

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 476**

51 Int. Cl.:

D06M 11/00 (2006.01)

D06M 11/74 (2006.01)

D06M 15/564 (2006.01)

D06M 15/643 (2006.01)

A41D 31/00 (2006.01)

C09K 21/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2007 E 07727127 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012 EP 1999312**

54 Título: **Recubrimiento cerámico para telas**

30 Prioridad:

20.03.2006 US 783971 P

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

19.03.2013

73 Titular/es:

**DYSTAR COLOURS DEUTSCHLAND GMBH
(100.0%)
INDUSTRIEPARK HOCHST GEBAUDE B598
65926 FRANKFURT AM MAIN, DE**

72 Inventor/es:

WITTMANN, SIEGFRIED

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 398 476 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

Recubrimiento cerámico para telas

5 Campo de la Invención

[0001] La presente invención se refiere al campo de las telas protectoras, en particular telas recubiertas para proteger al usuario contra vertidos de metal fundido.

10 Antecedentes de la Invención

[0002] Los trabajadores de la industria requieren prendas de vestir que los protejan contra los vertidos de metal fundido, y contra la exposición crónica a salpicaduras de metal fundido.

15 **[0003]** Para proteger contra metal fundido, una prenda de vestir debería estar hecha idealmente de fibra ininflamable, y debería repeler además el metal fundido y resistir la absorción, el traspaso, o la penetración del metal fundido. Tradicionalmente, los trabajadores con metales fundidos han llevado puestas prendas de vestir hechas de telas fabricadas de fibras infusibles, tales como el algodón. Las telas pueden hacerse retardantes de la llama con composiciones que contienen fósforo, tales como cloruro de tetraquis-hidroximetil-fosfonio, sulfato de tetraquis-hidroximetil-fosfonio, y n-hidroximetil-3-(dimetilfosfono)-propionamida (v.g. como es vendida bajo el nombre comercial PYROVATEX CP por Ciba-Geigy Corporation). Tales prendas, aunque retardantes de la llama, en muchos casos no repelen suficientemente el metal fundido, lo que significa que el metal fundido permanece en contacto con la prenda de vestir, puede incluso ser absorbido, y por consiguiente tiene tiempo suficiente para transferir grandes cantidades de calor al usuario, dando como resultado quemaduras graves.

25 **[0004]** Un intento para abordar este problema se da a conocer en la Patente de Estados Unidos No. 4.446.202 (Mischutin). Un compuesto bromado retardante de la llama se dispersa en un medio acuoso con un agente tensoactivo o emulsionante y un coloide como aglomerante o agente espesante, junto con un polímero de peso molecular alto o látex. La composición resultante se aplica a una tela, y después de secado, sea por calentamiento o exposición al aire a la temperatura ambiente, forma un film. Se dice que el film ocluye suficientemente los intersticios entre las fibras para inhibir en un grado significativo la penetración de las partículas de metal fundido pulverizado o salpicado en las fibras.

35 **[0005]** Otro intento para fabricar una tela resistente al metal fundido se describe en la Patente de Estados Unidos No. 4.631.224, que da a conocer una composición de tela recubierta resistente a metal fundido, que comprende:

- (a) una tela base, y (b) un recubrimiento sobre la superficie de la tela que comprende
 - (i) una sílice coloidal de composición aglomerante inorgánica, monofosfato de aluminio, clorhidrato de aluminio, y una cantidad de un catalizador de haluro de alquilestaño eficaz para aumentar la unión de dicha composición de aglomerante inorgánico a dicha tela, (ii) un aglomerante orgánico,
 - 40 (iii) escamas metálicas que tienen una configuración semejante a platillos, un intervalo de tamaños de partícula de aproximadamente 30 a aproximadamente 150 micrómetros y un espesor de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 micrómetros, siendo las cantidades de dicha composición de dicho aglomerante inorgánico y dicho aglomerante orgánico eficaces para mantener unidas dichas escamas metálicas a dicha tela.

45 **[0006]** Persiste la necesidad de telas alternativas resistentes a metal fundido.

SUMARIO DE LA INVENCÓN

50 **[0007]** En un primer aspecto, la invención proporciona una composición para hacer una tela resistente a metal fundido, composición que comprende:

- un polímero reticulable;
- partículas cerámicas;
- un retardante de la llama; y
- 55 un elastómero de silicona, y/o glioxal.

