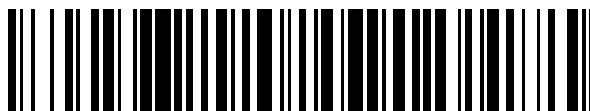


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 487 191**

51 Int. Cl.:

A41D 19/015 (2006.01)
A41D 31/00 (2006.01)
A43B 1/00 (2006.01)
A62B 17/00 (2006.01)
D06M 11/74 (2006.01)
D06M 15/564 (2006.01)
D06N 3/00 (2006.01)
E04H 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2008 E 08843038 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 2205110**

54 Título: **Materiales protectores contra quemaduras que comprenden grafito expansible**

30 Prioridad:

24.10.2007 US 923125

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

20.08.2014

73 Titular/es:

**GORE ENTERPRISE HOLDINGS, INC. (100.0%)
551 PAPER MILL ROAD P.O. BOX 9206
NEWARK, DE 19714-9206, US**

72 Inventor/es:

PANSE, DATTATREYA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 487 191 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

Materiales protectores contra quemaduras que comprenden grafito expansible.

Antecedentes de la invención

5 Con el fin de reducir las lesiones de quemaduras provocadas por el fuego, se desean prendas protectoras para los profesionales que trabajan en entornos peligrosos donde tiene lugar la exposición al fuego de corta duración, tales como en la búsqueda y rescate y en la policía. Los equipos protectores para los trabajadores expuestos a estas condiciones deberían proporcionar una mejor protección para permitir escapar del peligro de forma rápida y segura, en lugar de combatirlo.

10 Tradicionalmente, se han fabricado las prendas protectoras resistentes a la llama de forma que la capa más externa comprendiera un tejido no fundible y no combustible fabricado, por ejemplo, de aramidas, polibencimidazol (PBI), poli-p-fenilen-2,6-benzobisoxazol (PBO), mezclas modacrílicas, poliaminas, carbono, poliacrilonitrilo (PAN) y sus mezclas y combinaciones. Estas fibras pueden ser inherentemente resistentes a las llamas pero pueden presentar varias limitaciones. Específicamente, estas fibras pueden ser caras, difíciles de teñir e imprimir, y pueden no tener la resistencia apropiada a la abrasión. Adicionalmente, estas fibras captan más agua y ofrecen una comodidad táctil

15 satisfactoria en comparación con nailon o los tejidos basados en poliéster.

Para el rendimiento de usuario óptimo en entornos con una exposición al fuego instantánea y ocasional, se desea una prenda de ropa resistente al agua o impermeable, transpirable y ligera con una protección frente al fuego mejorada. El coste de una prenda de ropa protectora, resistente a las llamas e impermeable ha sido una cuestión importante para el gran número de aplicaciones de exposición peligrosas fuera de la protección frente al fuego,

20 impidiendo de este modo el uso de materiales textiles típicos inherentemente resistentes a las llamas tales como los usados en el mundo de la lucha contra el fuego.

Sumario de la invención

En general, la presente invención proporciona un artículo que comprende un material compuesto textil resistente a la llama, que comprende

- 25 a) un material textil fundible que comprende un material fundible, presentando dicho material textil externo fundible una superficie interna y una superficie externa;
- b) un material termoreactivo que comprende una resina polimérica y un grafito expansible que se expande a al menos 900 μm tras el calentamiento hasta 280 °C (medido de acuerdo con el "Ensayo de Expansión" descrito en la presente memoria), aplicándose el material termoreactivo a la superficie interna del material textil fundible; y
- 30 c) una barrera convectiva térmicamente estable adyacente al material termoreactivo,

en el que el artículo tiene un tiempo de ruptura en abierto (medido de acuerdo con el "Ensayo de Llama Horizontal" descrito en la presente memoria) al menos 30 segundos mayor que un artículo sustancialmente similar sin el material termoreactivo entre el material textil externo fundible y la barrera convectiva térmicamente estable, y en el que se pretende que la superficie externa del material textil externo fundible quede expuesta a la llama.

35 En una realización, se describe un material que es apropiado para su uso en prendas de ropa para trabajadores de entornos peligrosos, que es transpirable, impermeable y resistente a las llamas, al tiempo que es ligero, cómodo de llevar, flexible y suministrable. En una realización, se proporciona un procedimiento para reducir el retardo de llama de un material fundible e inflamable a menos de 20 segundos, que comprende proporcionar un material textil externo que comprende un material fundible e inflamable y que comprende un lado interno y un lado externo; proporcionar

40 un material termoreactivo que comprende una mezcla de grafito expansible-resina polimérica, en el que el grafito expansible tiene una expansión de al menos 900 μm tras el calentamiento hasta 280 °C; aplicar la mezcla de grafito expansible-polímero a la superficie interna del material textil externo para formar el material termoreactivo, en el que el lado externo del material textil externo está expuesto a la llama.

Ahora se describen las realizaciones de la invención únicamente a modo de ejemplo.

Descripción de los dibujos

La operación de la presente invención debería resultar evidente a partir de la siguiente descripción cuando se considera junto con los dibujos adjuntos, en los que:

- La Figura 1 es una ilustración esquemática de una vista en corte transversal de una realización descrita en la presente memoria.
- 50 La Figura 2 es una ilustración esquemática de una vista en corte transversal de otra realización descrita en la presente memoria.
- La Figura 3 es un esquema que ilustra una realización descrita en la presente memoria.
- La Figura 4 es una ilustración esquemática de otra realización descrita en la presente memoria.
- La Figura 5a es una ilustración esquemática de una resina polimérica-grafito expansible aplicado en forma de

puntos discretos.

La Figura 5b es una ilustración esquemática de una realización de un patrón aplicado en una rejilla.

La Figura 6 es una representación gráfica de la expansión de los grafitos expansibles.

La Figura 7 es una representación esquemática de muestras sometidas a ensayo por medio del ensayo de Llama Horizontal descrito en la presente memoria.

La Figura 8 es una ilustración esquemática de otra realización descrita en la presente memoria.

Descripción detallada de la invención

En una realización, se describe un procedimiento para reducir el retardo de llama de un material fundible e inflamable en la presente memoria. Con referencia a la Figura 1, se proporciona un material (2) compuesto textil que comprende un material (10) textil externo que tiene un material fundible e inflamable con un material termoreactivo (20) que comprende una mezcla de resina polimérica-grafito expansible. En una realización, el material termoreactivo (20) se dispone sobre un lado interno (11) del material (10) textil externo. Tras la exposición del lado externo (12) del material (10) textil externo a la llama, el material textil externo provisto de una capa de material termoreactivo tiene un retardo de llama de menos de 20 segundos, cuando se somete a ensayo de acuerdo con el Ensayo de Llama Horizontal y el procedimiento de Ensayo de Auto-Extinción proporcionado en la presente memoria. En otra realización de la presente invención, opcionalmente se une una pieza (14) de apoyo textil térmicamente estable, por ejemplo por medio del material termoreactivo, al material (2) compuesto textil como se ilustra en la Figura 1. Los materiales apropiados para su uso como pieza (14) de apoyo textil térmicamente estable incluyen, por ejemplo, materiales textiles que no se funden de acuerdo con el Ensayo de Estabilidad Térmica como se presenta en la presente memoria. Ejemplos de piezas de apoyo textiles térmicamente estables y apropiadas incluyen aramidas, algodones resistentes a la llama (FR), PBI, PBO, rayón FR, mezclas modacrílicas, poliaminas, carbono, fibra de vidrio, PAN, politetrafluoroetileno (PTFE) y sus mezclas y sus combinaciones. Los materiales textiles que son fundibles de acuerdo con el Ensayo de Estabilidad Térmica y Fusión son apropiados como material textil externo que incluye, pero no se limita a, nailon 6, nailon 6,6, poliéster y polipropileno.

En otra realización, se proporciona un procedimiento para reducir el tiempo de ruptura en abierto de un material compuesto textil. Con referencia a una realización ilustrada en la Figura 2, se proporciona un material (2) compuesto textil que comprende un material (10) textil externo, que tiene un material apto para fusión que puede ser inflamable o no. Se proporciona una barrera (30) convectiva térmicamente estable a continuación de un lado interno (11) del material (10) textil externo, y se proporciona un material (20) termoreactivo entre los mismos. Se forma un material (2) compuesto textil que tiene un tiempo de ruptura en abierto que es mayor en al menos 30 segundos con respecto a un material compuesto textil formado por sustancialmente los mismos materiales en el que no se incorpora el material termoreactivo, cuando se somete a ensayo de acuerdo con el procedimiento de Ensayo de Llama Horizontal descrito en la presente memoria. Las realizaciones que comprenden materiales compuestos textiles se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos de la presente memoria y tienen un material (10) textil externo que comprende un material fundible y un material (20) termoreactivo en el que el material compuesto tiene un tiempo de ruptura en abierto que es mayor de aproximadamente 30 segundos, cuando se somete a ensayo de acuerdo con el procedimiento de ensayo de Llama Horizontal descrito en la presente memoria.

