

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 157**

51 Int. Cl.:

**H01B 3/04** (2006.01)  
**H01B 7/295** (2006.01)  
**C09D 183/16** (2006.01)  
**C09D 183/04** (2006.01)  
**C08G 77/04** (2006.01)  
**C08G 77/60** (2006.01)  
**C08G 77/62** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2014 E 14001160 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 2784112**

54 Título: **Dispersiones para preparar un revestimiento protector y aislante resistente al fuego**

30 Prioridad:

**28.03.2013 EP 13001608**

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

**21.04.2020**

73 Titular/es:

**DÄTWYLER CABLING SOLUTIONS AG (100.0%)  
Gotthardstrasse 31  
6460 Altdorf, CH**

72 Inventor/es:

**SCHMUCKI, BEAT;  
PARCIANELLO, GIULIO;  
BAYARD, KONSTANTIN;  
VOGT, ULRICH y  
DAHM, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

**SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro**

**Observaciones:**

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

**ES 2 755 157 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Dispersiones para preparar un revestimiento protector y aislante resistente al fuego

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a método para preparar un sustrato metálico que comprende un revestimiento protector, sustratos metálicos revestidos seleccionados que se pueden preparar con el método y un cable que comprende el sustrato metálico revestido.

10

**Antecedentes de la invención**

Los cables de seguridad son una clase especial de cables eléctricos, de señal o de datos que deben garantizar la integridad y el funcionamiento del circuito en caso de incendio durante un tiempo limitado, durante el cual son capaces de proporcionar los servicios básicos de seguridad requeridos, por ejemplo, en detección de incendios, sistemas de extinción de incendios y sistemas de evacuación, para garantizar la seguridad de las personas.

15

Las propiedades de resistencia al fuego de los cables en la actualidad se consiguen mediante la introducción de una capa resistente al fuego en la estructura del cable. Esta capa, que generalmente está en contacto directo con los alambres de cobre, puede proporcionar una capa térmicamente estable, eléctricamente aislante y mecánicamente confiable en caso de incendio, que en ocasiones debe prevenir fallos tal como accesos directos.

20

Las capas resistentes al fuego del estado de la técnica generalmente comprenden composiciones ceramificables y/o cinta de mica.

25

Las composiciones ceramificables generalmente comprenden compuestos poliméricos orgánicos y/o que contienen silicio cargados con cargas inorgánicas, por ejemplo, wollastonita, alúmina, carbonato de calcio, que juntos pueden proporcionar la formación de una capa aislante cerámica térmica y mecánicamente de estable después de la pirólisis, representando las cargas generalmente la mayor parte del residuo cerámico final. El residuo cerámico final también puede comprender algo de polvo de sílice suelto resultante de la descomposición térmica del caucho de silicona, si se usa. Estas composiciones se aplican generalmente en cables de cobre mediante un proceso de extrusión para producir una parte o el total de una capa de aislamiento con espesores variables. Por ejemplo, para un conductor de 1,5 mm<sup>2</sup>, el grosor de pared habitual de la capa ceramificable está en el intervalo de 0,2 -1,0 mm. Véanse por ejemplo los documentos DE 44 00 938 C1, EP 0 978 128 B1, EP 0 708 455 A1. GB 2460512, GB 2 360 780, WO 01/411159 A1, EP 1 347 464 A1, US 2007/0276071, WO 2004/035711 y WO 2005/095545.

30

35

Los documentos JP S5747764, GB 2 192 401 A y WO 2007/115834 desvelan composiciones elastoméricas sin disolvente que comprenden uno o más poliorganosiloxanos y mica como carga para la fabricación de, por ejemplo, aislamientos ignífugos de conductores, tal como cables y alambres. Los aislamientos generalmente se aplican por extrusión.

40

El documento US 2006/177686 A1 también desvela un proceso para revestir un sustrato metálico. El proceso comprende una etapa de poner en contacto un polvo que contiene aluminio con un polímero que comprende un polisilano, polisiloxano, polisilazano, policarbosilano o mezclas de los mismos para formar una suspensión, ponen en contacto la suspensión con un catalizador de metal de transición y por último revestir el sustrato de metal con la suspensión líquida.

45

El documento US 2011/011447 A1 desvela un método para formar un revestimiento cerámico de tipo óxido de silicio mediante revestimiento de un copolímero de organohidrogenosiloxano/hidrogenosiloxano en la superficie de un material base inorgánico y convirtiendo el revestimiento en un revestimiento cerámico de tipo óxido de silicio calentando a temperaturas elevadas en un gas inerte o un gas inerte que contiene oxígeno.

50

Otra posible solución está representada por la cinta de mica. La cinta de mica generalmente está hecha de papel de mica unido con aglutinantes poliméricos y, opcionalmente, vidrio o soporte polimérico o una solución equivalente, y generalmente se aplica a los cables de cobre mediante un proceso de bobinado. Además de los costes relativamente altos de la cinta de mica, el proceso de bobinado es bastante complejo y bastante caro.

55

Los sistemas intumescentes comúnmente usados en la industria del plástico para proporcionar retardo de llama no representan una solución confiable y definitiva para el aislamiento eléctrico a temperaturas superiores a aproximadamente 500 °C, debido a la naturaleza carbonosa del carbón generado.

60

La presente invención busca reemplazar los materiales de la técnica anterior para revestimientos, por ejemplo, revestimientos extruidos hechos de carga de caucho de silicona sin disolvente o compuestos poliméricos orgánicos, o cinta de mica enrollada, con una solución más efectiva para producir revestimientos delgados que tienen un rendimiento excelente.

65

## Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un método para preparar un sustrato metálico que comprende un revestimiento protector de acuerdo con las reivindicaciones, en el que una dispersión de acuerdo con las reivindicaciones se aplica sobre el sustrato metálico y se seca para formar el revestimiento. El polímero del revestimiento preparado de ese modo se puede reticular adicionalmente después de su secado.

Además, en el presente documento se desvela una dispersión para preparar un revestimiento sobre un sustrato metálico que comprende uno o más polímeros más precerámicos y una o más cargas inorgánicas, en el que al menos una de las cargas inorgánicas tiene una morfología lamelar o similar a una placa, así como uno o más disolventes orgánicos para disolver el polímero(s) precerámico.

Además, la invención se refiere a un conductor sólido cilíndrico, trenzado, retorcido, conformado, con forma de sector, o compactado de un cable de alimentación o de señal o de datos que comprende un revestimiento protector, que se puede preparar con el método de la invención y un cable de alimentación o de señal o de datos, que comprende dicho conductor sólido cilíndrico, trenzado o retorcido o conformado o con forma de sector o compactado.

El revestimiento experimenta pirólisis en el caso de un fuego.

## Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1 a 4 muestran fotografías de los revestimientos de los Ejemplos Comparativos 1 a 4.

La Figura 5 muestra una fotografía del revestimiento del Ejemplo 5.

Las Figuras 6 y 7 muestran microfotografías de SEM de los revestimientos de los Ejemplos Comparativos 3 y 9, respectivamente.