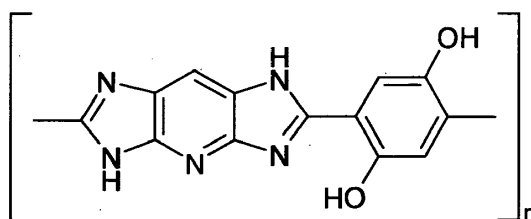
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Abreviaturas

60 **[0008]**

- PU: poliuretano
- M5: polipiridobisimidazol, representado por la fórmula:

65



HMDI: hexametilendiisocianato

5 **[0009]** La invención proporciona una composición para fabricar una tela tratada que resiste la absorción de metal fundido, haciendo que el mismo escurra de la tela, siendo al mismo tiempo ignífugo y resistente a la transmisión de calor. La tela puede utilizarse para fabricar prendas de vestir protectoras que protegen al usuario contra los vertidos y salpicaduras del metal fundido. La prenda de vestir entera puede estar hecha de la tela tratada, o zonas de alto riesgo pueden estar hechas de la tela tratada, mientras que zonas de menor riesgo están hechas de otro tipo de tela.

10 **[0010]** La tela comprende una tela base hecha de fibras infusibles. La expresión "fibras infusibles" abarca aquellas fibras que se carbonizan a medida que aumenta la temperatura, antes o muy cerca de la fusión. Fibras infusibles particularmente preferidas incluyen fibras infusibles orgánicas, por ejemplo, fibras de celulosa, (v.g., algodón, fibras de madera, lino, viscosa, rayón), lana, fibras de aramida (v.g. para-aramida, tal como Kevlar®, y meta-aramida, tal como Nomex®), polibencimidazoles, poliimididas, poliarenos, rayón (v.g., Lyocell), polipiridobisimidazoles (M5, véanse las abreviaturas, anteriormente), y mixturas de éstas. Fibras infusibles preferidas para la tela de la invención se seleccionan de viscosa, aramidias (v.g. *p*-aramida, *m*-aramida), M5, y lana. Estas fibras pueden utilizarse en 100% en peso o como mezclas de las mismas.

20 **[0011]** En algunas realizaciones, las fibras infusibles pueden mezclarse con fibras fusibles, tales como poliésteres, poliamidas, y polipropilenos.

25 **[0012]** La tela base se trata con una composición cerámica que comprende un polímero reticulable, por ejemplo, un poliuretano, poli(cloruro de vinilo), fluoroetileno-propileno, siliconas, melanina, y poliacrilatos. Con preferencia, el polímero reticulable es un poliuretano.

30 **[0013]** Cuando el polímero reticulable es un poliuretano, con preferencia el mismo es un poliuretano que producirá un poliuretano flexible o elastómero al reticularse. Esto mejora la flexibilidad y comodidad de uso de la tela tratada.

35 **[0014]** Un poliuretano es un polímero formado por un poliisocianato (a menudo un diisocianato) y un polioliol (a menudo un diol). Ejemplos de poliisocianatos que pueden utilizarse incluyen poliisocianatos aromáticos, tales como fenileno-diisocianato, tolueno-diisocianato (v.g., 2,4- y 2,6-), tetrametilxileno-diisocianato, xilenodiisocianato, metilendifenil-diisocianato (MDI), así como poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos, tales como dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, hexametileno-diisocianato, tetrametileno-diisocianato, trimetilhexametilendiisocianato, isoforona-diisocianato, y mixturas de cualquiera de éstos. También pueden utilizarse isocianatos polímeros (tales como MDI polímero). Son también adecuados "prepolímeros" de estos poliisocianatos que comprenden una mixtura parcialmente pre-reaccionada de un poliisocianato y un poliéter- o poliésterpolioliol. Típicamente, los poliisocianatos anteriores se utilizan en una cantidad relativa al polioliol para establecer un índice de isocianato comprendido en el intervalo de 80 a 400.

45 **[0015]** El polioliol puede ser un polioliol, un poliéter, o un poliéster, teniendo con preferencia de 2 a 25 átomos de carbono. Ejemplos incluyen etano-dioliol, propano-dioliol, butano-dioliol, pentano-dioliol, hexano-dioliol, decano-dioliol, dietilenglicol, 2,2,4-trimetilpentano-dioliol, 2,2-dimetilpropano-dioliol, dimetilciclohexano-dioliol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano (Bisfenol A), 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano (Bisfenol B), 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (Bisfenol C), poliésterpolioles aromáticos, policaprolactona, poli(óxido de etileno), y polímeros y copolímeros de poli(óxido de propileno) con grupos hidroxilo terminales derivados de compuestos polihidroxilados, por ejemplo dioles y/o trioles. Tales dioles y trioles incluyen, como ejemplos no limitantes, etilen-glicol, propilen-glicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentil-glicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritrol, glicerol, diglicerol, trimetilolpropano, azúcares tales como sacarosa, y otros polioles de peso molecular bajo. Son también útiles poliéter-polioles amínicos que se pueden preparar por reacción de una amina, tal como etilendiamina, dietilendiamina, trietilendiamina, difenilmetanodiamina, trietanolamina o análogas, con óxido de etileno u óxido de propileno.