En una realización, se proporciona un procedimiento para preparar un material compuesto textil en el que el material compuesto textil que tiene un material (10) textil externo que comprende un material que es por un lado fundible y por otro, inflamable, y que además comprende una barrera (30) convectiva térmicamente estable y un material (20) termoreactivo entre el material textil externo y la barrera convectiva térmicamente estable, tiene un aumento del tiempo de ruptura en abierto y una disminución del retardo de llama, cuando se compara con materiales compuestos textiles sustancialmente iguales formados sin un material termoreactivo. Los tiempos de ruptura en abierto y retardo de llama se someten a ensayo de acuerdo con los procedimientos de ensayo para el Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, respectivamente, que se proporcionan en la presente memoria. En dicha realización, un material compuesto textil tiene un tiempo de ruptura en abierto que es mayor de 30 segundos y un retardo de llama menor de 20 segundos.

En otra realización, tal y como se ejemplifica en la Figura 3, el material (2) compuesto textil puede comprender una barrera (30) convectiva térmicamente estable de multicapa. La barrera (30) convectiva estable de multicapa térmicamente estable puede comprender dos o más capas de una película térmicamente estable (34 y 34'), por ejemplo una capa polimérica (35) entre las mismas. La capa polimérica (35) puede ser impermeable frente al agua o el aire o ambos.

En otra realización, tal como la que se ilustra en la Figura 4, el material (2) compuesto textil puede además comprender una pieza (50) de apoyo textil ubicada en un lado de la barrera (30) convectiva térmicamente estable que es opuesto al material (20) termoreactivo. Se puede unir la pieza (50) de apoyo textil al material compuesto textil con un adhesivo (40). Preferentemente, el material (50) textil de pieza de apoyo es una pieza de apoyo textil térmicamente estable, tal como un material que pasa el ensayo de fusión y estabilidad térmica descrito en la presente memoria.

También se proporciona un procedimiento para reducir el porcentaje predicho de quemaduras corporales tras la exposición a la llama cuando se somete a ensayo de acuerdo con un Ensayo de Inflamabilidad de Prendas de Ropa

ASTM F1390 (Pyroman) descrito en la presente memoria. El procedimiento comprende proporcionar un material compuesto textil que comprende un material textil externo que comprende un material fundible y una barrera convectiva térmicamente estable, que tiene un material termoreactivo entre el material textil externo y la barrera convectiva térmicamente estable. El procedimiento además comprende fabricar la prenda de ropa a partir del material compuesto textil en el que el material textil externo se orienta para que mire hacia afuera desde el cuerpo del maniquí y hacia la fuente de la llama. Tras una exposición de 4 segundos durante el Ensayo de Inflamabilidad de Prendas de Ropa, se logra una reducción de las quemaduras corporales, retardo de llama y goteo del fundido en comparación con una prenda de ropa fabricada de forma similar y con sustancialmente los mismos materiales pero sin un material termoreactivo entre el material textil externo y la barrera convectiva térmicamente estable. En determinadas realizaciones, no se observa el goteo del fundido, se reduce el retardo de llama en aproximadamente 20 segundos y/o una prenda de ropa que tiene el material termoreactivo tiene un porcentaje predicho de quemaduras corporales que es aproximadamente 5 puntos porcentuales menor que el de una prenda de ropa fabricada sin el material termoreactivo.

La Figura 6 es una representación gráfica de las tasas de expansión de TMA de varios grafitos expansibles (A = Nyagraph 351 disponible en Nyacol Nano technologies, Inc.; B = 3626 disponible en Asbury Graphite Mills Inc., C = 3494 Asbury Graphite Mills Inc, D = Nyagraph 35 disponible en Nyacol Nano technologies, Inc. ; E = 3538 disponible en Asbury Graphite Mills Inc.). El grafito expansible más apropiado para su uso en los procedimientos divulgados en la presente memoria tiene una tasa de expansión media de al menos $9 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ entre aproximadamente 180°C y 280°C . Dependiendo de las propiedades deseadas del material compuesto textil, puede resultar deseable usar un grafito expansible que tiene una tasa de expansión mayor de $9 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ entre aproximadamente 180°C y 280°C , o una tasa de expansión mayor de $12 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ entre aproximadamente 180°C y 280°C , o una tasa de expansión mayor de $15 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ entre aproximadamente 180°C y 280°C . Un grafito expansible apropiado para su uso en determinadas realizaciones se expande en al menos 900 micrómetros en el ensayo de expansión de TMA descrito en la presente memoria calentado a aproximadamente 280°C . Otro grafito expansible apropiado para su uso en determinadas realizaciones se expande en al menos 400 micrómetros en el ensayo de expansión de TMA descrito en la presente memoria cuando se calienta hasta aproximadamente 240°C . Se debería escoger un tamaño de partícula de grafito expansible apropiado para la presente invención de manera que la mezcla de resina polimérica-grafito expansible se pueda aplicar con el procedimiento de aplicación seleccionado. Por ejemplo, cuando se aplica la mezcla de resina polimérica-grafito expansible por medio de técnicas de huecogrado, el tamaño de partícula del grafito expansible debería ser suficientemente pequeño para encajar en las células de huecogrado.

Las resinas poliméricas que tienen una temperatura de fusión o de reblandecimiento menor de 280°C son apropiadas para su uso en las realizaciones divulgadas. En una realización, las resinas poliméricas usadas en los procedimientos descritos son suficientemente aptas para fluir o deformables como para permitir que el grafito expansible se expanda sustancialmente tras la exposición térmica a una temperatura de 300°C o por debajo de ella, preferentemente a 280°C o por debajo de ella. Puede resultar deseable que la viscosidad extensional de la resina polimérica sea suficientemente baja para permitir la expansión del grafito expansible y suficientemente elevada para mantener la integridad estructural del material reactivo tras la expansión de la mezcla de resina polimérica y grafito expansible. En otra realización, se usa una resina polimérica que tiene un módulo de almacenamiento entre $(10^2 \text{ y } 10^3 \text{ N/cm}^2)$ ($10^3 \text{ y } 10^8 \text{ dina/cm}^2$) y tan delta entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10 a 200°C . En otra realización, se usa una resina polimérica que tiene un módulo de almacenamiento entre $(10^{-2} \text{ y } 10^{-1} \text{ N/cm}^2)$ ($10^3 \text{ y } 10^4 \text{ dina/cm}^2$). En otra realización, se usa una resina polimérica que tiene un módulo de almacenamiento entre $(10^{-2} \text{ y } 10 \text{ N/cm}^2)$ ($10^3 \text{ y } 10^8 \text{ dina/cm}^2$). Las resinas poliméricas apropiadas para su uso en determinadas realizaciones tienen un módulo y un estiramiento alrededor de 300°C o menos, apropiado para permitir que el grafito se expanda. Las resinas poliméricas apropiadas para su uso en determinadas realizaciones son elastoméricas. Otras resinas poliméricas apropiadas para su uso en algunas realizaciones son aptas para reticulación, tal como poliuretano apto para reticulación tal como Mor-melt R700° E (de Rohm & Haas). En otras realizaciones, las resinas poliméricas apropiadas son termoplásticos que tienen una temperatura de fusión entre 50°C y 250°C , tal como Desmomelt VP KA 8702 (de Bayer Material Science LLC). Las resinas poliméricas apropiadas para su uso en las realizaciones descritas en la presente memoria comprenden polímeros que incluyen, pero no se limitan a, poliésteres, poliuretanos termoplásticos y poliuretanos aptos para reticulación, y sus combinaciones. Otras resinas poliméricas pueden comprender uno o más polímeros seleccionados entre poliéster, poliamida, materiales acrílicos, polímero de vinilo, poliolefina. Otras resinas poliméricas pueden comprender silicona o epoxi. De manera opcional, los retardadores de llama se pueden incorporar en la resina polimérica.

En algunas realizaciones de la mezcla de resina polimérica-grafito expansible, la mezcla, tras la expansión, forma una pluralidad de zarcillos que comprenden grafito expandido. El área superficial total de la mezcla de resina polimérica-grafito expansible aumenta significativamente cuando se compara con la misma mezcla antes de la expansión. En una realización, el área superficial de la mezcla aumenta en al menos cinco veces tras la expansión. En otra realización, el área superficial de la mezcla aumenta al menos diez veces tras la expansión. Además, con frecuencia, los zarcillos tienden a extenderse hacia afuera de la mezcla expandida. Cuando la mezcla de resina polimérica-grafito expandido se sitúa sobre un sustrato de forma discontinua, los zarcillos se extienden hasta al menos rellenar parcialmente las áreas abiertas entre los dominios discontinuos. En otra realización, los zarcillos se estiran, presentando una proporción de aspecto de longitud con respecto a anchura de al menos 5 a 1.