Las Figuras 8 y 9 muestran microfotografías de SEM de los revestimientos de los Ejemplos 5 y 8, respectivamente.

La Figura 10 es un diagrama del ensayo de descomposición del Ejemplo 5.

La Figura 11 es un diagrama del ensayo de descomposición del Ejemplo 6.

La Figura 12 es un diagrama del ensayo de descomposición del Ejemplo 7.

## Descripción detallada

La presente invención se refiere a la realización de un método para preparar sustratos metálicos que comprenden un revestimiento protector que tiene nuevas propiedades. En particular, el presente método se puede usar para la producción de cables de seguridad resistentes a la llama, tal como cables de alimentación, cables de señal y cables de datos. En el método de la invención, una dispersión que comprende

- uno o más polímeros precerámicos seleccionados entre polisiloxanos, polisilsesquioxanos; polisilazanos, polisilsesquiazanos, polisililcarbodiimidias, polisilsesquicarbodiimidias, policarbosilanos; polisilanos; poliborosilanos, poliborosilazanos y poliborosiloxanos;
- una o más cargas inorgánicas, en el que al menos una de las cargas inorgánicas tiene una morfología lamelar o similar a una placa y se selecciona entre mica,  $Al_2O_3$ , nitruro de boro (BN), filosilicatos y arcillas; y
- uno o más disolventes seleccionados entre aromáticos C6-C9, ésteres C2-C6, cetonas C1-C6, alcoholes C1-C6, parafinas C4-C8 e hidrocarburos C1-C6 clorados se aplica sobre el sustrato metálico.

La dispersión además comprende una o más cargas inorgánicas en el que al menos una de las cargas inorgánicas tiene una morfología lamelar o similar a una placa y se selecciona entre mica,  $Al_2O_3$ , nitruro de boro (BN), filosilicatos y arcillas. La al menos una carga tiene una morfología lamelar o similar a una placa y se selecciona entre mica,  $Al_2O_3$ , nitruro de boro (BN), filosilicatos y arcillas. La carga puede ser capaz de estar bien alineada en paralelo a la superficie del sustrato metálico. La aplicación de medios fluidos produce una microestructura anisotrópica. Después de secar para la evaporación del disolvente o disolventes y antes de la pirólisis, los revestimientos forman una matriz que comprende y que preferentemente consiste básicamente en placas pequeñas, copos o lamelas alineados en la superficie del sustrato metálico en una estructura anisotrópica de una manera paralela global, uno o más polímero(s) precerámico y opcionalmente una o más cargas inorgánicas resistentes a la llama adicionales. En el caso de un fuego los revestimientos de ese tipo proporcionan una capa compacta de la carga inorgánica que tiene la morfología lamelar que protege el sustrato metálico de la oxidación y el cortocircuito.

El metal del sustrato se puede seleccionar entre cualquier metal adecuado para algún fin deseado. En el caso de

aplicaciones en cables, el metal normalmente podría ser cobre, metales o aleaciones metálicas revestidos con cobre, tales como acero revestido con cobre, aluminio revestido con cobre y aleación de aluminio-magnesio revestida con cobre, cobre revestido con otro metal, tal como cobre revestido con estaño, revestido con plata, revestido con níquel, aleaciones de cobre, tal como latón, CuCrZr y bronce, o, si fuera el caso, otro metal buen conductor de la electricidad, tal como aluminio, estaño, níquel, plata, oro, tungsteno y aleaciones de los mismos. El metal puede estar presente en cualquier forma, por ejemplo, en forma de una placa o tubo, o de un conductor sólido, un conductor trenzado, un conductor retorcido, un conductor conformado, un conductor con forma de sector o un conductor compactado en aplicaciones en cables.

La carga inorgánica resistente a la llama con morfología lamelar debería tener buenos valores de resistencia dieléctrica, estabilidad térmica suficiente y precios deseablemente aceptables. Dicha carga se selecciona entre mica que tiene la fórmula química general:  $W(X, Y)_{2-3}Z_4O_{10}(OH, F)_2$  en la que W corresponde a K, Na y Ca, o más raramente Ba, Rb, y Cs; el sitio X, Y está ocupado por cualesquiera dos iones de Al, Mg, Fe, o Li, y con menos frecuencia de Mn, Cr, y Ti; Z normalmente es Si o Al, pero también puede ser Fe o Ti (véase por ejemplo R. J. Benbow, B. H. W. S. De Jong, y J. W. Adams, "Mica," en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 23, p. 131-143. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000), filosilicatos en general, alúmina ( $Al_2O_3$ ), nitruro de boro (BN) y arcillas. La mica en la modificación Flogopita es particularmente preferente.

La dimensión más grande de las placas pequeñas, copos o lamelas varía preferentemente de (aproximadamente) 10 a (aproximadamente) 70  $\mu m$ , más preferentemente de (aproximadamente) 15 a (aproximadamente) 55  $\mu m$ . Se encontró que las placas pequeñas o lamelas de este tamaño pueden formar una capa compacta sobre el sustrato metálico después de la pirólisis del revestimiento, por ejemplo, en el caso de un fuego.

La Tabla 1 muestra resistencias dieléctricas de algunas cargas lamelares.

**Tabla 1: Resistencia dieléctrica de cargas seleccionadas**

Carga Lamelar	Resistencia dieléctrica (MV/m)
Mica (Moscovita y Flogopita, natural)	118
Alúmina (99,9 % de $Al_2O_3$ )	13,4
Nitruro de boro (BN)	37,4

[Fuente para los valores de resistencia dieléctrica: CRC Handbook of Chemistry and Physics]

La Tabla 2 muestra características adicionales de algunos polvos inorgánicos comerciales que se pueden usar como cargas lamelares.

**Tabla 2: Características de polvos inorgánicos comerciales usados como cargas**

Material	Composición química	Productor	Calidad	$d_{50}$ ( $\mu m$ )
Mica	Aluminosilicatos con potasio y hierro	Minelco	B3000*	5
"	"	"	PW30-S	18
"	"	"	PW80-S	35
Alúmina	$Al_2O_3$ (>99,7 %)	Almatis	CT 3000 SG*	0,5
"	"	"	Gilox 63	17

\* Usado en un Ejemplo Comparativo

Las cargas inorgánicas secundarias (no lamelares) adicionales se seleccionan preferentemente entre óxidos metálicos, tal como  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  y  $ZrO_2$ , carbonatos, tal como  $CaCO_3$ , carburos, nitruros y carbonitruros tal como SiC, SiN y SiCN. Si se usan en forma de polvos finos, se pueden usar para modificar la reología de la dispersión a partir de la cual se aplica el revestimiento. Una carga inorgánica secundaria particularmente preferente es el  $SiO_2$  ahumado.