55 **[0016]** Un catalizador adecuado para la formación de poliuretanos es una amina impedida, por ejemplo, diazobis[2.2.2]octano (DABCO), di-[2-(N,N-dimetilaminoetil)]éter, bis-(3-dimetilamidopropil)amino-2-propanolamina, pentametildipropilendiamina, N,N-dimetilciclohexanamina (DMCHA), tri(dimetilaminometil)fenol, 1,3,5-di(trimetilpropil)hexahidrotiazina, DMDEE, dimorfolinapolióxietileno-éter, 1-metil-4-dimetilaminopiperazina, pentametildipropilendiamina, 1,8-dinitrógeno-heterociclo[5,4,0]endecatileno-7, dimetilpropildipropilolamina, trietileno-diamina-1,4-dioliol. Otros ejemplos de catalizadores son aminas terciarias, compuestos orgánicos de estaños,

y catalizadores de carboxilato-uretano (gelificantes y/o propelentes). Ejemplos típicos de catalizadores útiles son catalizadores amínicos tales como trietilenodiamina, dimetilciclohexilamina, tetrametilhexanodiamina, bis(dimetilaminoetil)-éter, tri(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina, 1-isobutil-2-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, dimetilaminoetanol, dietilaminoetanol, pentametildietilenotriamina, pentametildipropilenotriamina, metilmorfolina, etilmorfolina, sales de amonio cuaternario, sales de un ácido orgánico, y catalizadores de estaño tales como dilaurato de dibutilestaño y análogos.

[0017] Ventajosamente, el poliuretano utilizado para la composición cerámica y la tela de la invención tiene los componentes siguientes:

- 20-60% en peso de al menos un isocianato;
- 5-50% en peso de al menos un polieterdiol;
- 0-10% en peso de uno o más dioles alifáticos o cicloalifáticos;
- 0-50% en peso, con preferencia 5 a 50% en peso, de uno o más poliéster-dioles.

[0018] El poliuretano preferido para uso en las composiciones cerámicas de la invención está hecho con los monómeros hexametilendiisocianato (HMDI) y un poliésterpoliol que tiene un componente poliéster lineal o ramificado. El poliuretano preferido tiene un peso molecular medio ponderal de 1.000-10.000 g/mol. Poliuretanos adecuados están disponibles en el comercio bajo los nombres comerciales Alberdingk-PU® (Alberdingk), Impranil® (Bayer), y Permutex® (Stahl).

[0019] Las cadenas de poliuretano tienen extremos hidroxilo sin reaccionar que pueden reticularse para formar enlaces intercatenarios por adición de un agente de reticulación de poliisocianato adicional. Las composiciones cerámicas de la invención se utilizan por aplicación de las mismas a la superficie de una tela base e iniciación de la reticulación intercatenaria, utilizando con preferencia un agente de reticulación, y opcionalmente un catalizador. Agentes de reticulación preferidos son los poliisocianatos arriba mencionados. De modo particularmente preferible, el agente de reticulación de poliisocianato está protegido terminalmente, por ejemplo con grupos oxima. El grupo protector se descompone a temperaturas elevadas (v.g. del orden de 140-200°C), iniciando la reticulación. Un grupo protector oxima preferido es butano-oxima. Con preferencia, el agente de reticulación tiene más de dos grupos isocianato, teniendo de modo particularmente preferible tres grupos isocianato. El agente de reticulación está presente con preferencia en una proporción de o aproximadamente de 1 a 10% en peso, con más preferencia en una proporción de o aproximadamente de 3 a 8% en peso, basado en el peso total de la composición cerámica de recubrimiento, menos el disolvente.

[0020] El poliuretano reticulable para uso en la composición cerámica de la invención puede seleccionarse de aquéllos que pueden reticularse en condiciones que no deterioren la tela base. La reticulación puede iniciarse con ayuda de calor y/o por el uso de un catalizador. Si se añade un catalizador, el mismo se añade con preferencia inmediatamente antes de la aplicación de la composición cerámica a la tela base. Puede añadirse un agente de reticulación a la composición cerámica y la composición cerámica almacenarse a baja temperatura (es decir por debajo de o aproximadamente a 20°C, con más preferencia por debajo de o aproximadamente a 4°C), hasta su aplicación. Después de la aplicación de la composición cerámica de recubrimiento a la tela base, se calienta la tela base para causar la reticulación. Alternativamente, puede añadirse un agente de reticulación y/o un catalizador a la composición cerámica inmediatamente antes de la replicación de la composición cerámica a una tela base.