Se puede producir la mezcla de resina polimérica-grafito expansible por medio de un procedimiento que proporciona una mezcla homogénea de resina polimérica y grafito expansible, sin provocar la expansión sustancial del grafito expansible. Los procedimientos de mezcla apropiados incluyen, pero sin limitarse a, mezclador de paletas, técnicas de mezcla y otras técnicas de mezcla de baja cizalladura. En un procedimiento, la mezcla homogénea de la resina polimérica y las partículas de grafito expansibles se logra por medio de mezcla del grafito expansible con un monómero o prepolímero antes de la polimerización de la resina polimérica. En otro procedimiento, se puede mezclar el grafito expansible con un polímero disuelto, en el que se retira el disolvente tras la mezcla. En otro procedimiento, se mezcla el grafito expansible con un polímero caliente en masa fundida a una temperatura por debajo de la temperatura de expansión del grafito y por encima de la temperatura de fusión del polímero. En los procedimientos en los cuales se proporciona una mezcla homogénea de la resina polimérica y las partículas de grafito expansibles o aglomerados de grafito expansible, se reviste el grafito expansible o se encapsula por medio de la resina polimérica antes de la expansión del grafito. En otras realizaciones, la mezcla homogénea se logra antes de aplicar la mezcla de resina polimérica-grafito expansible a un sustrato.

La mezcla de resina polimérica-grafito expansible comprende igual o menos de aproximadamente un 50 % en peso, igual o menos de aproximadamente un 40 % en peso, o igual o menos de aproximadamente un 30 % en peso de grafito expansible, basado en el peso total de la mezcla de resina polimérica-grafito expansible, y el equilibrio que sustancialmente comprende la resina polimérica. En otras realizaciones, el grafito expansible comprende igual o menos de aproximadamente un 20 % en peso, o igual o menos de aproximadamente un 10 % en peso, o igual o menos de aproximadamente un 5 % en peso de la mezcla, y el equilibrio que comprende sustancialmente la resina polimérica. Generalmente, se desea de aproximadamente un 5% en peso a un 50 % en peso de grafito expansible, basado en el peso total de la mezcla de resina polimérica-grafito expansible. En algunas realizaciones, se puede lograr el comportamiento de resistencia a la llama deseable con cantidades incluso menores de grafito expansible. Las cargas de un 1 % pueden resultar útiles. Dependiendo de las propiedades deseadas y de la fabricación de los materiales compuestos textiles resultantes, también pueden resultar apropiados otros niveles de grafito expansible para otras realizaciones. También se pueden añadir a la mezcla otros aditivos tales como pigmentos, cargas, antimicrobianos, coadyuvantes de procesado y estabilizadores.

Se puede aplicar la mezcla de resina polimérica-grafito expansible al material textil externo (10) del material compuesto textil para formar el material (20) termoreactivo tal como se ejemplifica en la Figura 1. Se puede aplicar el material termoreactivo en forma de capa continua. No obstante, cuando se desea una mayor capacidad de transpiración y/o sensación al tacto, se puede aplicar la mezcla de resina polimérica-grafito expansible de manera discontinua para formar una capa de material termoreactivo que tiene menos de un 100 % de cubrimiento superficial. Una aplicación discontinua puede proporcionar menos de un 100 % de cubrimiento superficial por medio de formas que incluyen, pero sin limitarse a, puntos, rejillas, líneas y sus combinaciones. En algunas realizaciones con cubrimiento discontinuo, la distancia media entre las áreas adyacentes del patrón discontinuo es menor de 5 mm, y preferentemente menor de 3,5 mm, 2,5 mm, 1,5 mm y 0,5 mm. Por ejemplo, en un patrón de puntos impreso sobre un sustrato, se debería medir el espaciado entre los puntos. En realizaciones en las que propiedades tales como sensación al tacto, capacidad de transpiración y/o peso del material textil son importantes, se puede usar un cubrimiento superficial de menos de aproximadamente un 90 %, o menos de aproximadamente un 80 %, o menos de aproximadamente un 70 %, o menos de aproximadamente un 60 %, o menos de aproximadamente un 50 %, o menos de aproximadamente un 40 %, o menos de aproximadamente un 30 %. Un procedimiento para lograr un cubrimiento de menos de aproximadamente un 100 %, comprende aplicar la mezcla de resina polimérica-grafito expansible por medio de impresión de la mezcla sobre una superficie de la estructura, por ejemplo, por medio de huecogrado. Las Figuras 5a y 5b ilustran ejemplos en los cuales se proporciona la capa de material (20) termoreactivo con patrones de puntos (5A) y rejilla (5B) ya que la mezcla (20) de resina polimérica-grafito expansible se aplica de manera discontinua para formar un material termoreactivo, por ejemplo, sobre un sustrato (10) tal como una barrera conectiva térmicamente estable o sobre el lado interno de un material textil externo. Se puede aplicar la mezcla de resina polimérica-grafito expansible para lograr un peso aditivo de entre aproximadamente 10 gsm a aproximadamente 100 gsm de la mezcla. En algunas realizaciones, se aplica la mezcla al sustrato para lograr un peso aditivo de menos de 100 gsm, o menos de 75 gsm, o menos de 50 gsm o menos de 25 gsm. El término "gsm" significa g/m².

En una aplicación discontinua, tal como en la aplicación de puntos discretos (20) en la Figura 5A, se aplica la mezcla de resina polimérica-grafito expansible a un sustrato formando una capa de material (20) termoreactivo en forma de una multiplicidad de estructuras de pre-expansión discretas que comprenden la mezcla de resina polimérica-grafito expansible. Tras la expansión, los puntos discretos forman una multiplicidad de estructuras expandidas discretas que tienen una integridad estructural, proporcionando de este modo protección suficiente a un material compuesto textil para lograr las propiedades mejoradas deseadas en la presente memoria. Por integridad estructural se entiende que el material termoreactivo tras la expansión soporta la flexión o el plegado sin sustancialmente desintegración o escamación del sustrato, y soporta la compresión tras la medición de espesor cuando se mide de acuerdo con el Ensayo de Cambio de Espesor descrito en la presente memoria.

Se puede aplicar la mezcla de resina polimérica-grafito expansible en otras formas además de puntos, líneas o rejilla. Otros procedimientos de aplicación de la mezcla de resina polimérica-grafito expansible pueden incluir impresión por serigrafía, o revestimiento por pulverización o dispersión o revestimiento con cuchillas, con la condición de que la mezcla de resina polimérica-grafito expansible se pueda aplicar de manera que se logren las

propiedades deseadas tras la exposición al calor o a la llama.

En una realización que comprende la barrera convectiva térmicamente estable, como se ejemplifica en la Figura 2, se puede disponer la capa de material (20) termoreactivo sobre el material (10) textil externo o sobre la barrera (30) convectiva térmicamente estable. En un procedimiento preferido, se aplica la mezcla de resina polimérica-grafito expansible de manera que la mezcla proporcione una buena unión entre la barrera convectiva térmicamente estable y el material textil externo. En realizaciones en las que el material compuesto textil comprende una construcción laminada, se aplica la mezcla de resina polimérica-grafito expansible en forma de un adhesivo, por ejemplo, para unir el lado interno a la capa (10) textil externa y la barrera (30) convectiva térmicamente estable que forma una capa del material termoreactivo entre la capa (10) textil externa y la barrera (30) convectiva térmicamente estable. En otro procedimiento, se aplica la mezcla de resina polimérica-grafito expansible al material compuesto que forma una capa de material termoreactivo que, de manera opcional, puede estar dispuesto al menos parcialmente dentro de los poros superficiales o huecos superficiales de una o ambas capas (10 y 30).

Los procedimientos descritos proporcionan propiedades mejoradas que son particularmente beneficiosas para los materiales compuestos textiles que comprenden un material (10) textil externo que comprende materiales que comprenden materiales que no son inflamables o materiales fundibles e inflamables. Los materiales fundibles son materiales que se pueden fundir cuando se someten a ensayo de acuerdo con el ensayo de Estabilidad Térmica y Fusión. Los materiales se someten a ensayo con el ensayo de Llama Vertical para determinar si son inflamables o no. En determinadas realizaciones, el material textil externo comprende una poliamida tal como nailon 6 o nailon 6,6, y poliéster, polietileno, y sus combinaciones. Los materiales compuestos textiles preferidos están formados por materiales textiles externos que están tejidos o tricotados, y el material textil externo tiene un peso de menos de 339 g/m² (10,0 onzas/yarda²), preferentemente entre 33,9 g/m² (1 onza/yarda²) y 339 g/m² (10 onzas/yarda²). Alternativamente, el peso de material textil externo está entre 33,9 g/m² (1 onza/d²) y 170 g/m² (5,0 onza/yarda²).