Los polímeros precerámicos seleccionados entre uno o más de polisiloxanos, polisilsesquioxanos; polisilazanos, polisilsesquiazanos, polisililcarbodiimidias, polisilsesquicarbodiimidias, policarbosilanos; polisilanos; poliborosilanos, poliborosilazanos y poliborosiloxanos se seleccionan como la fase de unión para las cargas. Hablando en términos generales, los polímeros precerámicos se descomponen en un sistema cerámico después de la pirólisis. Suelen ser precursores poliméricos a base de silicio caracterizados por la siguiente fórmula simplificada en exceso:



En esta fórmula, X = O, N, C, Si y B (que es característico de polisiloxanos y polisilsesquioxanos; polisilazanos y polisilsesquiazanos; polisilicarbodiimidias, polisilsesquicarbodiimidias y policarbosilanos; polisilanos; poliborosilanos, poliborosilazanos y poliborosiloxanos, respectivamente), y R1 y R2 son sustituyentes generalmente orgánicos (por ejemplo, metilo, vinilo, hidrógeno, etc.). Después de la pirólisis (intervalo de 400-1000 °C), todos los componentes orgánicos se retiran de forma progresiva, y los polímeros se convierten en un resto cerámico en el sistema general Si-O-C-N-B. La composición final de la cerámica depende en gran medida de la composición del polímero de partida y de las condiciones del tratamiento (principalmente atmósfera y temperatura). (véase por ejemplo P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, y G. D. Sorarù, "Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics", Journal of the American Ceramic Society, 93 (7) 1805-37 (2010); R. Riedel, G. Mera, R. Hauser, y A. Klönczynski, "Silicon-based polymer-derived ceramics: Synthesis properties and applications - A review," Journal of the Ceramic Society of Japan, 114 (1330) 425-44 (2006)).

Los polisiloxanos (caracterizados por una cadena principal de Si-O) son particularmente preferentes debido a su estabilidad química generalmente elevada, inercia, toxicidad prácticamente ausente, fácil manipulación, disponibilidad como productos comerciales y precio relativamente bajo. Después de la pirólisis en el intervalo de temperaturas de 400-1000 °C en atmósfera oxidante, el polisiloxano proporciona un residuo cerámico de SiO<sub>2</sub> amorfo, con un rendimiento cerámico que depende de la química del polímero.

Las propiedades principales de los productos comerciales preferentes (Silres MK y Silres H62C, Wacker Chemie GmbH, Munich, Alemania) se resumen en la Tabla 3:

**Tabla 3: Polisiloxanos preferentes**

	Composición química	Rendimiento cerámico después de la pirólisis ( % en peso)	Forma
Silres MK	metil-polisiloxano	84	Sólido
Silres	metil-fenil-vinil-hidrógeno	58	Viscoso
H62C	polisiloxano		

Ambos polímeros son solubles en compuestos aromáticos, alcoholes, ésteres, cetonas y parafinas seleccionadas, hidrocarburos clorados y/o mezclas de esos solventes.

Los revestimientos que además se desvelan en el presente documento se preparan mediante aplicación a partir de medios fluidos o dispersiones de diversas viscosidades. Los procedimientos habituales de revestimiento para alambres y otras formas de conductores de cables, como se ha mencionado anteriormente, son revestimiento por inmersión, extrusión o revestimiento por pulverización. Para sustratos extendidos planos, también hay otros numerosos procedimientos de revestimiento disponibles, tal como revestimiento giratorio, revestimiento por impresión, revestimiento por extensión y revestimiento con rodillo de revestimiento inferior. Para alambres y otras formas de conductores, normalmente es preferente el revestimiento por pulverización y en particular el revestimiento por inmersión.

Los medios fluidos que además se desvelan en el presente documento o las dispersiones usadas de acuerdo con la presente invención se pueden reparar mediante cualquier proceso de mezcla mecánica, opcionalmente en combinación con dispositivos ultrasónicos, por ejemplo, baños ultrasónicos y sondas ultrasónicas. Un procedimiento de molienda de bolas se usa por lo general para la preparación de formulaciones de revestimiento. Sin embargo, también se puede usar cualquier otro dispositivo de mezcla, por ejemplo, una mezcladora de cocina simple.

Las cargas inorgánicas, normalmente en forma de polvos, se dispersan juntas en un sistema disolvente orgánico adecuado con un dispersante adecuado dentro de un recipiente, en el que se añaden medios de molienda (por ejemplo, esféricos). El polímero o polímeros precerámico(s), que actúa(n) como un aglutinante de baja pérdida, se podría añadir al principio del proceso de dispersión o en una segunda etapa.

Los disolventes orgánicos se seleccionan entre uno o más de aromáticos C6-C9, ésteres C2-C6, cetonas C1-C6, alcoholes C1-C6, parafinas C4-C8 e hidrocarburos C1-C6 clorados (por ejemplo, tolueno, alcohol isopropílico, acetona, etanol, hexano, o mezclas de los mismos).

Los disolventes orgánicos se seleccionan principalmente en función de su capacidad para disolver de manera eficaz el polímero precerámico previamente seleccionado. Para los polisiloxanos, los disolventes se seleccionan preferentemente entre tolueno, alcohol isopropílico, acetona, etanol, pentano y hexano y mezclas de los mismos.

Para identificar la mejor combinación de disolvente/dispersante, generalmente se lleva a cabo un ensayo de dispersión estándar. Se encontró que las mezclas de tolueno/alcohol isopropílico o mezclas de hexano/alcohol isopropílico (por ejemplo, 50:50 en peso, pero también en otras proporciones) eran mezclas eficaces de disolventes en muchos casos.

Se puede añadir un dispersante. Un ejemplo útil es KV-9056 (Zschimmer y Schwarz; más aproximadamente 3 - aproximadamente un 5 % en peso, basándose en el contenido de polvo), aunque también se pueden usar otros muchos dispersantes comerciales.

Se pueden añadir aditivos adicionales durante o después del proceso de dispersión, tal como modificadores de la reología (por ejemplo, disolventes, agentes espesantes, por ejemplo, las cargas inorgánicas secundarias mencionadas anteriormente), agentes antiespumantes, retardadores del helado u otros, tal como colorantes. Generalmente cuando se desea la reticulación del polímero precerámico se añaden agentes de curado. Los agentes de curado adecuados para los polímeros precerámicos específicos son bien conocidos por el experto en la materia y se seleccionan, por ejemplo, entre peróxidos o agentes de curado catiónicos, tal como acetilacetato de cinc y compuestos de Pt. Después de la etapa de dispersión, las dispersiones también se podrían desairear al vacío, así como acondicionar a una temperatura y/o presión específicas.

El tiempo de dispersión total podría variar de (aproximadamente) 1 h a varios días (por lo general (aproximadamente) 1 - (aproximadamente) 2 días).