[0021] La composición cerámica contiene partículas de material cerámico. El término cerámica hace referencia a cualquiera de diversos materiales duros, quebradizos, resistentes al calor, y resistentes a la corrosión fabricados por conformación seguida por calcinación de un mineral no metálico, tal como arcilla, a una temperatura elevada. Materiales cerámicos incluyen, pero sin carácter limitante:

- Nitruro de silicio (Si_3N_4)
- Carburo de boro (B_4C)
- Carburo de silicio (SiC)
- Diboruro de magnesio (MgB_2)
- Óxido de cinc (ZnO)
- Ferrita (Fe_3O_4)
- Esteatita
- Silicatos de aluminio
- Óxido de itrio, bario y cobre ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)
- Nitruro de boro
- Titanato de bario (mezclado a menudo con titanato de estroncio)
- Circonato-titanato de plomo
- Dióxido de circonio
- Ferrita (Fe_3O_4)
- Esteatita
- Silicatos de aluminio.

[0022] Partículas cerámicas preferidas son carburo de silicio.

[0023] Las partículas tienen con preferencia una distribución de tamaños entre o aproximadamente entre 0,1 y 10 micrómetros.

[0024] Partículas cerámicas preferidas son carburo de silicio, particularmente partículas de carburo de silicio con una distribución de tamaños entre 0,1 y 10 micrómetros.

[0025] La composición cerámica se fabrica por suspensión del polímero reticulable y las partículas cerámicas en un disolvente adecuado, por ejemplo agua, metanol, etanol, propanol, tolueno, acetato de etilo, y análogos (con preferencia agua). Puede añadirse un agente de reticulación y/o catalizador, y las composiciones cerámicas almacenarse hasta su utilización, o el agente de reticulación y/o catalizador pueden añadirse a la composición cerámica inmediatamente antes de la aplicación de la composición a una tela base. El polímero reticulable está presente con preferencia en una proporción de o aproximadamente 25 a 65% en peso, de modo más preferible de o aproximadamente de 33 a 53% en peso basada en el peso de la composición cerámica, menos el disolvente. Las partículas cerámicas están presentes ventajosamente en una proporción de, o aproximadamente, 1 a 40% en peso, con preferencia 2,75 a 30% en peso, basada en el peso total de la composición cerámica, menos el disolvente.

[0026] La composición cerámica y las telas de la invención pueden comprender adicionalmente glioxal. El glioxal es particularmente útil con fibras celulósicas, tales como viscosa, disminuyendo la contracción y el hinchamiento del hilo. La adición de glioxal mejora la capacidad de la tela tratada resultante para resistir la humedad y el mojado. Por exposición de la tela tratada a la humedad, puede producirse hinchamiento de la tela base. Si la composición cerámica curada no es suficientemente resiliente, el hinchamiento de la tela base puede agrietar la composición curada. La adición de glioxal disminuye este fenómeno de agrietamiento. El glioxal puede estar presente en la composición cerámica de recubrimiento o puede aplicarse a la tela tratada antes o después de la aplicación del recubrimiento cerámico. Con preferencia, el mismo se aplica antes de la aplicación del recubrimiento cerámico.

[0027] La composición cerámica y las telas de la invención comprenden ventajosamente un elastómero de silicona. Los elastómeros de silicona se conocen también como cauchos de silicona, y se producen, por ejemplo, como resultado de la polimerización de diclorosilanos R_2SiCl_2 , donde R es, por ejemplo, metilo, etilo, vinilo, o fenilo. Un elastómero de silicona preferido es polidimetilsiloxano. La adición de un elastómero de silicona mejora la flexibilidad y la resiliencia de la tela tratada, conduciendo a mejor drapeado y sensación mejorada para el usuario. Si está presente un elastómero de silicona, el mismo se utiliza con preferencia en una concentración de o aproximadamente de 2 a 15% en peso, con más preferencia de aproximadamente de 5 a 10% en peso, basada en el peso total de la composición cerámica, menos el disolvente.

[0028] La composición cerámica y las telas de la invención pueden comprender ventajosamente un retardante de la llama. El retardante de la llama se selecciona con preferencia de retardantes de la llama que contienen fósforo, por ejemplo, fósforo rojo, fosfatos, tales como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tricloropropilo, fosfonato de tetraquis(2-cloroetil)-etileno, óxido de pentabromodifenilo, fosfato de tris(1,3-dicloropropilo), fosfato de tris(beta-cloroetilo), fosfato de amonio, y fosfato de tricresilo.