Se pueden proporcionar los materiales de barrera convectiva térmicamente estable al material compuesto textil para mejorar más el rendimiento del material compuesto textil tras la exposición al calor o a la llama. Los materiales de barrera convectiva térmicamente estable comprenden materiales tales como una película termoestable, e incluyen materiales tales como poliimida, silicona, PTFE, tal como PTFE denso o PTFE expandido. La barrera convectiva térmicamente estable evita la transferencia de calor convectiva a las capas que se encuentran por detrás de la misma, cuando se produce la exposición a una fuente de calor convectivo. Las barreras convectivas para su uso en las realizaciones descritas en la presente memoria tienen un máximo de permeabilidad al aire de menos de aproximadamente 10 Frazier tras la exposición térmica cuando se someten a ensayo por medio del procedimiento descrito en la presente memoria. Preferentemente, una barrera convectiva tiene una permeabilidad al aire tras la exposición térmica de menos de 5 Frazier. Más preferentemente, una barrera convectiva tiene una permeabilidad al aire tras exposición térmica de menos de 3 Frazier. El "Frazier" es una unidad bien conocida de permeabilidad al aire y tiene la unidad de pie cúbico/pie cuadrado/min. Un Frazier es igual a 30 cm/min.

Los materiales textiles compuestos preparados de acuerdo con los procedimientos descritos en la presente memoria preferentemente tienen un MVTR mayor de 1000 g/m²/24h, o mayor que aproximadamente 3000, o mayor que aproximadamente 5000, o mayor que aproximadamente 7000, o mayor que aproximadamente 9000, o mayor que aproximadamente 10000 o mayor. Los materiales compuestos textiles preferidos tienen un tiempo de ruptura en abierto mayor que aproximadamente 50 segundos, mayor que aproximadamente 60 segundos, o incluso mayor que aproximadamente 120 segundos, cuando se someten a ensayo de acuerdo con los procedimientos para el Ensayo de Llama Horizontal descrito en la presente memoria. Los materiales compuestos textiles preferidos tienen un retardo de llama menor de 20 segundos cuando se someten a ensayo de acuerdo con el Ensayo de Llama Horizontal y los procedimientos de Ensayo de Auto-Extinción descritos en la presente memoria. Otros materiales compuestos textiles más preferidos tiene un retardo de llama de menos de 15 segundos, o menos de 10 segundos, o menos de 5 segundos. Los materiales compuestos textiles preferidos no exhiben sustancialmente comportamiento de goteo del fundido cuando se someten a ensayo de Llama Horizontal. En otra realización, se forma un material compuesto textil de acuerdo con los procedimientos descritos en la presente memoria, que tienen una sensación al tacto de aproximadamente 300, o menos de aproximadamente 250, o menos de aproximadamente 200, y que tienen un retardo de llama de menos de aproximadamente 20 segundos, o menos de aproximadamente 15 segundos o menos de aproximadamente 10 segundos, o un retardo de llama de aproximadamente cero, cuando se mide de acuerdo con los ensayos descritos en la presente memoria para Flexibilidad y Sensación al Tacto, y un Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción.

En una realización de la presente invención, los materiales fundibles, por ejemplo un material (10) textil externo descrito, se pueden combinar con el material (20) termoreactivo que se expande durante la exposición a calor y/o llama que sea suficiente para fundir los materiales fundibles y para formar un material compuesto expansible. En algunas realizaciones, el material fundible se puede extraer de manera suficiente o se puede adsorber sobre al menos una parte del material termoreactivo que se expande. El material compuesto expandido resultante puede comprender zarcillos estrados del material termoreactivo y material fundible. En algunas realizaciones, el material compuesto expansible tiene una estabilidad estructural cuando se somete a ensayo de acuerdo con el Ensayo de Cambio de Espesor. En una realización, el material compuesto textil de la presente invención modifica el espesor tras la exposición al calor. El espesor del material compuesto textil tras la expansión es de al menos 1 mm mayor que el espesor del material compuesto textil antes de la expansión.

En una realización, se describe un material que es apropiado para su uso en prendas de ropa para trabajadores en entornos peligrosos, que es transpirable, impermeable y resistente a las llamas, al tiempo que es ligero, flexible y cómodo de llevar.

5 Sin pretender limitar el ámbito de la presente invención, los siguientes ejemplos ilustran el modo en el que se puede llevar a cabo y usar la misma.

Procedimientos de ensayo

Ensayo de llama horizontal:

10 Generalmente, este ensayo se modeliza tras MIL-C 83429B. Se fija una muestra de material compuesto de ensayo de 75 mm por 250 mm (3 pulgadas por 10 pulgadas) en un elemento de fijación de acero (400 mm de largo por 75 mm de ancho con una ventana central de aproximadamente 350 mm de largo y 50 mm de ancho) usando presillas de unión. Se fijó la muestra de manera que se aseguraran los bordes de los materiales compuestos textiles sin obstruir el área del material compuesto textil presente en la ventana del elemento de fijación de amortiguación de acero. Se colocó horizontalmente la muestra en el elemento de fijación a una altura de aproximadamente 40 mm en una llama de 90 mm (basada en butano a 2 psi (1406 kg/m²) usando un mechero de Meeke). La Figura 7 muestra la 15 orientación de la de la estructura 2 de material compuesto textil, en la que el material 10 textil externo fundible está orientado adyacente a la llama 70 durante el ensayo. Se expone la muestra a la llama y se registra el tiempo hasta que la barrera convectiva se rompe de forma abierta (o se forma un orificio en el anverso del material textil en caso de que no se use la barrera convectiva), bien por fisuración o bien por medio de formación de un orificio, y la luz procedente de la llama resulte evidente cuando se observa a través de la fisuración o la abertura del material. 20 Posteriormente, se retira la muestra de la llama. El tiempo registrado se denomina tiempo de ruptura en abierto de llama horizontal. Se observa la muestra en cuanto al goteo del fundido o las gotas que se desprenden.

Ensayo de auto-extinción

25 Una vez que se ha retirado la muestra de material de la llama en el Ensayo de Llama Horizontal anterior, se observa cualquier retardo de llama del material y se registra el tiempo de retardo de llama. Si la llama exhibe cualquier goteo del fundido o gotas que se desprenden, también se registra. Si no se observa retardo de llama, o si se observa algún retardo de llama tras la retirada pero se extingue en cinco segundos (5) después de la retirada de la llama, se dice que el material es auto-extinguible.

Ensayo de llama vertical

30 Se sometieron a ensayo muestras de material textil de acuerdo con la norma de ensayo ASTM D64133. Se expusieron las muestras a la llama durante 12 segundos. Se calculó la media del tiempo de retardo de llama para 3 muestras. Se consideró que los materiales textiles con un retardo de llama mayor de 2 segundos eran inflamables.

Procedimiento de ensayo de inflamabilidad de prendas de ropa

35 Se evaluaron prendas de ropa de ensayo en cuanto a su resistencia frente a una exposición al fuego instantánea simulada empleando procedimientos similares a ASTM F 1930-00 *Procedimiento de Ensayo Convencional para la Evaluación de Prendas de Ropa Resistentes a las Llamas para la Protección frente a Simulaciones de Fuego Instantáneo Usando un Maniquí Instrumentado*. Antes del ensayo, se llevó a cabo una calibración con un maniquí desnudo con una exposición de cuatro segundos. Tras la calibración, se pusieron una camiseta de algodón (talla 42 normal, peso menor de 7 onzas/yarda² (273 g/m²) y pantalones cortos de algodón (talla M) seguido de una chaqueta formada por laminados descritos a continuación (talla 42 normal). Tras vestir al maniquí, se usó un sistema de 40 ordenador sofisticado para controlar el procedimiento de ensayo, con el fin de incluir la luz de llamas pilotos, exponiendo la prenda de ropa de ensayo al fuego instantáneo, adquisición de datos durante 120 segundos, seguido de accionamiento de los ventiladores de escape para ventilar la cámara. Se usaron los datos adquiridos para calcular el flujo térmico incidente, la lesión por quemaduras predichas para cada sensor durante y después de la exposición, y producir un informe y gráficos para cada ensayo. Se consideró cualquier llama continuada tras la 45 exposición como retardo de llama y también se consideró el goteo del fundido o el desprendimiento de gotas. La Tabla 3 presenta los datos de lesiones por quemaduras predichas junto con el retardo de llama y las observaciones de goteo del fundido. Se calcula la lesión por quemaduras predicha dividiendo el número total de sensores que alcanzan quemaduras de grado 2 y 3 entre el número de sensores en el área cubierta por la prenda de ropa de ensayo. El porcentaje total de quemaduras corporales es la suma de los porcentajes de quemaduras de grado 2 y 3.

