparó la poliimida mediante el siguiente método:

1. Se disolvieron 0,04 moles (8,91 g) de polímero de oxidianalina-bis(aminofenil)éter (ODA) en 25 g de N.N-dimetilacetamida (DMAc) y se agitó durante 1 hora (se obtuvo una solución clara).
 - 5 2. Se añadieron 0,04 moles (8,72 g) de dianhídrido pirometilico (PMDA) a la solución anterior y la mezcla se agitó durante 30 minutos. Se añadieron otros 20 g de DMAc a esta mezcla para facilitar la formación de la mezcla. Se agitó la mezcla hasta que se obtuvo una mezcla homogénea y viscosa (prepolímero de poli(ácido ámico).
 3. Los componentes inorgánicos se mezclaron apropiadamente y se mojó la mezcla con 25 de DMAc.
 - 10 Los componentes inorgánicos se añadieron luego gradualmente al prepolímero para dar la composición AD de la Tabla 8, que se agitó luego durante 45 minutos. La mezcla se hizo homogénea y viscosa con una consistencia similar a la pintura.
- Después de colar la composición basada en el prepolímero en placas petri, las muestras se curaron según el siguiente programa térmico: 100°C durante 1 hora, luego 200°C durante 45 minutos, luego 250°C durante 1 hora, luego se deja enfriar lentamente en el horno durante una noche.
- 15 Durante el calentamiento, la solución de poliimida se fue a la superficie de la mezcla y se formó una delgada capa de polímero quebradizo. Este material compuesto de PI era quebradizo.
- Dos piezas de muestras de PI se sometieron a la acción del fuego bajo condiciones de inflamación lenta, como se describe en el Ejemplo 1. El material cerámico resultante contrajo un 15% estimado. Era autosostenible y fuerte.
- Ejemplo 10**
- 20 Este ejemplo se refiere a la preparación de resinas termoestables según la invención. Se prepararon las resinas termoestables mostradas en la Tabla 9.

Tabla 9			
Resina termoestable	AE	AF	AG
	Epoxídica	Poliéster	éster vinílico
Monómero epoxídico	19,4		
Anhídrido cicloalifático endurecedor	15,6		
Resina de poliéster		21,6	
Ésteres vinílicos			23,6
Peróxido de benzoilo		0,3	0,3
APP	26,3	31,5	40,5
Talco	24,2	29,1	13,1
ATH	14,6	17,5	22,5
Total	100	100	100
Condiciones de la inflamación	Lenta	Lenta	Lenta
Cambio en las dimensiones lineales	-0,7	-2,9	-5,5
Resistencia del residuo cerámico (MPa)	5,0	3,3	4,0
Capaz de ser autosostenible	Si	Si	Si

5 Se preparó la composición AE mezclando primero un monómero epoxídico (Huntsman Araldite CY179) con un anhídrido cicloalifático (Huntsman Aradur HY906). Esta mezcla se precalentó a 80°C, luego se añadió el talco, la alúmina trihidratada y el poli(fosfato de amonio), con agitación continua. Se comprimió la mezcla sin curar, en forma de pasta, en un molde de placas de aluminio (3 mm de espesor, x 100 mm x 100 mm) y se curó durante 3 horas a 120°C, y se curó luego posteriormente durante 16 horas a 160°C.

10 Se preparó la composición AF mezclando una resina de poliéster (Huntsman Estarez 1030 PALSE) con peróxido de benzoilo, talco, alúmina trihidratada y poli(fosfato de amonio). Se agitó esta mezcla para formar una pasta suave, que se comprimió en un molde de aluminio (100 x 100 x 3 mm de espesor) y se curó a 50°C durante 12 horas.

Se preparó la composición AG mezclando la resina de éster vinílico (Huntsman Estarez 7222 PAS), peróxido de benzoilo, talco, alúmina trihidratada y poli(fosfato de amonio). Se agitó esta mezcla para formar una pasta suave, que se comprimió en un molde de aluminio (100 x 100 x 3 mm de espesor) y se curó a 35°C durante 18 horas.

15 Estas muestras de ensayos mecanizaron a partir de las formulaciones curadas, luego se sometieron a la acción del fuego bajo condiciones de inflamación lenta y se realizaron ensayos como antes.

Estas composiciones produjeron materiales cerámicos autosostenible con una contracción lineal de menos del 10% y una resistencia a la flexión por encima de 2 MPa.

Ejemplo 11

20 Este ejemplo se refiere a la preparación de composiciones de espuma de poliuretano (PU) según la invención. Las espumas fueron de la composición mostrada en la Tabla 10.