El contenido sólido del polímero precerámico más los polvos de carga inorgánicos de las dispersiones fluidas generalmente es de aproximadamente un 20 a aproximadamente un 90 % en peso, basándose en el peso total de la dispersión. Los aditivos opcionales adicionales además pueden estar presentes en cantidades menores (normalmente < aproximadamente un 5 % en peso, basándose en el peso total de la dispersión). El contenido de la carga o cargas similares a placas o lamelares por lo general varía de aproximadamente un 10 % en peso a aproximadamente un 80 % en peso, preferentemente de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 60 % en peso, más preferentemente de aproximadamente un 45 a aproximadamente un 60 % en peso, basándose en el peso total de la dispersión. El contenido del polímero o polímeros precerámicos normalmente varía de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso, preferentemente de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 35 % en peso, basándose en el peso total de la dispersión. Las cargas adicionales o secundarias pueden estar presentes en un intervalo de un 0 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso, preferentemente de aproximadamente un 0,2 % en peso a aproximadamente un 3 % en peso.

En el revestimiento seco final, el contenido de carga total (contenido de carga lamelar más carga(s) inorgánica secundaria opcional) por lo general puede variar de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 90 % en volumen, preferentemente de aproximadamente un 35 a aproximadamente un 85 % en volumen, calculado como  $VOL_{carga} (VOL_{carga} + VOL_{polimero\ preceramico})$ . Por el contrario, el contenido precerámico total del revestimiento seco final puede variar por lo general de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 90 % en volumen, preferentemente de aproximadamente un 20 a aproximadamente un 65 %, en volumen, basándose en el contenido combinado por volumen de polímero(s) precerámico y carga(s). En una realización particularmente preferente, el contenido de carga lamelar varía de aproximadamente un 55 o un 60 a aproximadamente un 85 % en volumen, basándose en el revestimiento seco final, siendo el resto polímero(s) precerámico y dispersante opcional.

A continuación, los medios de dispersión están listos para su aplicación sobre los sustratos metálicos. Los sustratos se sumergen en la dispersión y posteriormente se retiran a una velocidad constante. Opcionalmente, se puede insertar una boquilla con dimensiones específicas después de la extracción de la muestra, para tener un mejor control sobre el grosor final del revestimiento. Después de la extracción de la muestra, el disolvente se evapora en condiciones ambientales o en condiciones controladas (temperatura, presión, atmósfera, flujo e irradiación). Después de la etapa de secado, el revestimiento se puede sujetar a una etapa de reticulación, si fuera necesario, generalmente por calentamiento, pero también son aplicables otros métodos, tal como radiación UV o por haz de electrones. A continuación, se considera que el revestimiento está completado, y el sustrato metálico revestido, por ejemplo, conductor revestido, podría someterse a la siguiente etapa del proceso de producción, por ejemplo, en la fabricación de cables.

De forma alternativa, después del proceso de revestimiento mencionado anteriormente, (a) se pueden aplicar más protector(es) de revestimiento que mejoren la resistencia al fuego (con medios fluidos idénticos o diferentes) para crear capas adicionales con la misma composición o una composición diferente (por ejemplo, el mismo polímero o un polímero diferente que no necesariamente tiene que ser un polímero precerámico y puede seleccionarse entre cualquier polímero que no contenga halógeno; y/o la misma o una carga lamelar diferente) para aumentar el grosor total del revestimiento. Los procesos de codeposición también se pueden usar junto con los revestimientos adicionales para crear de forma simultánea más de una capa con una composición idéntica o diferente.

Además del revestimiento o revestimientos principales que proporcionan resistencia al fuego, se podrían añadir otros revestimientos secundarios a continuación (por ejemplo, imprimadores) y/o en la parte superior del revestimiento

resistente al fuego que podrían añadir o mejorar funciones y características específicas, (por ejemplo, propiedades antiadherentes, consistencia mecánica) que no están necesariamente relacionadas con la protección contra el fuego o aislamiento eléctrico.

- 5 En el caso de los cables de seguridad, generalmente se aplica una capa de aislamiento eléctrico en la parte superior del revestimiento(s). Los aislamientos de ese tipo pueden estar hechos de cualquier material bien conocido por el experto en la materia para esta finalidad, por ejemplo, caucho de silicona, compuestos poliméricos orgánicos libres de cloro, tal como poliolefinas, por ejemplo, polietileno (PE) y polipropileno (PP); copolímeros o terpolímeros de etileno, por ejemplo, EPR, caucho EPDM, H-EPR (caucho de etileno-propileno de alto módulo), caucho H-EPDM, EVA, EEA y EBA; elastómeros termoplásticos (TPE), por ejemplo, elastómeros termoplásticos de poliuretano (TPE-U), elastómeros termoplásticos de poliéster (TPE-E), elastómeros termoplásticos de poliolefina (TPE-O) y elastómeros termoplásticos de estireno-eteno-buteno-estireno TPE-S; polímeros de alta temperatura, por ejemplo, PVDF, ECTE, ETFE, FEP, PTFE, PFA, PEI, PEIC, PI y PEEK; y, menos preferentemente, polímeros orgánicos que contienen halógeno, por ejemplo, CR, CSM, CM y PVC; y mezclas de los mismos. Todos los polímeros mencionados anteriormente y mezclas de los mismos se pueden cargar opcionalmente con carga(s) inorgánica(s) y/o nanocarga(s), por ejemplo, nanoarcillas, o con otro elemento sinérgico retardante de la llama. Opcionalmente pueden formar un carbón vegetal y/o composiciones ceramificables. También se pueden cargar (adicionalmente) con uno o más agentes retardantes de la llama, por ejemplo, cargas (tal como hidróxidos metálicos, por ejemplo, trihidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio y/o hidromagnesita/huntita) o sistemas intumescentes, por ejemplo, polifosfatos o cianuratos. Además, se pueden reticular, si fuera aplicable, por ejemplo, por reticulación con peróxido, silano o radiación. (Véanse, por ejemplo, los documentos DE 44 00 938 C1, EP 0 978 128 B1, EP 0 708 455 A1; GB 2460512, GB 2 360 780 y WO 01/41159 A1).

La presente invención se aplica a un sustrato seleccionado entre conductores cilíndricos, trenzados, retorcidos, conformados, en forma de sector o compactados.

Con la invención propuesta, se podrían realizar mejoras sustanciales con respecto a todos los diferentes aspectos de la presente solicitud (materiales seleccionados, procedimiento de revestimiento y microestructura) para producir revestimientos con prestaciones mejoradas. Los materiales propuestos podrían garantizar mejores rendimientos en términos de aislamiento eléctrico y protección frente a la oxidación, y se podría conseguir un grosor más bajo, en comparación con las soluciones actuales. La tecnología de revestimiento de medios fluidos podría representar un proceso simple y efectivo, en comparación con la extrusión estándar de compuestos de plástico.

Si se compara con las capas de protección estándar, la microestructura anisotrópica proporciona un efecto aislante mejorado, en términos de (pero no limitado a) protección frente a la oxidación, barrera para la difusión de fluidos y aislamiento eléctrico, así como propiedades mecánicas mejoradas, tal como resistencia a la flexión y tolerancia a la propagación de grietas.