Ensayo de fusión y estabilidad térmica

50 Se usó el ensayo para determinar la estabilidad térmica de los materiales textiles. Este ensayo se basa en el ensayo de estabilidad térmica descrito en la sección 8.3 de NFPA 1975, Edición de 2004. El horno de ensayo fue un horno de circulación de aire caliente como se especifica en ISO 17493. El ensayo se llevó a cabo de acuerdo con ASTM D 751, *Procedimiento Convencional para los Materiales Textiles Revestidos*, usando los Procedimientos para 55 Resistencia frente al Bloqueo a Temperaturas Elevadas (Secciones 89 a 93) con las siguientes modificaciones:

- Se usaron placas de vidrio de borosilicato de 100 mm x 100 mm x 3 mm (4 pulgadas x 4 pulgadas x 4 pulgadas)
- Se usó una temperatura de ensayo de 265 °C, +3/-0° C (510 °F, +5/-0° F).

Se dejaron enfriar las muestras un mínimo de 1 hora tras la retirada de las placas de vidrio del horno.

- 5 Se consideró fundible cualquier lado de muestra que mostró adherencia a la placa de vidrio, adherencia a sí misma cuando se plegó, o evidencias de fusión o goteo. Cualquier lado de muestra que no mostró evidencia de lado fundible se consideró térmicamente estable.

Tasa de Transmisión de Vapor de Humedad (MVTR)

- 10 A continuación, se proporciona una descripción del ensayo empleado para medir la tasa de transmisión de vapor de humedad (MVTR). Se ha descubierto que el procedimiento resulta apropiado para películas de ensayo, revestimientos y productos revestidos

- 15 En el procedimiento, se colocan aproximadamente 70 ml de una solución que consiste en 35 partes en peso de acetato de potasio y 15 partes en peso de agua destilada en 133 ml de una copa de polipropileno, que tiene un diámetro interior de 6,5 cm en su boca. Se termoselló una membrana de politetrafluoroetileno expandido (PTFE) que tenía un MVTR mínimo de aproximadamente 85.000 g/m²/24 horas, tal y como se sometió a ensayo según el procedimiento descrito en la patente de EE.UU. 4.862.730 (de Crosby) al borde de la copa para crear una barrera tensa microporosa y estanca que contiene la solución.

- 20 Se montó una membrana de PTFE expandido similar sobre la superficie de un baño de agua. Se controló el conjunto de baño de agua a 23 °C más 0,2 °C, utilizando un espacio a temperatura controlada y un baño de circulación de agua.

- 25 Se permitió el acondicionamiento de la muestra objeto de ensayo a una temperatura de 23 °C y una humedad relativa de un 50 % antes de llevar a cabo el procedimiento de ensayo. Se colocaron las muestras de manera que la membrana polimérica microporosa estuviera en contacto con la membrana de politetrafluoroetileno expandido montada sobre la superficie del baño de agua y se dejó equilibrar durante al menos 15 minutos antes de la introducción del conjunto de copa.

Se pesó el conjunto de copa hasta el valor más próximo a 1/1000 g y se colocó de forma invertida sobre el centro de cada muestra de ensayo.

- 30 Se proporcionó el transporte de agua por medio de la fuerza de accionamiento entre el agua y el baño de agua y la solución saturada de sal, proporcionando un flujo de agua por medio de difusión en esa dirección. Se sometió a ensayo la muestra durante 15 minutos y posteriormente se retiró el conjunto de copa, se pesó de nuevo con 1/1000 g.

Se calculó el MVTR de la muestra a partir del aumento de peso del conjunto de copa y se expresó en gramos de agua por metro cuadrado de área superficial de la muestra por 24 horas.

Peso

- 35 Se llevaron a cabo las mediciones de peso sobre los materiales como se especifica en ASTM D751, sección 10.

Ensayo de Cambio de Espesor

- 40 Se sometieron a ensayo las muestras en cuanto al espesor inicial como en ASTM D751, sección 9 con la excepción de que el diámetro de pie de presión fue de 1" (2,54 cm). Se ajustó el instrumento para aplicar una fuerza de presión de aproximadamente 3,4 psi (2390 kg/m²) a la muestra de ensayo. Tras la exposición al Ensayo de Llama Horizontal durante 60 segundos (o tras la ruptura abierta si ésta tiene lugar antes de 60 segundos), se re-midió la muestra para comprobar el cambio de espesor. Se observaron el espesor y la integridad de la estructura expandida tras el ensayo.

Ensayo de Permeabilidad al Aire de barrera convectiva térmicamente estable

- 45 Preferentemente, una barrera convectiva tiene una permeabilidad al aire tras la exposición normal menor de 5 Frazier. Para determinar la estabilidad térmica de una barrera convectiva, se fijó una muestra de ensayo de material textil cuadrado de 381 mm (15 pulgadas) en un bastidor de metal y posteriormente se suspendió en un horno de circulación forzada de aire a 260 °C (500 °F). Tras una exposición de 5 minutos, se retiró la muestra de ensayo del horno. Tras permitir el enfriamiento de la muestra de ensayo, se sometió a ensayo la permeabilidad al aire de la muestra de ensayo de acuerdo con los procedimientos de ensayo titulados ASTM D 737-75. "Procedimiento de Ensayo Convencional para PERMEABILIDAD AL AIRE DE MATERIALES TEXTILES". Se consideró que las
- 50 muestras de ensayo con menos de 5 Frazier fueron una barrera convectiva térmicamente estable.

Espesor de barrera convectiva

Se midió el espesor de barrera convectiva colocando la membrana entre las dos placas de un calibre de mordaza de espesor FZ 1000/30 (Käfer Messuhrenfabrik GmbH, Villingen-Schwenningen, Alemania). Se usó la media de las tres mediciones.

5 Densidad de barrera convectiva

Se midieron muestras cortadas con troquel para formar secciones rectangulares de 2,54 cm x 15,24 cm, con el fin de determinar su masa (usando una balanza analítica Mettler-Toledo Modelo AG204) y su espesor (usando un calibre de mordaza de Käfer FZ1000/30). Usando estos datos, se calculó la densidad con la fórmula siguiente:

$$\rho = \frac{m}{w * l * t}$$

- 10 en la que, ρ = densidad (g/cm^3); m = masa (g); w = anchura (cm); l = longitud (cm); y t = espesor (cm). Se usó la media de las tres mediciones.

Ensayo de Expansión

- 15 Se usó TMA (análisis termo-mecánico) para medir la expansión de las partículas de grafito expansibles. Se sometió a ensayo la expansión con un instrumento TMA 2940 de TA Instruments. Se usó una cazoleta de cerámica (alúmina) de TGA, que medía aproximadamente 8 mm de diámetro y 12 mm de altura para albergar la muestra. Usando la sonda de microexpansión, con un diámetro de aproximadamente 6 mm, se ajustó la parte inferior de la cazoleta como el cero. Posteriormente, se colocaron escamas de grafito expansible de aproximadamente 0,1-0,3 mm de alto, tal y como se midió por medio de la sonda de TMA. Se cerró el horno y se midió la altura inicial de muestra. Se calentó el horno desde aproximadamente 25 °C hasta 600 °C con una tasa de rampa de 10 °C/min. Se dibujó un diagrama de desplazamiento de la sonda de TMA frente a temperatura; se usó el desplazamiento como medida de expansión.
- 20

Flexibilidad y Medición de Sensación al Tacto

- 25 Las mediciones de sensación al tacto de las muestras compuestas textiles se obtuvieron usando un medidor-o de Thwing-Albert Handle (modelo # 211-5 de Thwing Albert Instrument Company, Philadelphia, PA). Los valores bajos indican una carga baja necesaria para plegar las muestras e indican una muestra más flexible.

EjemplosBarrera 1 Convectiva Térmicamente Estable

- 30 Se construyó una barrera 1 térmicamente estable por medio de tratamiento de la membrana de ePTFE (tamaño medio de poro de 0,3 micrómetros y densidad 0,3 g/cm^3) con un revestimiento formado por un polímero de fluoroacrilato y negro de carbono como se muestra en la Solicitud de Patente de Estados Unidos N°. Publicación 2007/0009679.

Barrera 2 Convectiva Térmicamente Estable

- 35 Se construyó una barrera 2 térmicamente estable por medio de tratamiento de una película de ePTFE que tenía un tamaño medio de poro de 0,3 micrómetros y densidad 0,45 g/cm^3 con una capa continua parcialmente penetrada de 15 gsm de poliuretano curado con humedad y transpirable de acuerdo con las consideraciones de la patente de Estados Unidos N°. 4.194.041. Se puso en contacto una segunda membrana de ePTFE idéntica a la primera con el lado revestido con poliuretano de ePTFE revestida de poliuretano anteriormente mencionado y se combinó en un dispositivo para formar una película de ePTFE de tri-componente. Se curó parcialmente la película y posteriormente se dejó curar completamente sobre un núcleo de cartón a aproximadamente > 50 % de humedad relativa durante 7 días.
- 40

Resina polimérica (PR) 1:

Se preparó una resina de poliuretano de retardador de llama en primer lugar por medio de formación de una resina de acuerdo con los ejemplos de la patente de Estados Unidos N°. 4.532.316, y adición en el reactor de un aditivo basado en fósforo (Antiblaze PR82) en una cantidad de aproximadamente un 20 % en peso.