[0029] Retardantes de la llama orgánicos halogenados adecuados incluyen compuestos orgánicos halogenados conocidos en la técnica para uso como retardantes de la llama. Ejemplos de retardantes de la llama orgánicos halogenados son retardantes de la llama aromáticos halogenados, tales como difenil-éteres bromados (v.g., óxido de pentabromodifenilo y óxido de decabromodifenilo), politribromoestireno, triclorometiltetrabromobenceno, tetrabromobisfenol A, y un retardante de la llama aromático bromado disponible como SAYTEX 8010, de Ethyl Corporation. Otros retardantes de la llama incluyen dibromopropanol, hexabromociclododecano, dibromoetilidibromociclohexano, fosfato de tris(2,3-dibromopropilo), y fosfato de tris(beta-cloropropilo), dibromopentaeritritol, hexabromociclododecano, y fosfato de tricloropropilo.

[0030] Un retardante de la llama preferido es fósforo rojo.

[0031] Es asimismo posible utilizar mezclas de varios componentes seleccionados de uno o varios de estos grupos como retardantes de la llama.

[0032] Si se utiliza un retardante de la llama, el mismo está presente con preferencia en una proporción de o aproximadamente de 2 a 20% en peso, con más preferencia 5 a 15% en peso, basado en el peso total de la composición cerámica, menos el disolvente.

[0033] Alternativamente, el poliuretano puede comprender monómeros que confieren resistencia a la llama al poliuretano, como se describe, por ejemplo en la Patente de Estados Unidos No. 4.022.718 (Russo). Ejemplos de tales monómeros son 2,3-dibromo-2-butenodiol-1,4.

[0034] La composición cerámica puede comprender ventajosamente un agente antiespumante de silicona. El agente antiespumante de silicona está presente con preferencia en o aproximadamente en 0,1 a 4% en peso, con más preferencia en o aproximadamente en 0,5 a 2% en peso, basado en el peso total de la composición cerámica, menos el disolvente.

[0035] La composición cerámica puede comprender adicionalmente un espesante, que facilita la aplicación de la composición a la tela. Si la composición se espesa hasta el punto de formar una pasta, la misma puede aplicarse a la tela por untadura, por ejemplo, con un cuchillo o espátula. El espesante contribuye también a que la composición se pegue a la tela hasta que se polimeriza el poliuretano. Espesantes adecuados se seleccionan de poliacrilatos y poliuretanos. Se prefieren particularmente los poliacrilatos, que incluyen homo- y copolímeros de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, opcionalmente con comonómeros etilénicamente insaturados. Para untadura con un cuchillo, la viscosidad preferida de la composición cerámica está comprendida en el intervalo de o aproximadamente, 5.000 a 7.000 mPa.s, con más preferencia de o aproximadamente de 6.000 ± 500 mPa.s. El espesante se añade con preferencia a una concentración de o aproximadamente 0,1 a 4% en peso, con más preferencia de o aproximadamente 0,2 a 2% en peso, basado en el peso total de la composición cerámica, menos el disolvente.

[0036] Además de la aplicación por untadura, la composición cerámica, si se prepara de modo que tenga una viscosidad menor (v.g. 400-1000 mPa.s), puede aplicarse por pulverización, impregnación, pintura, o inmersión.

[0037] Después de la aplicación de la composición cerámica, a una o ambas superficies de la tela base, es necesario reticular las moléculas de poliuretano. Esto puede hacerse ventajosamente por calentamiento a una temperatura suficiente para iniciar la reticulación, por ejemplo, a o aproximadamente a 100 a 200°C. El precalentamiento puede hacerse sobre un marco tensor, por calandrado o utilizando otro dispositivo adecuado. El calandrado se lleva a cabo con preferencia a o aproximadamente a 120-300°C, con más preferencia a o aproximadamente a 150°C, con una presión entre los rodillos de o aproximadamente de 15-45 toneladas, con más preferencia de o aproximadamente de 30 toneladas.

[0038] Además de reticulación del polímero reticulable, el calentamiento expulsa el disolvente o disolventes utilizado(s) para fabricar la composición cerámica. Antes del calentamiento y/o calandrado, la tela tratada (y la composición cerámica aplicada como descubrimiento sobre ella) puede secarse, por ejemplo utilizando ventilación forzada.

[0039] Si no estaba presente glioxal en la composición cerámica cuando se aplicó a la tela, el mismo puede aplicarse a la tela tratada antes del calentamiento y/o calandrado para reticular el polímero reticulable.