## Ejemplos

40

### I. EJEMPLOS COMPARATIVOS 1-4 Y EJEMPLOS 5-8

#### A. Preparación de formulaciones de polímero precerámico/carga

45 Las dispersiones para el proceso de revestimiento por inmersión se prepararon por molienda de bolas. En un proceso estándar de molienda de bolas, todos los componentes de la formulación (véase la Tabla 4) se homogenizan en un recipiente cilíndrico, generalmente una botella, que gira sobre su eje, en la que se agregan medios de molienda, generalmente esferas cerámicas o metálicas, para mejorar el proceso de homogeneización.

50 Los polvos cerámicos junto con los polímeros precerámicos se dispersaron en una mezcla de tolueno/ alcohol isopropílico o hexano/ alcohol isopropílico (por ejemplo, una proporción en peso de 50:50, pero también son posibles otras proporciones) mediante molienda de bolas. El contenido sólido total (polvos + polímeros) varió aproximadamente en el intervalo de un 40-90 % en peso, dependiendo del polvo cerámico utilizado y de la viscosidad deseada. También se añadió un dispersante adecuado (más un 1-6 % en peso, basándose en la masa total de los polvos cerámicos). En general, se usó una mezcla de Silres MK y H62C como aglutinante (MK/ H62C = 85/15 en peso).

60 Para la preparación de las dispersiones, se siguió un procedimiento de molienda de bolas en 2 etapas: en la primera etapa, los polvos se dispersaron por molienda de bolas en el sistema disolvente/dispersante durante 24 h; posteriormente, se añadieron aglutinantes y la mezcla final se molió durante 24 h adicionales. Como medio de molienda, se usaron bolas de ZrO<sub>2</sub> (diámetro 5-10 mm).

65 Después del proceso de molienda, las dispersiones se vertieron en un vaso de precipitados de vidrio. Opcionalmente, se añadió algo de ciclohexanona (aproximadamente 1 cm<sup>3</sup> por 100 cm<sup>3</sup> de dispersión) como retardador del helado, y posteriormente la dispersión se dispersó a vacío moderado durante 10 minutos con agitación magnética lenta. Por último, el contenido de disolvente se ajustó para obtener la viscosidad deseada.

En algunos casos, si añadió SiO<sub>2</sub> ahumada (u óxidos ahumados similares tal como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>) (+0,5 % en peso) para controlar la reología de las dispersiones aumentando la viscosidad.

**5 B. Preparación de los revestimientos**

Los revestimientos se llevaron a cabo sobre láminas de cobre (no sólo 150 µm) y alambres (1,4 mm de diámetro) mediante revestimiento por inmersión. En un proceso de revestimiento por inmersión estándar, el grosor del revestimiento final se puede calcular generalmente con la relación de Landau-Levich (válida para fluidos newtonianos) [referencia: J. Brinker y GW Scherer, "Sol-gel science - The physics and chemistry of sol-gel processing," (1990)].

Los sustratos de cobre se sumergieron en la dispersión del revestimiento y posteriormente se retiraron a una velocidad constante de aproximadamente 2 mm/s. El grosor final de los revestimientos varió entre aproximadamente 20 y aproximadamente 200 µm, con un grosor objetivo de aproximadamente 100 µm o menos. En ocasiones este procedimiento se repitió con la misma dispersión de revestimiento o una diferente.

Después de la deposición del revestimiento, las muestras se secaron al aire a temperatura ambiente y/o en horno a 85 °C. La velocidad de secado está fuertemente influenciada principalmente por el tipo de disolvente usado, el contenido de disolvente y el contenido de aglutinante, que varían desde unos pocos segundos (90 % en volumen de cargas) hasta varios minutos (50 % en volumen de cargas). La contracción generalmente se observa después del proceso de secado, proporcional a la cantidad de disolvente evaporado.

En ocasiones el procedimiento de inmersión, como se ha mencionado anteriormente, se repitió con el mismo revestimiento o con un revestimiento diferente después del secado de la primera capa de revestimiento.

En la Tabla 4 se presentan algunos ejemplos de formulaciones producidas:

**Tabla 4: Componentes de la Formulación**

Ejemplos Comparativos	Carga (% en peso)	Silres MK (% en peso)	Silres H62C (% en peso)	Dispersante (% en peso)	Disolvente (% en peso)
(1) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CT3000SG 50 % en vol en el revestimiento final	53	30	2	2	13
(2) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Gilox 63 50 % en vol en el revestimiento final	54	30	2	2	12
(3) Mica B3000 50 % en vol en el revestimiento final	51	18	3	3	25
(4) Mica PW80-S 90 % en vol en el revestimiento final	50	2	< 1	2	46
Ejemplos	Carga (% en peso)	Silres MK (% en peso)	Silres H62C (% en peso)	Dispersante (% en peso)	Disolvente (% en peso)
(5) PW30-S 50 % en vol en el revestimiento final	52	19	3	3	23
(6) PW80-S 50 % en vol en el revestimiento final	53	19	3	3	22
(7) 1ª capa PW30-S 50 % en vol en la capa final;	52 (1ª)	19 (1ª)	3 (1ª)	3 (1ª)	23(1ª)
2ª capa Gilox 63 50 % en vol en la capa final	54 (2ª)	30 (2ª)	2 (2ª)	2 (2ª)	12 (2ª)
(8) 1ª capa PW30-S 70 % en vol en la capa final;	55	8	1	3	31
2ª capa: idéntica a la primera capa					

30

**II. EJEMPLO COMPARATIVO 9**

Se prepararon los siguientes dos lotes a base de caucho de silicona (en analogía al Ejemplo 1 del documento GB 2 192 401 A):

35

Lote 1

	partes en peso
Bluesil® MF 370 U	100
Mica SX400	175
Peróxido de 2,4-diclorobenzoílo (50 %)	2

(Bluesil® MF 370 U es un caucho de poli-dimetil-/vinil-metilsiloxano de alta resistencia al desgarro producido por la compañía Bluestar Silcones, Francia; Mica SX 400 es una mica micronizada suministrada por LKAB Minerals, Suecia).

5

Lote 2

	partes en peso
Silastic® New GP 700	100
SiO <sub>2</sub> ahumado -	53
Peróxido de 2,4-diclorobenzoílo (50 %)	2

(Silastic® New GP 700, químicamente idéntico a la base Xiameter® RBB-2100-70, es un caucho de silicona adecuado para extrusión producido por la empresa Dow Corning, Estados Unidos; el SiO<sub>2</sub> ahumado era SiO<sub>2</sub>- S-2406, suministrado por la compañía CERAC, parte del Grupo empresarial Materion Advanced Materials, Estados Unidos).

10

Ambos lotes se prepararon en un molino de rodillos de compuesto de caucho 2, siendo enfriados los rodillos a una temperatura de aproximadamente 25 °C. Para ambos lotes, al principio se laminó el polímero de silicona, a continuación, se añadió lentamente la carga (mica y SiO<sub>2</sub>, respectivamente) en porciones, y por último se añadió el peróxido. El tiempo de mezcla en el molino fue de aproximadamente 15 minutos.

15

En ambos casos, se retiró del rodillo una lámina que tenía un grosor de aproximadamente 1,2 mm.