45 Mezcla 1 de resina polimérica-grafito expansible:

Se preparó una mezcla de resina polimérica y grafito expansible por medio de mezcla de aproximadamente 20 g de un grafito expansible (Calidad 3626 de Asbury Graphite Mills, Inc. que tenía una expansión mayor de 900 μm tras calentamiento a 280 °C) y aproximadamente 80 g de Resina Polimérica (1). Se llevó a cabo la mezcla de escamas

de grafito expansible en la resina polimérica a aproximadamente 100 °C usando un mezclador manual de baja cizalladura durante al menos 1 minuto para garantizar una dispersión uniforme.

Mezcla 2 de resina polimérica-grafito expansible:

5 Se preparó una mezcla de resina polimérica y grafito expansible por medio de mezcla de aproximadamente 5 g de un grafito expansible (Calidad 3626 de Asbury Graphite Mills, Inc) y aproximadamente 95 de PR 1- Se llevó a cabo la mezcla como se ha descrito anteriormente.

Mezcla 3 de resina polimérica-grafito expansible:

10 Una resina polimérica preparada de acuerdo con la patente de Estados Unidos N°. 4.532.316. Se añadieron aproximadamente 20 g de un grafito expansible (Calidad 3626 de Asbury Graphite Mills, Inc) a aproximadamente 80 g de resina polimérica para obtener una mezcla 3 de resina polimérica-grafito expansible. Se llevó a cabo la mezcla como se ha descrito anteriormente.

Mezcla 4 de resina polimérica-grafito expansible:

15 Resina polimérica preparada de acuerdo con la patente de Estados Unidos N°. 4.532.316. Se añadieron aproximadamente 20 g de un grafito expansible (Calidad Nyagraph 351 que tenía una expansión mayor de 900 µm tras calentamiento a 280 °C disponible en Nyacol, Nano Technologies, Inc Ashland, MA) a aproximadamente 80 g de resina polimérica para obtener la mezcla 4 de resina polimérica-grafito expansible. Se llevó a cabo la mezcla como se ha descrito anteriormente.

Mezcla de Resina Polimérica-Polifosfato de Amonio:

20 Se preparó una mezcla por medio de adición de aproximadamente 20 g de polifosfato de amonio (FR CROS C30 disponible en Flame Chk, Inc.) a aproximadamente 80 g de PR 1. Se llevó a cabo la mezcla como se ha descrito anteriormente.

Resina Polimérica-Intumescente de Tres Componentes:

25 Se preparó una mezcla por medio de adición de aproximadamente 20 g de intumescente químico de tres componentes disponible comercialmente (Budite 3076 disponible en FalmeChk, Inc.) a aproximadamente 80 g de PR1. Se llevó a cabo la mezcla como se ha comentado anteriormente.

Mezcla 5 de resina polimérica-grafito expansible:

Se preparó una mezcla por medio de adición de aproximadamente 20 g de grafito expansible (calidad 3538 de Asbury Graphite Mills, Inc., que tenía una expansión menor que 900 µm a 280 °C) sobre aproximadamente 80 g de PR1. Se llevó a cabo la mezcla como se ha descrito anteriormente.

30 Película Impermeable 1:

Se usó una película termoplástica monolítica transpirable impermeable disponible comercialmente comercializada por Omniflex (Greenfield, MA) con el número de pieza 1540.

Ejemplo de Tejido 1:

35 Se preparó un material textil que comprendía un material termoreactivo como se muestra. Se revistió un material (10) textil externo tricotado de nailon 6,6 de 130 gsm de Milliken Corporation, Spantantburg, SC (STYLE 755133) con puntos discretos de la mezcla 1 de resina polimérica-grafito expansible por medio de un rodillo de huecogrado (a aproximadamente 100 °C con una presión de aproximadamente 40 psi (28120 kg/m²)) de una manera tal que se proporcionó un cubrimiento de aproximadamente 32 por ciento sobre la superficie del tejido, con un depósito de aproximadamente 35 gramos por metro cuadrado (gsm). El rodillo de huecogrado presentó un patrón de puntos redondeado con una profundidad de celda de aproximadamente 1200 µm, una apertura de celda de aproximadamente 2500 µm, y un espaciado de aproximadamente 2500 µm.

40 Se permitió el curado del tejido revestido a aproximadamente un 50 % de HR y 23 °C durante 48 horas. Se sometieron a ensayo las muestras del material textil revestido con la mezcla 1 de resina polimérica-grafito como para el ensayo de auto-extinción descrito en la presente memoria y se registró un retardo de llama de menos de 5 segundos.

Ejemplo de Laminado 1:

50 Se preparó un laminado usando un material textil de tafetán de nailon 6,6 de 95 gsm de Milliken (número de pieza 131967) y una barrera 1 convectiva térmicamente estable, sustancialmente como se describe en la Figura 2. Se construyó el laminado por medio de impresión de puntos discretos de la Mezcla 1 de Resina Polimérica-Grafito Expansible sobre la barrera 1 convectiva térmicamente estable y posteriormente por medio de adhesión del material

textil externo tejido de 95 gsm a la barrera convectiva térmicamente estable usando una presión de sujeción de aproximadamente 30 psi (21090 kg/m²). Se imprimieron los puntos discretos del material reactivo (20) por medio de un rodillo de huecogrado como se ha descrito anteriormente.

- 5 El laminado resultante fue un laminado de dos capas de una barrera convectiva térmicamente estable y un material textil externo fundible tejido de nailon unido por medio de puntos de mezcla 1 de resina polimérica-grafito expansible. Se colocó el laminado sobre un tambor de acero bajo tensión y se permitió el curado durante aproximadamente 48 horas a una humedad relativa mayor que aproximadamente un 50 %.

Se sometieron las muestras a ensayo de acuerdo con MVTR, procedimientos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos en la presente memoria y presentados en la Tabla 1.

10 **Ejemplo de Laminado 2:**

Se preparó un laminado de dos capas sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 1, excepto que se usó la barrera 2 convectiva térmicamente estable, descrita anteriormente, en lugar de la barrera 1 convectiva térmicamente estable.

- 15 Se sometieron las muestras a ensayo con los procedimientos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos en la presente memoria y presentados en la Tabla 1.

Ejemplo de Laminado 3

- 20 Se preparó un laminado sustancialmente como se describe en la Figura 4, y se preparó usando un material (10) textil externo tricotado circular de nailon 6,6 de 130 gsm de Milliken Corporation, Spantanzburg, SC (STYLE 755133) y una barrera 1 (30) convectiva térmicamente estable. Se construyó el laminado por medio de impresión de puntos discretos de la mezcla 1 de resina polimérica-grafito expansible sobre la barrera 1 (30) convectiva térmicamente estable y posterior adhesión del material (10) externo tricotado circular de nailon 6,6 de 130 gsm a la barrera 1 (30) convectiva térmicamente estable usando un elemento de sujeción. Se llevó a cabo el procedimiento de laminado por huecogrado como se ha descrito en el ejemplo de laminado 1. El laminado resultante fue un laminado de dos capas de una barrera convectiva térmicamente estable y una capa de material textil de anverso fundible tricotado de nailon unida por medio de puntos de una mezcla de resina polimérica-grafito expansible. Se colocó el laminado sobre un tambor de acero bajo tensión y se permitió el curado durante aproximadamente 48 horas a una humedad relativa mayor que aproximadamente un 50 %.

Se sometieron las muestras a ensayo de acuerdo con los procedimientos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos en la presente memoria y presentados en la Tabla 1.

30 **Ejemplo de Laminado 4:**

- Se proporcionó un laminado preparado sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 3 y se aplicó PR1 en un patrón de puntos discretos (aproximadamente 15 gsm) al lado expuesto de la barrera convectiva térmicamente estable (el lado opuesto al material textil tejido de nailon) como se muestra en la Figura 4. Posteriormente se adhirió un material (50) textil de apoyo tricotado de aramida de 60 gsm (Nº. Pieza KRDZ602 de SSM Industries) al laminado de dos capa por medio de alimentación del laminado de dos capas con los puntos PR1 y el promotor de aramida a través de un elemento de sujeción adicional para formar un laminado de tres capas. Posteriormente, se colocó el laminado de tres capas sobre un tambor de acero bajo tensión y se permitió el curado durante aproximadamente 48 horas a una humedad relativa mayor que aproximadamente un 50 %.

- 40 Se sometieron las muestras a ensayo de acuerdo con los procedimientos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos en la presente memoria y presentados en la Tabla 1. También se sometieron las muestras a ensayo en cuanto a flexibilidad para el ensayo de sensación al tacto y mostraron una buena flexibilidad con un resultado de sensación al tacto de 192.