Tabla 10		
Espumas de poliuretano	AH	AI
	PU flexible	PU rígido
Poliol (Daltoflex JC 88870)	33,3	
Poliol (Daltofoam MO 90400)		28,3
Isocianato (Suprasec 7114)	26,7	
Isocianato (Suprasec 5005)		31,7
APP	15	15
Talco	15	15
ATH	10	10
Total	100	100
Condiciones de la inflamación	Lenta	Lenta
Cambio en las dimensiones lineales	-28,7	-11,9
	Si	Si

- 5 Las composiciones de espumas de la Tabla 10 se prepararon combinando los componentes inorgánicos con el componente de polioliol en un vaso de precipitados de 1 litro usando una mezcladora de alto par de torsión a 500 rpm. Se añadió luego el componente de isocianurato y se continuó agitando hasta que la composición empezó a transformarse en espuma. Se dejaron curar las muestras durante al menos 72 horas a temperatura ambiente antes de cortar las muestras de aproximadamente 30 x 15 x 15 mm, usando una sierra de cinta. Se sometió a la acción del fuego a un conjunto de muestras bajo condiciones de inflamación lenta y se realizaron los ensayos como se describió anteriormente. Debido a la naturaleza espumosa de baja densidad de estos materiales, la resistencia del material cerámico era relativamente baja. En ambos casos, el cambio de las dimensiones lineales era inferior al 30% y los materiales cerámicos eran autosostenibles.
- 10

Ejemplo 12

- 15 Se aisló un conductor de cobre de 1,5 mm² de sección transversal con una única capa de 0,8 mm de espesor de pared de una composición R (Tabla 4) que se puede transformar en material cerámico. Este conductor aislado se retorció junto con otros tres conductores aislados hechos de la misma manera para formar un montaje de cuatro conductores aislados.

El montaje de conductores aislados retorcidos se revistió luego con un compuesto termoplástico de baja toxicidad, con baja formación de humos y exento de halógenos, que se puede conseguir comercialmente, formando un cable acabado. Luego, tres segmentos de este cable fueron sometidos a ensayos de integridad del circuito de:

- 20 AS/NZS3013:1995,
IEC 60331 2002,
BS6387 Categorías C, W, Z

El ensayo AS/NZS3013 requiere que los segmentos de cable estén alimentados a 240 voltios y luego sean sometido a un ensayo de horno de 2 horas de duración para alcanzar una temperatura final de 1050°C, y luego sean sometido a un rociado con chorro de agua durante 3 minutos.

- 25 Los tres segmentos de cable hechos y sometidos a ensayo según se ha descrito, fueron capaces de mantener la integridad del circuito y cumplir así los requisitos del ensayo de AS/NZS3013:1995 de integridad de los circuitos. El cable hecho con la composición R como se describió anteriormente pasó satisfactoriamente los requisitos del ensayo.

El ensayo IEC 60331 implica soportar una longitud de cable encima de un quemador de banda sobre anillos metálicos conectados a tierra. La temperatura del quemador se ajusta a 950°C antes de alimentar el cable que está situado sobre él, y el cable debe resistir esta exposición durante tres horas. El cable hecho con la composición R, como se describió anteriormente, pasó los requisitos del ensayo.