Composición elastomérica final

20

Una lámina del Lote 1 de 1,2 mm se colocó en el mismo molino de rodillos de compuesto de caucho 2, se enfrió de nuevo a aproximadamente 25 °C, a continuación, se añadió una lámina del Lote 2 de 1,2 mm (relación de peso de lámina del Lote 1: lámina del Lote 2 de 1: 1) y se mezcló durante aproximadamente 15 minutos.

25

A partir de ese momento, una lámina de la composición elastomérica final que tiene un grosor de aproximadamente 1,2 mm se retiró del rodillo.

Preparación de placas reticuladas

30

Una lámina de la composición elastomérica final que tiene un grosor de aproximadamente 1,2 mm se puso en una prensa y se prensó durante 15 minutos a una temperatura de 115 °C y una presión de 200 kN. La placa resultante (o "revestimiento" de la herramienta de prensa) se retiró de la prensa y se enfrió en aire.

35

Una microfotografía de SEM de la placa resultante se muestra en la Figura 7.

**III. PROPIEDADES DE LOS REVESTIMIENTOS DE LOS EJEMPLOS COMPARATIVOS 1 - 4 Y 8 Y DEL EJEMPLO 5**

40

Una comparación de los revestimientos llevada a cabo mediante el uso de las formulaciones de los Ejemplos Comparativos 1 (Fig. 1) y 2 (Fig. 2), así como del Ejemplo Comparativo 3 (Fig. 3) y el Ejemplo 5 (Fig. 8) muestra que la consistencia mecánica y la estabilidad de los revestimientos aumentan con el tamaño de las partículas lamelares. La comparación de las Figs. 3 y 5 también demuestra que, en general, se puede conseguir una mejor protección frente a la oxidación con partículas de carga más grandes. Las imágenes de SEM del Ejemplo Comparativo 3 (Fig. 6) y el Ejemplo 5 (Fig. 8) muestran que las partículas lamelares más grandes también proporcionan una mejor microestructura de sellado.

45

Generalmente también se observa mejor protección frente a la oxidación aumentando el contenido de polímero precerámico de un 10 % en volumen hasta aproximadamente un 50 % en volumen (revestimiento producido con la formulación del Ejemplo 4 (Fig. 4) con respecto al revestimiento producido con la formulación del Ejemplo 5 (Fig. 8)); en cambio, un contenido de polímero demasiado alto generalmente no es favorable debido a la mayor contracción de todo el revestimiento, lo que causa grietas amplias.

50

La Fig. 7 muestra que la composición del Ejemplo Comparativo 9 que no comprende ningún disolvente no produce

un revestimiento en el que las partículas de mica laminar en forma de placa estén bien alineadas en la superficie de manera paralela, a diferencia de los revestimientos preparados de acuerdo con la presente invención, como se muestra en las Figs. 8 y 9.

5 **IV. Resistencia al fuego de los Ejemplos 5 y 6**

El revestimiento de los Ejemplos 5 y 6 proporcionó integridad del circuito hasta aproximadamente 930 °C bajo un voltaje aplicado de 400 V (CA) (Fig. 10 y Fig. 11, respectivamente).

10 **V. Revestimiento de doble capa del Ejemplo 7 y resistencia al fuego**

15 En el Ejemplo 7, se produjo un revestimiento de doble capa. La primera capa (grosor de 50 µm) se produjo mediante la formulación 5 con el mismo procedimiento que se ha descrito anteriormente. Después del secado completo del primer revestimiento, se produjo una segunda capa (grosor de 100 µm), siguiendo exactamente el mismo procedimiento seguido para la primera capa, excepto por que se usó Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como carga lamelar (véase la Tabla 4).

20 En este caso, la capa de revestimiento primario proporciona la mayor parte de la protección frente a la oxidación y el aislamiento eléctrico hasta aproximadamente 930 °C (como se demostró en los Ejemplos 5 y 6), mientras que la segunda capa de revestimiento aumenta el rendimiento del aislamiento eléctrico hasta aproximadamente 1000 °C (véase la Fig. 12).

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un sustrato metálico que comprende un revestimiento protector, en el que una dispersión que comprende
- 5
- uno o más polímeros precerámicos seleccionados entre polisiloxanos, polisilsesquioxanos; polisilazanos, polisilsesquiazanos, polisilicarbodiimidias, polisilsesquicarbodiimidias, policarbosilanos; polisilanos; poliborosilanos, poliborosilazanos y poliborosiloxanos;
  - una o más cargas inorgánicas, en el que al menos una de las cargas inorgánicas tiene una morfología lamelar o similar a una placa y se selecciona entre mica,  $Al_2O_3$ , nitruro de boro (BN), filosilicatos y arcillas; y
  - uno o más disolventes seleccionados entre aromáticos C6-C9, ésteres C2-C6, cetonas C1-C6, alcoholes C1-C6, parafinas C4-C8 e hidrocarburos C1-C6 clorados se aplica sobre el sustrato metálico y se seca para formar el revestimiento,
- 10
- 15 **caracterizado por que**  
el sustrato metálico es un conductor sólido cilíndrico, trenzado o retorcido o conformado o con forma de sector o compactado de un cable de alimentación o de señal o de datos.
- 20
2. El método de la reivindicación 1, en el que la aplicación de dicha dispersión implica revestimiento por inmersión, extrusión o revestimiento por pulverización del sustrato metálico.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que el revestimiento preparado de ese modo se reticula además después de su secado.
- 25
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que después de la preparación del primer revestimiento se prepara un segundo revestimiento idéntico a o diferente al primer revestimiento en la parte superior del primer revestimiento.
- 30
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el contenido en peso de la carga(s) que tiene una morfología lamelar o similar a una placa en la dispersión es de un 10 a un 80 % en peso, preferentemente de un 30 a un 60 % en peso, más preferentemente de un 45 a un 60 % en peso, basándose en el peso total de la dispersión.
- 35
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el contenido en peso del polímero(s) precerámico(s) en la dispersión es de un 5 a un 50 % en peso, preferentemente de un 5 a un 35 % en peso, basándose en el peso total de la dispersión.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la dispersión además comprende un dispersante.
- 40
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la dispersión además comprende aditivos adicionales seleccionados entre agentes de curado, modificadores de la reología, agentes antiespumantes, retardantes de cobertura y colorantes.
- 45
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el metal del sustrato metálico se selecciona entre cobre, un metal o aleación metálica revestidos con cobre, cobre revestido con otro metal o una aleación de cobre.
- 50
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que uno o más revestimiento(s) se aplican por debajo y/o en la parte superior del revestimiento protector.
- 55
11. Un conductor sólido cilíndrico, trenzado o retorcido o conformado o con forma de sector o compactado de un cable de alimentación o de señal o de datos que comprende un revestimiento protector, que se puede preparar con el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Un cable de alimentación o de señal o de datos, que comprende el conductor sólido cilíndrico, trenzado o retorcido o conformado o con forma de sector o compactado de la reivindicación 11.
13. El cable de alimentación o de señal o de datos de la reivindicación 12, que además comprende una capa de aislamiento en la parte superior del (de los) revestimiento(s) protector(es).