Ejemplo de Laminado 5:

- 45 Se preparó un laminado de tres capas sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 4, excepto que se usó un tejido tricotado de algodón/modacrílico de 109 gsm (Nº. Pieza 05289 de United Knitting) como material textil de apoyo en lugar de un material textil de apoyo tricotado de aramida.

Se sometieron las muestras a ensayo de acuerdo con los procedimientos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos en la presente memoria en la Tabla 1.

Ejemplo de Laminado 6:

- 50 Se preparó una laminado de tres capas de acuerdo con el Ejemplo 4, exceptuando que se usó un material tejido de Poliéster de 80 gsm (Nº. Pieza US101 de Milliken Corporation) como material textil externo en lugar de un material textil externo tricotado de nailon 6,6 de 130 gsm.

Ejemplo de Laminado 7:

Se preparó un laminado de dos capas sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 2, exceptuando que se usó la Mezcla 2 de resina polimérica-grafito expansible en lugar de la Mezcla 1 de resina polimérica-grafito expansible.

Ejemplo de Laminado 8:

- 5 Se preparó un laminado de dos capas sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 3, exceptuando que la impresión de huecogrado cubrió aproximadamente un 89 % de la barrera 1 convectiva térmicamente estable y se usó la Mezcla 4 de resina polimérica-grafito expansible.

Ejemplo de Laminado 9:

- 10 Se preparó un laminado de tres capas sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 4, exceptuando que se usó una resina polimérica-grafito expansible 3.

Como se muestra en la Tabla 1, los resultados de los Ejemplos de Laminado 1 a 9 muestran que la presente invención puede lograr un tiempo de ruptura en abierto mejorado, sustancialmente sin retardo de llama, sin goteo del fundido al tiempo que proporciona buenas tasas de transmisión de vapor de humedad. Se crearon los ejemplos adicionales descritos a continuación para explorar más el efecto de las estructuras de laminado y los materiales.

15 **Ejemplo 10:**

- Se preparó un laminado usando un material textil externo de tafetán de nailon 6,6 de 95 gsm de Milliken (número de pieza 131967), y barrera 1 convectiva térmicamente estable. Se construyó el laminado por medio de impresión de puntos discretos de PR1 sobre la barrera 2 convectiva térmicamente estable y posterior adhesión del material textil externo de nailon de 95 gsm a la barrera convectiva térmicamente estable usando un elemento de sujeción. El laminado resultante creado fue un laminado de dos capas de barrera (30) convectiva térmicamente estable y el material (10) textil externo fundible tejido de nailon unido por medio de PR1 (40). Se colocó el laminado sobre un tambor de acero bajo tensión y se permitió el curado durante aproximadamente 48 horas a una humedad relativa mayor de aproximadamente un 50 %.

- 25 Se sometieron las muestras a ensayo de acuerdo con los procedimientos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos en la presente memoria y presentados en la Tabla 1.

Ejemplo 11:

Se construyó un laminado de la misma manera que el laminado del Ejemplo 4, exceptuando que se usó una Mezcla de Resina Polimérica-Polifosfato de Amonio en lugar de un material 1 aislante activo cuando se produjo la formación de la parte de laminado de dos capas del laminado de tres capas.

- 30 Se sometieron las muestras a ensayo de acuerdo con los procedimientos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos en la presente memoria y presentados en la Tabla 1.

Ejemplo 12:

- 35 Se construyó un laminado de la misma manera que el laminado del Ejemplo 4, exceptuando que se usó una Mezcla de Resina Polimérica-Intumescente de Tres Componentes en lugar de la Mezcla 1 de Resina Polimérica-Grafito Expansible cuando se produjo la formación del laminado de dos capas.

Se sometieron las muestras a ensayo de acuerdo con los procedimientos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos en la presente memoria y presentados en la Tabla 1. Las muestras también se sometieron a ensayo de flexibilidad y sensación al tacto y el valor obtenido fue de 198.

Ejemplo 13:

- 40 Se construyó un laminado de la misma manera que el laminado del Ejemplo 4, exceptuando que se usó una Mezcla 5 de Resina Polimérica-Grafito Expansible en lugar de la Mezcla 1 de Resina Polimérica-Grafito Expansible para preparar la parte de laminado de dos capas del laminado de tres capas.

- 45 Se sometieron las muestras a ensayo de acuerdo con los procedimientos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos en la presente memoria y presentados en la Tabla 1. Las muestras también se sometieron a ensayo de flexibilidad y sensación al tacto y el valor obtenido fue de 171.

Ejemplo 14:

- 50 Se construyó un laminado de la misma manera que en el Ejemplo 3, exceptuando que se usó una película de poliuretano transpirable e impermeable en lugar de la barrera 1 convectiva térmicamente estable. Se usó una película de poliuretano termoplástica monolítica transpirable disponible comercialmente comercializada por Omniflex (Greenfield, MA) con el número de pieza de 1540.

Se sometieron las muestras a ensayo de acuerdo con los procedimientos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos en la presente memoria y presentados en la Tabla 1.

Ejemplo 15:

- 5 Como se muestra en la Figura 8, se imprimieron puntos discretos de la Mezcla 1 (20) de Resina Polimérica-Grafito Expansible sobre el lado expuesto de la barrera 1 (30") convectiva térmicamente estable del ejemplo 10. Se adhirió una capa adicional de barrera 1 (30") convectiva térmicamente estable al lado de barrera convectiva del laminado de dos capas juntando las capas en un elemento de sujeción. Se llevó a cabo el laminado por huecogrado sustancialmente de la misma manera que se ha descrito en el ejemplo de laminado 1. Se imprimió el lado expuesto resultante de la segunda barrera convectiva 1 (30") con puntos discretos de PR1 (40) y se adhirió al material (50)
- 10 textil de apoyo tricotado de aramida de 60 gsm. El laminado resultante fue un laminado de cuatro capas que se dejó curar durante aproximadamente 48 horas a una humedad relativa mayor que aproximadamente un 50 %.

Se sometieron las muestras a ensayo de acuerdo con los procedimientos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos en la presente memoria y presentados en la Tabla 1.

Ejemplo 16:

- 15 Se preparó un laminado de tres capas sustancialmente de acuerdo con el laminado del Ejemplo 4, excepto que se usó PR1 para preparar la parte de laminado de dos capas del laminado de tres capas, al tiempo que se usó la mezcla 1 de resina polimérica-grafito expansible para convertir el laminado 2L en 3 L.

Tabla 1

Muestra	Depósito onza/yarda ² (g/m ²)	MVTR g/m ² /día	Tiempo de Ruptura en Abierto (s)	Retardo de llama* (s)	Goteo del fundido
Ejemplo de laminado 1	1,2 (41)	> 8000	> 120	0	No
Ejemplo de laminado 10	-(-)	> 10000	6	20*	Si
Ejemplo de laminado 2	1,0(34)	> 7600	> 120	0	No
Ejemplo de laminado 3	-	> 9300	> 120	0	No-
Ejemplo de laminado 11	1,3(44)	> 7500	21	20*	-
Ejemplo de laminado 12	1,3(44)	> 11500	22	20*	-
Ejemplo de laminado 13	0,9(31)	> 9500	31	20*	-
Ejemplo de laminado 14	-	-	3	20*	-
Ejemplo de laminado 15	-	> 7500	27	20*	Si
Ejemplo de laminado 16	-	-	-	20*	-
Ejemplo de laminado 4	1,0(34)	> 8900	> 120	0	No
Ejemplo de laminado 5	1,0(34)	> 10300	> 120	0	No
Ejemplo de laminado 6	-	-	> 60	0	No
Ejemplo de laminado 7	-	-	> 120	0	No

(continuación)

Muestra	Depósito onza/yarda ² (g/m ²)	MVTR g/m ² /día	Tiempo de Ruptura en Abierto (s)	Retardo de llama* (s)	Goteo del fundido
Ejemplo de laminado 8	1,4(47)	> 7800	> 120	0	No
Ejemplo de laminado 9	0,9(31)	> 9400	> 120	0	No
* La muestra continuó la combustión y fue necesario apagarla.					

Ejemplos 17 a 20:

Se prepararon una serie de ejemplos usando un procedimiento alternativo. En primer lugar, se obtuvo un laminado de dos capas que sustancialmente comprendió una película de ePTFE y un material no tejido de poliéster soplado en masa fundida de 20 gramos por metro cuadrado a partir de W. L. Gore and Associates, Inc, número de pieza NASZ100000C.

A continuación, se construyó una serie de laminados de tres capas por medio de laminado del laminado de dos capas (NASX100000C) en un segundo material no tejido usando una red adhesiva fundible (número de pieza PE2900 de Spufab, Ltd., Cuyahoga Falls, OH). La Tabla 2 presenta la composición de cada laminado preparado de acuerdo con el presente ejemplo. Se produjeron todos los laminados de tres capas de la siguiente manera.