- 5 Los ensayos BS6387 están en tres partes, siendo la categoría C casi idéntica al ensayo IEC60331, siendo la categoría Z 15 minutos de exposición al quemador a 950°C con un choque mecánico cada 30 segundos, y siendo la categoría W 15 minutos de exposición al quemador a 650°C, seguido de 15 minutos de exposición simultánea al quemador y al rociado con agua. El cable hecho con la composición R como se describió anteriormente, pasó satisfactoriamente los requisitos de los ensayos.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición formadora de materiales cerámicos para formar un material cerámico resistente al fuego bajo condiciones de condiciones de fuego, comprendiendo la composición:
- 5 (i) al menos un 10% en peso de silicato mineral;
- (ii) de 8% a 40% en peso de al menos un fosfato inorgánico que forma una fase líquida a una temperatura de no más de 800°C, seleccionado de fosfato de amonio, poli(fosfato de amonio) y pirofosfato de amonio;
- y
- 10 (iii) al menos 15% en peso, basado en el peso total de la composición, de la composición de base polimérica que comprende al menos el 50% en peso de un polímero orgánico;
- dicha composición está esencialmente exenta de agentes de carbonización que, junto dicho fosfato inorgánico, proporcionan intumescencia;
- 15 en la que la composición forma un residuo cerámico autosostenible con la exposición a una elevada temperatura de 1000°C, durante 30 minutos, cuyo residuo comprende al menos el 40% en peso de la composición antes de la pirolisis.
2. Una composición formadora de materiales cerámicos según la reivindicación 1, en la que la composición comprende además al menos una carbonato metálico como carga inorgánica adicional, en una cantidad de hasta el 30%.
3. Una composición formadora de materiales cerámicos para formar un material cerámico resistente al fuego bajo condiciones de condiciones de fuego, comprendiendo la composición:
- 20 (i) al menos un 10% en peso de silicato mineral;
- (ii) de 8% a 40% en peso de al menos un fosfato inorgánico que forma una fase líquida a una temperatura de no más de 800°C, seleccionado de fosfato de amonio, poli(fosfato de amonio) y pirofosfato de amonio;
- y
- 25 (iii) al menos 15% en peso, basado en el peso total de la composición, de la composición de base polimérica que comprende al menos el 50% en peso de un polímero orgánico;
- (iv) al menos un carbonato metálico como carga inorgánica adicional, en una cantidad de hasta el 30%;
- dicha composición está esencialmente exenta de agentes de carbonización que, junto dicho fosfato inorgánico, proporcionan intumescencia;
- 30 en la que la composición forma un residuo cerámico autosostenible con la exposición a una elevada temperatura de 1000°C, durante 30 minutos, cuyo residuo comprende al menos el 40% en peso de la composición antes de la pirolisis.
4. Una composición formadora de materiales cerámicos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que con la exposición a 1000°C, durante 30 minutos, una muestra rectangular de ensayo, de la composición formadora de materiales cerámicos, sufre menos de un 5% de cambio en las dimensiones lineales a lo largo de su longitud.
- 35 5. Una composición formadora de materiales cerámicos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que con la exposición a 1000°C, durante 30 minutos, una muestra rectangular de ensayo, de la composición formadora de materiales cerámicos, sufre menos de un 1% de cambio en las dimensiones lineales a lo largo de su longitud.
- 40 6. Una composición formadora de materiales cerámicos según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho residuo comprende al menos el 55% en peso de la composición.
7. Una composición formadora de materiales cerámicos según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho residuo comprende al menos el 70% en peso de la composición.
- 45 8. Una composición formadora de materiales cerámicos según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que los componentes inorgánicos están presentes en un cantidad de al menos el 70% en peso, basado en el peso total de la composición.

9. Una composición formadora de materiales cerámicos según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, en la que como el fosfato inorgánico, el poli(fosfato de amonio) está presente en una cantidad del 20 al 40% en peso de la composición total.
- 5 10. Una composición formadora de materiales cerámicos según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el silicato mineral está presente en una cantidad de al menos el 15% en peso de la composición total.
11. Una composición formadora de materiales cerámicos según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, en la que el carbonato metálico es carbonato de calcio, en una cantidad del 5 al 20% en peso de la composición total.
- 10 12. Una composición formadora de materiales cerámicos según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que una muestra de ensayo rectangular de la composición formadora de materiales cerámicos tiene una resistencia a la flexión de al menos 0,3 MPa con la exposición a una elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego, calentando las muestras de ensayo bajo condiciones de inflamación lenta, lo que significa calentar las muestras de ensayo desde temperatura ambiente a 1000°C, con una velocidad de aumento de temperatura de 12°C/minuto, seguido del mantenimiento a 1000°C durante 30 minutos y, tras enfriar, llevar a cabo la determinación mediante la flexión en tres puntos de un vano de 18 mm de longitud, usando una velocidad de la cruceta de carga de 0,2 mm/minuto.
- 15 13. Una composición formadora de materiales cerámicos según la reivindicación 12, en la que la resistencia a la flexión es de al menos 1 MPa con la exposición a una elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego a 1000°C, durante 30 minutos.
- 20 14. Una composición formadora de materiales cerámicos según la reivindicación 12 ó 13, en la que la resistencia a la flexión es de al menos 2 MPa con la exposición a una elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego a 1000°C, durante 30 minutos.
- 25 15. Un cable que comprende al menos un elemento funcional alargado, y al menos una capa aislante que comprende la composición formadora de materiales cerámicos según las reivindicaciones 1 a 14.
16. Un cable según la reivindicación 15, en el que el cable comprende una única capa aislante.
17. Un cable según la reivindicación 16, en el que el cable la única capa aislante formadora de materiales cerámicos tiene una superficie interior que confina el elemento funcional y una superficie exterior libre.
- 30 18. Un cable según la reivindicación 16 ó 17, en el que la única capa aislante tiene una superficie exterior exenta de revestimientos.
19. Un cable según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en el que la única capa aislante forma un material cerámico autosostenible con la exposición a una elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego.
- 35 20. Un cable según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en el que la composición de la única capa aislante, cuando se conforma en una muestra rectangular de ensayo, sufre menos del 20% de cambio en las dimensiones lineales a lo largo de su longitud con la exposición a una elevada temperatura experimentada bajo condiciones de fuego a 1000°C, durante 30 minutos.
21. Un producto resistente al fuego, formado a partir de, o que contiene, la composición según las reivindicaciones 1 a 14.
- 40