Fig. 1

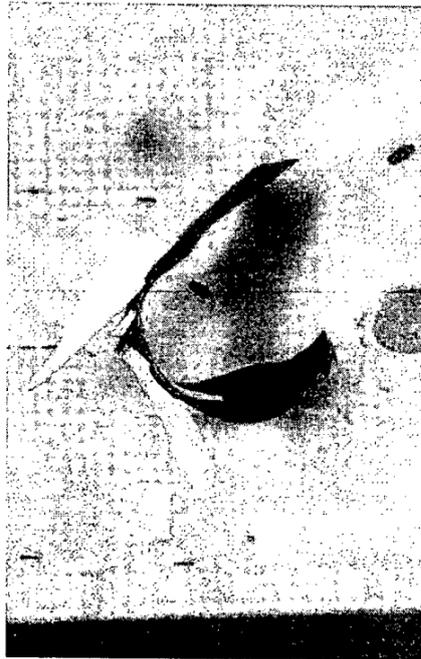


Fig. 2

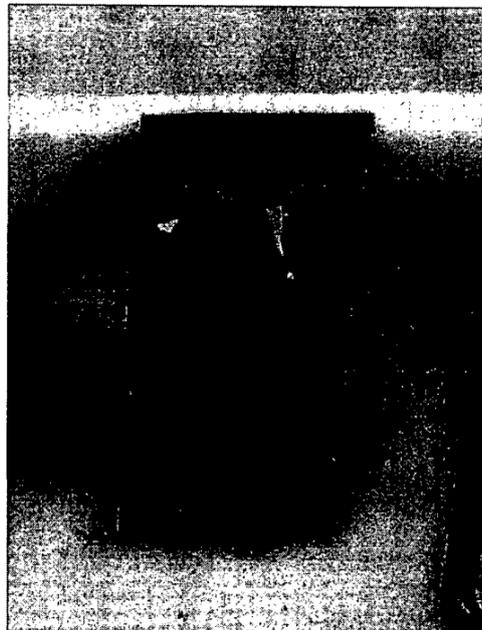


Fig. 3



Fig. 4

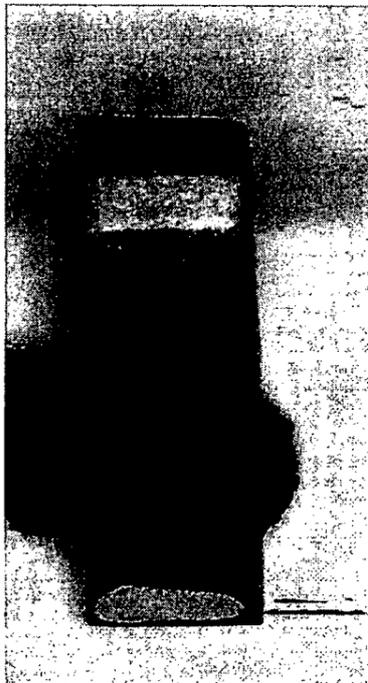


Fig. 5



Fig. 6

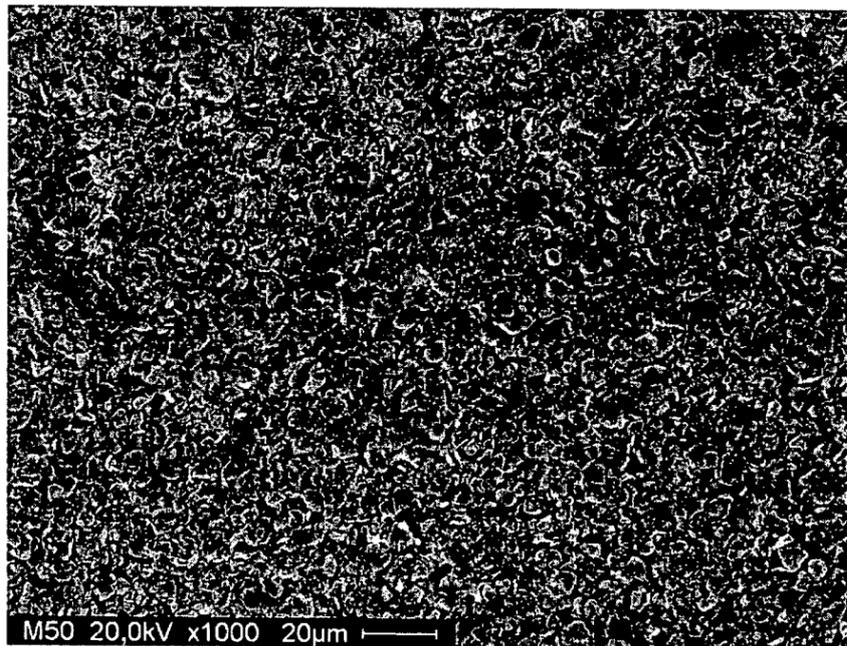


Fig. 7



Fig. 8

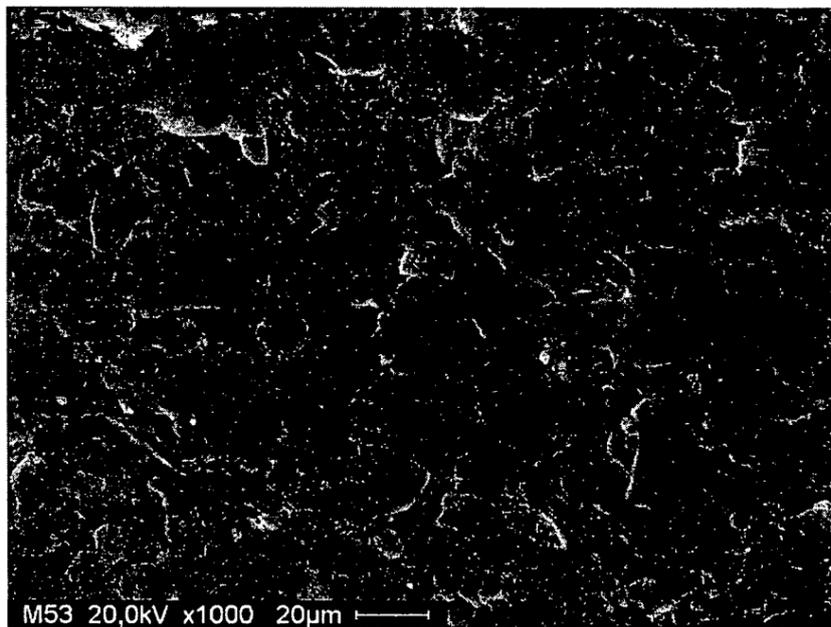


Fig. 9

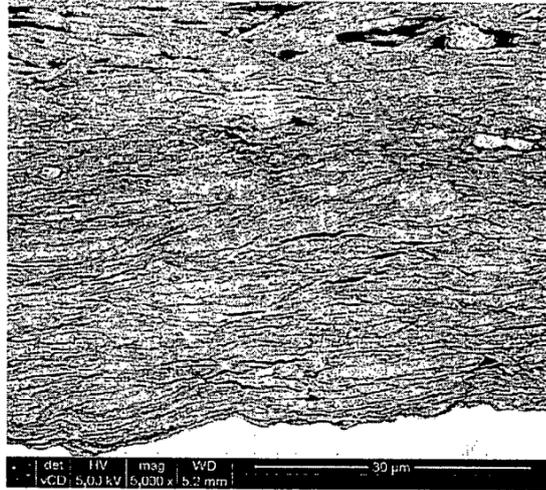
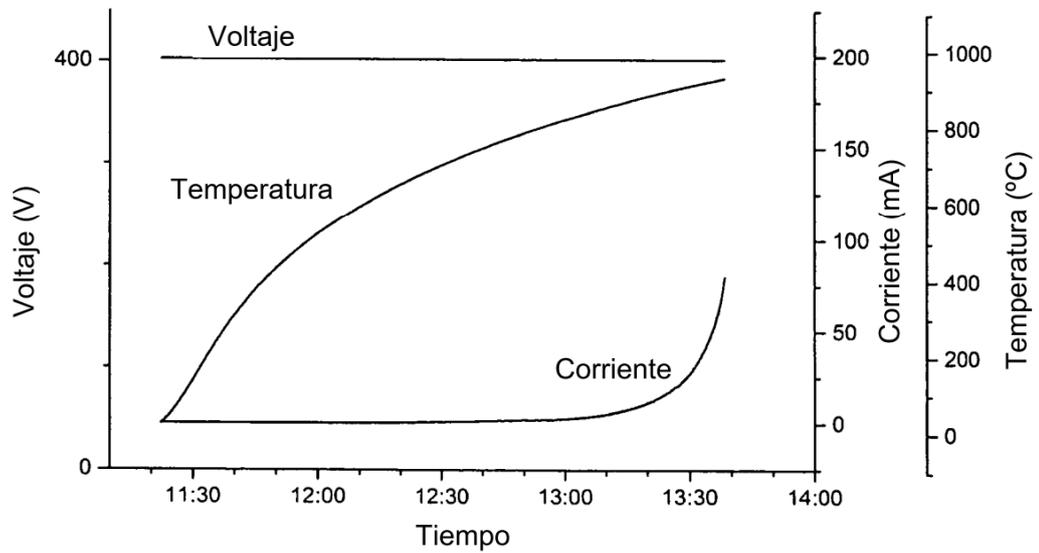
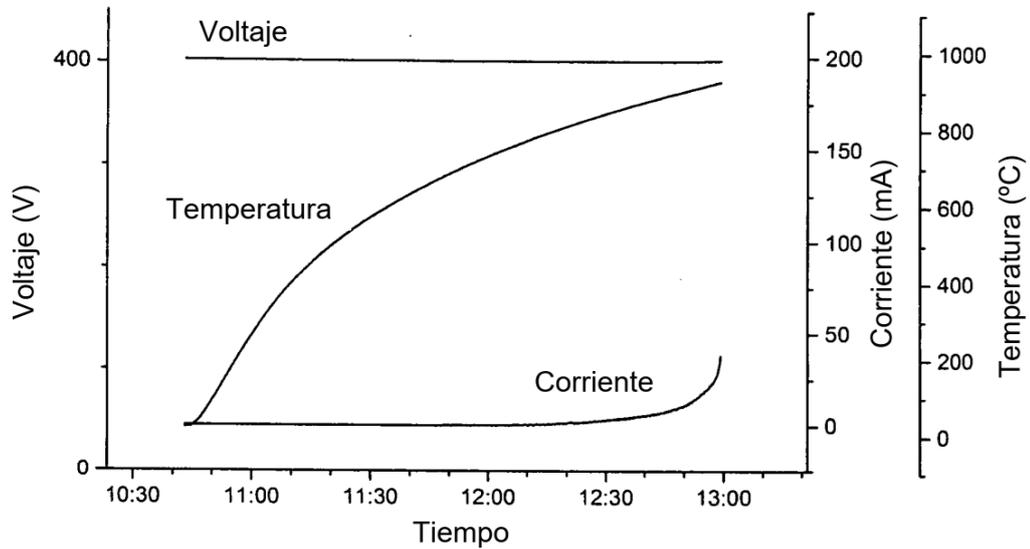


Fig. 10



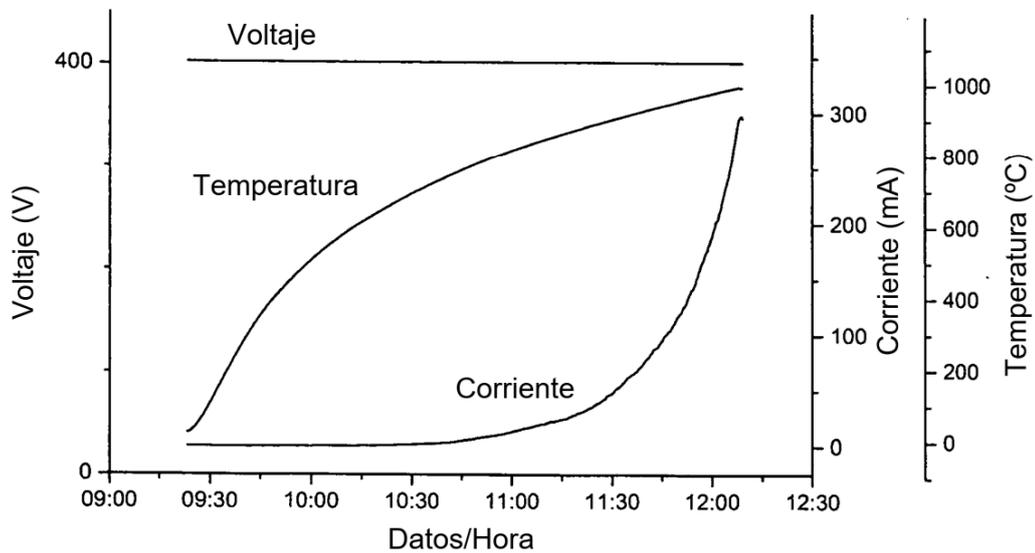
**Ensayo de descomposición a temperatura elevada para la formulación del Ejemplo 5.**  
 Descomposición a 932 °C. Revestimiento sobre alambre de cobre (diámetro del alambre = 1,4 mm; grosor del revestimiento aproximadamente 100 μm).

Fig. 11



**Ensayo de descomposición a temperatura elevada para la formulación del Ejemplo 6.**  
 Descomposición a 926 °C. Revestimiento sobre alambre de cobre (diámetro del alambre = 1,4 mm; grosor del revestimiento aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ ).

Fig. 12



**Ensayo de descomposición a temperatura elevada para la formulación del Ejemplo 7.**  
 Descomposición a 1000 °C. Revestimiento sobre alambre de cobre (diámetro del alambre = 1,4 mm; grosor del revestimiento aproximadamente 150  $\mu\text{m}$ ).