[0040] La tela tratada proporciona protección excelente contra los vertidos de metal fundido. Ventajosamente, la tela puede utilizarse para fabricar prendas de vestir para proteger al usuario contra los vertidos de metal fundido. La prenda de vestir puede fabricarse utilizando métodos conocidos para fabricación de prendas de vestir. Para algunos usos, puede ser deseable tener sólo las porciones de alto riesgo de la prenda de vestir hechas de la tela tratada de la invención. Por ejemplo, los puños o vueltas de pantalones y camisas (o monos) se ven expuestos a menudo a pequeñas salpicaduras de metal fundido, por lo que puede ser deseable tener únicamente estas áreas hechas de la tela tratada de la invención.

EJEMPLOS

[0041] Este ejemplo ilustra el efecto de los recubrimientos cerámicos sobre la eficiencia en relación con el metal fundido. Todos los porcentajes se expresan en peso a no ser que se indique otra cosa.

TELA BASE

[0042] 40% de fibra de lana en mechón de longitud variable, 28% de fibra en mechón de viscosa (tratada con retardante de la llama) que tenía una longitud de fibra variable en el intervalo de 8 a 12 cm, 29% de fibra en mechón rizada de poli(metafenileno-isoftalamida) (MPD-I), que tenía también una longitud de fibra en mechón variable en el intervalo de 8 a 12 cm, 1% de p-aramida (fibras Kevlar®) y 2% de fibras extendidas en hoja de poliamida con núcleo de carbono P-140 se mezclaron por un proceso de cardado para producir una mezcla íntima de fibras en mechón.

[0043] La lana se tiñó en cabeza inicialmente utilizando un proceso convencional de tinción ácida.

[0044] La mezcla de fibras cortadas se hiló luego por el proceso de hilado en anillo en hilos en mechón utilizando un equipo de procesamiento de estambre convencional de mechón largo. Los hilos en mechón se plegaron luego en un proceso de trenzado en dos pasos y se trataron con vapor para estabilizar los hilos contra el arrugado. El hilo plegado resultante tenía una densidad lineal de 50 tex. Los hilos se tejieron en una tela de ligamento de sarga de 247 g/m² 2 X 1 que tenía 28,0 hilos de urdimbre/cm y 19,5 hilos de trama/cm con una anchura de 165 cm. La tela se lavó, se secó a 100°C con sobrealimentación máxima en el tensor, y se sometió a Sanforizado.

[0045] La tela acabada tenía 28,5 hilos de urdimbre/cm y 22,0 hilos de trama/cm, y el final se elevaba a 269 g/m² con una anchura de 160 cm.

COMPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTO CERÁMICO

[0046] Se preparó una pasta que contenía:

(1) 70% en peso de un aglomerante basado en PU hecho de monómeros HMDI y un poliesterpoliol que tenía un componente de poliéster lineal o ramificado. El aglomerante de PU tenía un peso molecular medio ponderal de 5.000 g/mol.

(2) 30% en peso de partículas cerámicas constituidas por partículas de carburo de silicio con una distribución de tamaños entre 0,1 y 10 micrómetros.

[0047] Se añadieron a esta pasta:

5% en peso de un agente de reticulación constituido por triisocianato protegido terminalmente con butano-oxima,

6% en peso de fósforo rojo;

1% en peso de un agente antiespumante de silicona;

7% en peso de un elastómero de silicona (polidimetilsiloxano);

5% en peso de colorante Imperon Navy K-fr; y

0,6% en peso de un espesante de poliacrilato.

[0048] Se añadió agua para formar una solución que tenía una viscosidad de 6000 mPa.s ± 500, y un pH de 7-9.

RECUBRIMIENTO DE LA TELA BASE

[0049] La composición cerámica de recubrimiento se aplicó a la tela base: Se utilizó una máquina de recubrimiento industrial con una cuchilla de recubrimiento de 1 mm. La velocidad de procesamiento de la tela se ajustó a 15 m/min. La máquina se conectó a un marco tensor para secar el recubrimiento. La temperatura del tensor comenzó a 100°C para la primera caja y acabó a 160°C para la última (quinta) caja, y el tiempo de exposición fue 90 s.

[0050] La cantidad de la composición cerámica de recubrimiento aplicada a la tela fue 60 g/m² después de secado.

[0051] La tela recubierta se impregnó en un agente de acabado reaccionante de glioxal con baja proporción de formaldehído. Este proceso da como resultado la reticulación de las fibras, en particular las fibras de viscosa contenidas en la tela, para conseguir un mejor comportamiento de contracción por lavado y reducir el hinchamiento de las fibras cuando están mojadas.