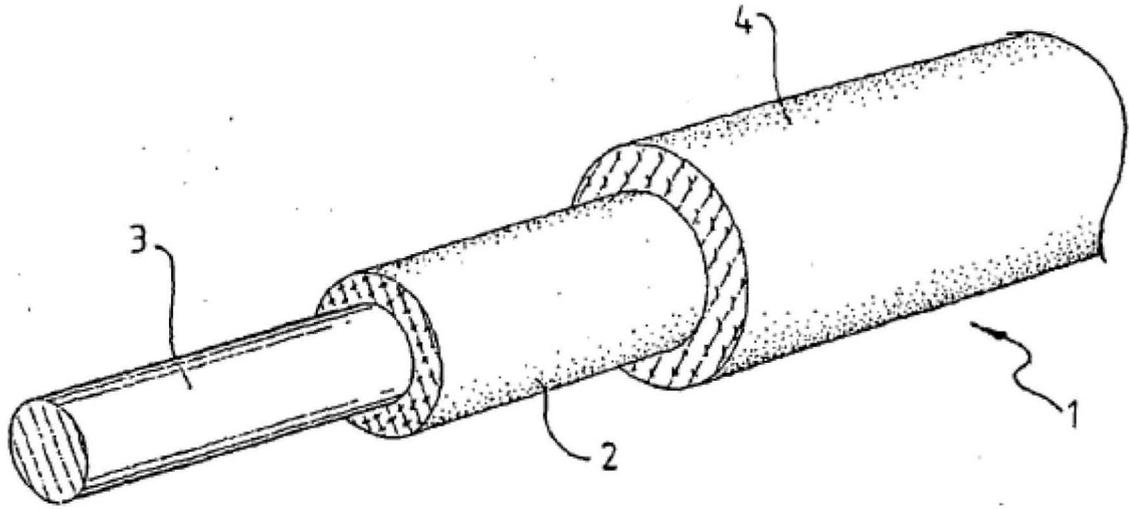


Fig. 1

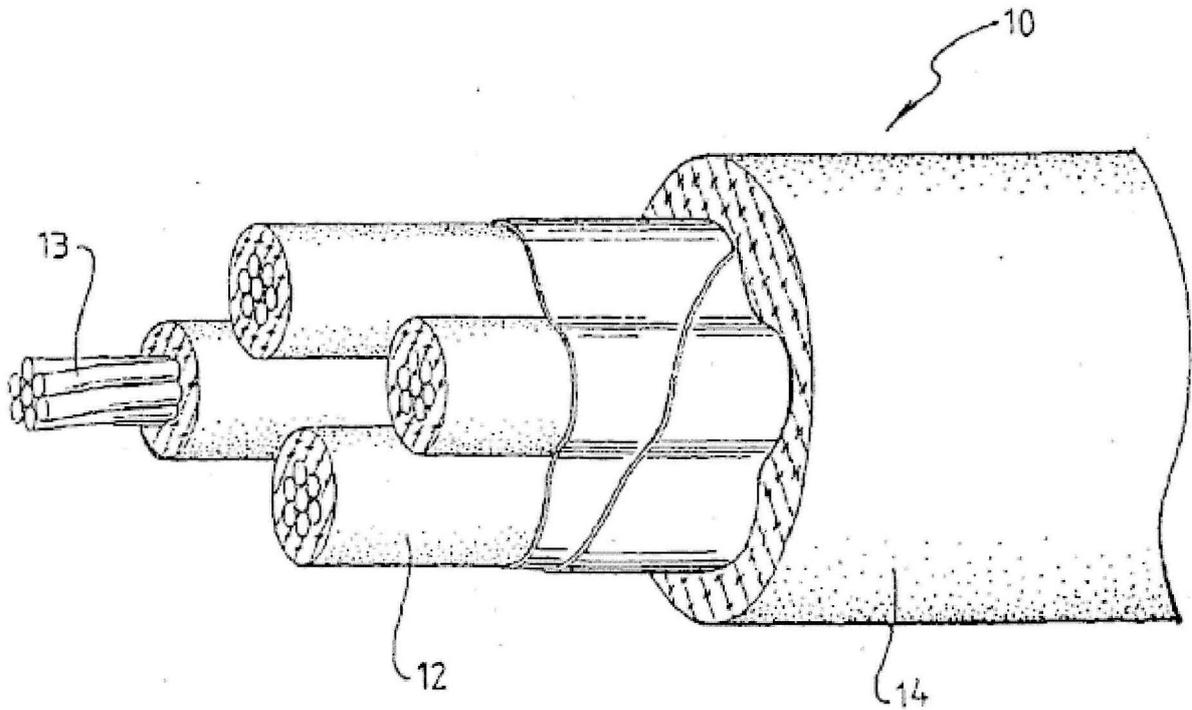


Fig. 2