[0052] La tela se secó en un marco tensor.

[0053] La tela se sometió a calandrado a 150°C con una presión de 30 t para producir un ejemplo de la tela tratada de la invención.

RESISTENCIA AL METAL FUNDIDO DE LA TELA BASE SIN TRATAR (COMPARATIVA)

[0054] La tela base (es decir sin tratar) se testó contra hierro fundido, según la norma EN 531:1995 Clause 6.6 Molten Iron Splash, utilizado el método de test EN 373: 1993 empleando hierro como el metal.

[0055] En este test, la muestra de tela se tensa sobre una capa de PVC en un tablero. El tablero se inclina en un ángulo especificado respecto a la horizontal, y se vierte una cantidad especificada de metal fundido sobre la cara de la tela desde una altura especificada. Después de enfriar, se asigna un índice de salpicaduras de metal fundido por evaluación de lo siguiente:

[0056] Se examina el film de PVC respecto a suavizado, fusión o aparición de picaduras del film de PVC. Si aparece cualquiera de estos defectos y la anchura del defecto es mayor que o igual a 5 mm, se juzga la tela como fracasada en el test de metal fundido. Si aparecen manchas o defectos discretos, se juzga la tela como fracasada en el test si la anchura total de las manchas es mayor que o igual a 5 mm.

[0057] Cuanto mayor es el número de gramos de metal fundido que pueden verse sobre la tela sin deteriorar la piel de PVC (es decir, un test de "fallo"), tanto mejor resiste la tela al metal fundido.

[0058] Las condiciones de test eran:

Metal	Hierro
Temperatura de vertido	1400 ± 20°C
Cantidad de metal fundido	200-208 g

Metal	Hierro
Altura de vertido	225 ± 5 mm
Ángulo de la muestra con la horizontal	75 ± 1°

[0059] La eficiencia de la tela base (es decir sin tratar) se expone en la Tabla 1.

Propiedad	Requerimientos de EN 531		Resultado Obtenido para la base (tela sin tratar)	Nivel de tela base (sin tratar)
6.6 Salpicadura de hierro fundido (E)	Nivel	Índice, g	Índice de Salpicadura de Metal Fundido >	
	E1	60 - 120	60 g	
	E2	121 - 200	(excepto < 121 g)	E1
	E3	201→		

5 **RESISTENCIA DE LA TELA TRATADA AL METAL FUNDIDO**

[0060] La tela tratada se testó contra hierro fundido, según la norma EN 531:1995 Clause 6.6 Molten Iron Splash, utilizando el método de test EN 373:1993 empleando hierro fundido. Las condiciones de test eran como para la tela base (sin tratar).

10 [0061] La tela tratada se testó también contra la norma EN 531:1995 Clause 6.6 Molten Iron Splash, utilizando el método de test EN 373:1993 empleando aluminio fundido. Las condiciones de test eran:

Metal	Aluminio
Temperatura de vertido	780 ± 20°C
Cantidad de metal fundido	203-204 g
Altura de vertido	225 ± 5 mm
Ángulo de la muestra con la horizontal	60 ± 1 °

15 [0062] El comportamiento de la tela tratada en los dos tests se expone en la Tabla 2. Las telas se testaron también después de lavado repetido. Las condiciones de lavado se indican a continuación.

	Índice de salpicadura de metal fundido
Salpicadura de hierro fundido antes del lavado (EN373)	E3
Salpicadura de aluminio fundido antes del lavado (EN373)	D2
Salpicadura de hierro fundido (EN373) después de 25 lavados y 5 secados	E3
Salpicadura de aluminio fundido (EN373) después de 25 lavados y 5 secados	D2

20 [0063] La Tabla 2 indica que la tela tratada según la invención se califica como E3 para salpicaduras de hierro fundido. Esto es sustancialmente mejor que la tela sin tratar que tiene un índice de E1. Esto significa que la tela de la invención es más protectora contra las salpicaduras de hierro fundido. Este efecto protector se mantiene incluso después de 25 lavados.

[0064] La tela tratada de la invención exhibe también protección contra el aluminio fundido.

25 **CONDICIONES DE LAVADO**

[0065] La resistencia al metal fundido se mantiene con preferencia para las telas tratadas de la invención incluso después de lavado repetido.

[0066] La tela tratada arriba descrita se lavó según el Procedimiento Operativo No: EFL-028 y según el estándar ISO 5077. Se realizó un solo ciclo de secado después de cada 5 ciclos de lavado.

Lavado:

5

[0067]

Temperatura: $60 \pm 3^\circ\text{C}$
Detergente: 1 g/l de IEC

10

[0068] El lavado se realizó con una máquina de tambor horizontal con carga frontal (tipo A1) según el estándar ISO 6330 (método A2) y con el Procedimiento Operativo No: EFL-029.

Secado:

15

[0069] El secado se realizó con una máquina de tambor giratorio según el estándar ISO 6330 y el procedimiento operativo EFL-029, temperatura: $60 \pm 3^\circ\text{C}$.

OTRAS PROPIEDADES DE LA TELA TRATADA DE LA INVENCION

20

[0070] La tela tratada de la invención se testó también de acuerdo con:

[0071] Determinación de la abrasión (Martindale) por número de ciclos hasta la rotura, según el estándar EN ISO 12947-2.

25

Condiciones de test:

[0072]

30

- Condiciones climáticas: $20 \pm 3^\circ\text{C}$, $65 \pm 5\%$ humedad relativa
- Presión aplicada: 12 kPa

Determinación de la resistencia a la rotura y elongación (método de la tira) (ISO 5081 1977)

Determinación de la propagación limitada de la llama (ISO 15025-2003 – método B)

35

[0073] La Tabla 3 resume las propiedades y muestra que el recubrimiento cerámico no afecta negativamente a las propiedades físicas textiles de la tela y la inflamabilidad, y mejora la resistencia a la abrasión.

Tabla 3. Propiedades de la tela tratada de la invención en comparación con la tela base sin tratar				
	Tela tratada de la invención		Tela base sin tratar	
Peso total (g/m²)	296		269	
Abrasión (Martindale) EN ISO 12947-2 Presión aplicada: 12 kPa (ciclos hasta la rotura)	> 100,000		77,000	
	Urdimbre	Trama	Urdimbre	Trama
Resistencia a la rotura (N)	1020	710	980	780
Elongación (%)	22	18	30	18
Propagación limitada de la llama EN ISO 15025:2003 (B) (antes del lavado)				
	Urdimbre	Trama	Urdimbre	Trama
Llama	No	No	No	No
Perforación	No	No	No	No
Residuos	No	No	No	No
Llama(s) residual(es)	0	0	0	0
Incandescencia(s) residual(es)	0	0	0	0
Propagación limitada de la llama EN ISO 15025:2003 (B) (después del lavado ISO 6330)				
	Urdimbre	Trama	Urdimbre	Trama
Llama	No	No	No	No
Perforación	No	No	No	No
Residuos	No	No	No	No
Llama(s) residual(es)	0	0	0	0
Incandescencia(s) residual(es)	0	0	0	0

REIVINDICACIONES

1. Una composición para hacer una tela resistente a metal fundido, composición que comprende:
5 un polímero reticulable;
partículas cerámicas;
un retardante de la llama; y
un elastómero de silicona; y/o glioxal.
2. La composición de la reivindicación 1, en donde el polímero reticulable es un poliuretano.
10
3. La composición de la reivindicación 1, en donde el polímero reticulable es un poliuretano formado a partir de los monómeros hexametilendiisocianato (HMDI) y un poliésterpoliol que tiene un componente poliéster lineal o ramificado, teniendo el poliuretano un peso molecular medio ponderal de 1000-10.000 g/mol.
- 15 4. La composición de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un agente de reticulación.
5. La composición de la reivindicación 4, en donde el agente de reticulación se selecciona de un poliisocianato.
6. La composición de la reivindicación 4, en donde el agente de reticulación es un triisocianato protegido terminalmente con grupos oxima.
20
7. La composición de la reivindicación 1, en donde las partículas cerámicas son partículas de carburo de silicio que tienen una distribución de tamaños comprendida entre o aproximadamente entre 0,1 y 10 micrómetros.
- 25 8. La composición de la reivindicación 1, que comprende un elastómero de silicona a una concentración de o aproximadamente de 5 a 10% en peso.
9. La composición de la reivindicación 1, preparada en un disolvente acuoso.
- 30 10. La composición de la reivindicación 9, que tiene una viscosidad comprendida en el intervalo de o aproximadamente de 5.000 a 7.000 mPa.s.
11. La composición de la reivindicación 1, que comprende:
35 entre o aproximadamente entre 25 y 80% en peso del polímero reticulable;
entre o aproximadamente entre 15 y 45% en peso de partículas cerámicas;
entre o aproximadamente entre 1 y 10% en peso de retardante de la llama;
y, cuando está presente, entre o aproximadamente entre 5 y 10% en peso de elastómero de silicona.
- 40 12. La composición de la reivindicación 11, que comprende adicionalmente entre o aproximadamente entre 1 y 10% en peso de un agente de reticulación.