Se pesó una cantidad de grafito expansible como se indica en la Tabla 2 y se distribuyó de manera uniforme sobre la superficie de ePTFE del laminado de dos capas. Se colocó una red adhesiva que pesaba aproximadamente 17 gsm sobre la parte superior del grafito expansible que se distribuyó sobre el laminado de dos capas. Se colocó un segundo material no tejido sobre la red adhesiva. Se aplicaron calor y presión para fundir las capas a una temperatura mayor que la temperatura de fusión del adhesivo pero por debajo de la temperatura de expansión del grafito, de aproximadamente 163 ° y 40 psi (28210 kg/m²) durante 15 segundos.

Se sometieron a ensayo los ejemplos en cuanto a tiempo de ruptura en abierto y tiempo de retardo de llama de acuerdo con los procedimientos descritos anteriormente. La comparación del Ejemplo 17 con los Ejemplos 18 y 19 muestra que la adición de grafito expansible tiene un tiempo de ruptura en abierto mejorado; no obstante, el retardo de llama y el goteo del fundido son inferiores a los Ejemplos de Laminado 1 a 9. El efecto del procedimiento de construcción y los materiales se muestra a modo de comparación del Ejemplo 20 con el Ejemplo de Laminado 8. El Ejemplo 20 y el Ejemplo de Laminado 8 tienen sustancialmente el mismo peso de depósito que sustancialmente el mismo grafito expansible. El Ejemplo de Laminado 8 tiene un tiempo de ruptura en abierto más prolongado, un retardo de llama más corto y no presenta goteo del fundido.

Tabla 2

Ejemplo N°.	Grafito Expansible	Depósito de Grafito Expansible (gsm)	Segundo Material No Tejido (anverso)	Tiempo de Ruptura en Abierto (s)	Tiempo de Retardo de Llama (s)	Goteo del fundido
17	Ninguno	0	Nailon	6	20*	Si
18	ES100C10 ¹	4	Nailon	8	20*	Si
19	ES100C10 ¹	8,5	Nailon	8,5	20*	Si
20	Nyagraph 351 ²	8,5	Nailon	14	20*	Si

20* indica que la llama no tuvo que ser apagada

1. Fuente ES100C10 --Graphit Kropfmuhl AG

2. Nyagraph 351 --Nyacol Nano technologies, Inc. Ashland. MA

Se llevaron a cabo Ensayos de Inflamabilidad de Prendas de Ropa según ASTM F1930-00 con un flujo térmico de 2,0 cal/cm²-s (0,0084 kJ/cm²-s). Configuración de conjunto en forma de camiseta de algodón & pantalones cortos, camiseta NyCo y pantalones y la chaqueta de laminado.

Tabla 3

Ejemplo ID	Descripción de la muestra	% de Quemaduras de grado 2	% de Quemaduras de grado 3	Porcentaje Total de Quemaduras Corporales (5)	Retardo de llama sobre el laminado	Goteo del fundido
21	Chaqueta de Laminado de Ejemplo 21	9,7	27	37	> 120 s	Si
22	Chaqueta de Laminado de Ejemplo 4	0	0	0	1 s	No
23	Chaqueta de Laminado de Ejemplo 5	1,4	0	1,4	4 s	No
24	Chaqueta de Laminado de Ejemplo 4 sometida a ensayo sin camisa NyCo y pantalones	14	0	14	5 s	No

Ejemplo 21 a 24:

- 5 Se construyó la chaqueta de Ejemplo 21 usando un laminado de PTFE de tres capas (Número de Pieza EXSH100050AZ disponible en W.L. Gore and Associates, Inc.) y sin material termoreactivo, y presentando el mismo material textil fundible. Se prepararon las Chaquetas de Ejemplo 22, 23 y 24 a partir de los laminados preparados sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 4 y el Ejemplo 5. Se sometió cada una a ensayo con el Procedimiento de Ensayo de Inflamabilidad de Prendas de Ropa (tal y como se encontraba disponible en los laboratorios de ensayo de North Carolina State University denominado ensayo de Pyroman) para comprobar la Inflamabilidad de la Prenda de Ropa, descrito anteriormente de acuerdo con ASTM F1930-00, con un flujo térmico de $2,0 \text{ cal/m}^2\text{-s}$ ($0,0084 \text{ kJ/cm}^2\text{-s}$), durante una exposición de 4 segundos tal y como se indica en la Tabla 3. Se preparó cada chaqueta de ensayo de manera que el material textil de anverso mirara directamente a la exposición a la llama. Debido a que el diseño de la chaqueta puede afectar al rendimiento del Ensayo de Inflamabilidad de Prendas de Ropa, se diseñaron las chaquetas de manera que las cremalleras quedaran cubiertas frente a la exposición a la llama. Los resultados de la chaqueta de laminado Pyroman que se muestran en la Tabla 3 indican que la presente invención puede proporcionar un valor de quemaduras corporales en porcentaje que está 10 puntos porcentuales por debajo del valor correspondiente a sustancialmente la misma chaqueta sin el material termoreactivo. El valor de quemaduras corporales en porcentaje puede ser de 20 puntos porcentuales por debajo del valor correspondiente a sustancialmente la misma chaqueta sin el material termoreactivo. También se puede reducir el retardo de llama en al menos 100 segundos. Se reduce el retardo de llama en al menos 60 segundos. Se reduce el retardo de llama en al menos 30 segundos. Se reduce el retardo de llama en al menos 20 segundos. Se reduce el retardo de llama en al menos 10 segundos

REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende un material compuesto textil resistente a las llamas que comprende
 - a) un material textil externo fundible que comprende un material fundible, presentando dicho material textil externo fundible una superficie interna y una superficie externa;
 - b) un material termoreactivo que comprende una resina polimérica y un grafito expansible que se expande a al menos 900 μm tras calentamiento a 280 °C (medido de acuerdo con el "Ensayo de Expansión" descrito en la presente memoria) aplicándose el material termoreactivo a la superficie interna del material textil fundible; y
 - c) una barrera convectiva térmicamente estable adyacente al material termoreactivo,en el que el artículo tiene un tiempo de ruptura en abierto (medido de acuerdo con el "Ensayo de Llama Horizontal" descrito en la presente memoria) al menos 30 segundos mayor que un artículo sustancialmente similar sin el material termoreactivo entre el material textil externo fundible y la barrera convectiva térmicamente estable, y en el que la superficie externa del material textil externo fundible está cocebida para quede expuesta a la llama.
2. El artículo de la reivindicación 1, en el que el material textil fundible es inflamable, o en el que el material compuesto textil tiene un retardo de llama (medido de acuerdo con el "Ensayo de Auto-Extinción" descrito en la presente memoria) de menos de 10 segundos, o en el que la barrera convectiva térmicamente estable se une al material textil externo fundible por medio de materiales termoreactivos, y el material termoreactivo cubre un área superficial de menos de un 80 %, o en el que la barrera convectiva térmicamente estable comprende politetrafluoroetileno, o en el que la resina polimérica comprende poliuretano, o en el que el material textil fundible comprende nailon o poliéster.
3. El artículo de la reivindicación 1, en el que el material compuesto textil tiene un MVTR mayor que 1000 $\text{g/m}^2/24$ horas.
4. El artículo de la reivindicación 1, que además comprende un material de apoyo textil térmicamente estable dispuesto en posición adyacente a la barrera convectiva térmicamente estable sobre un lado opuesto del material termoreactivo.
5. El artículo de la reivindicación 4, en el que el material de apoyo textil térmicamente estable comprende aramidas, algodones resistentes a la llama, rayón FR, mezclas modacrílicas o sus mezclas o sus combinaciones.
6. El artículo de la reivindicación 1, en forma de prenda de ropa, tienda de campaña, guante o artículo para el calzado.
7. El artículo de la reivindicación 2, en el que el material termoreactivo está entre el material textil externo fundible y la barrera convectiva térmicamente estable y se aplica de forma discontinua en forma de puntos sobre la barrera convectiva térmicamente estable para cubrir menos de un 80 % de una superficie; y en el que el aumento de espesor del material compuesto textil medido de acuerdo con el "Ensayo de Cambio de Espesor" descrito en la presente memoria) es de al menos 1 mm tras el Ensayo de Cambio de Espesor.
8. El artículo de la reivindicación 7, en el que el material termoreactivo y el material textil externo fundible, tras la exposición a calor y la llama, forman un material compuesto expandido que tiene integridad estructural tras la flexión o el plegado.
9. El artículo de la reivindicación 7, en el que la capa discontinua de material termoreactivo tiene menos de un 70 % de cubrimiento superficial.
10. El artículo de la reivindicación 7, formado como una prenda de ropa en la que el material textil externo fundible es la capa de material textil externo de la prenda de ropa orientada hacia fuera del cuerpo del usuario.
11. El artículo de la reivindicación 7, en el que la barrera convectiva térmicamente estable comprende politetrafluoroetileno expandido (ePTFE).

Figura 1

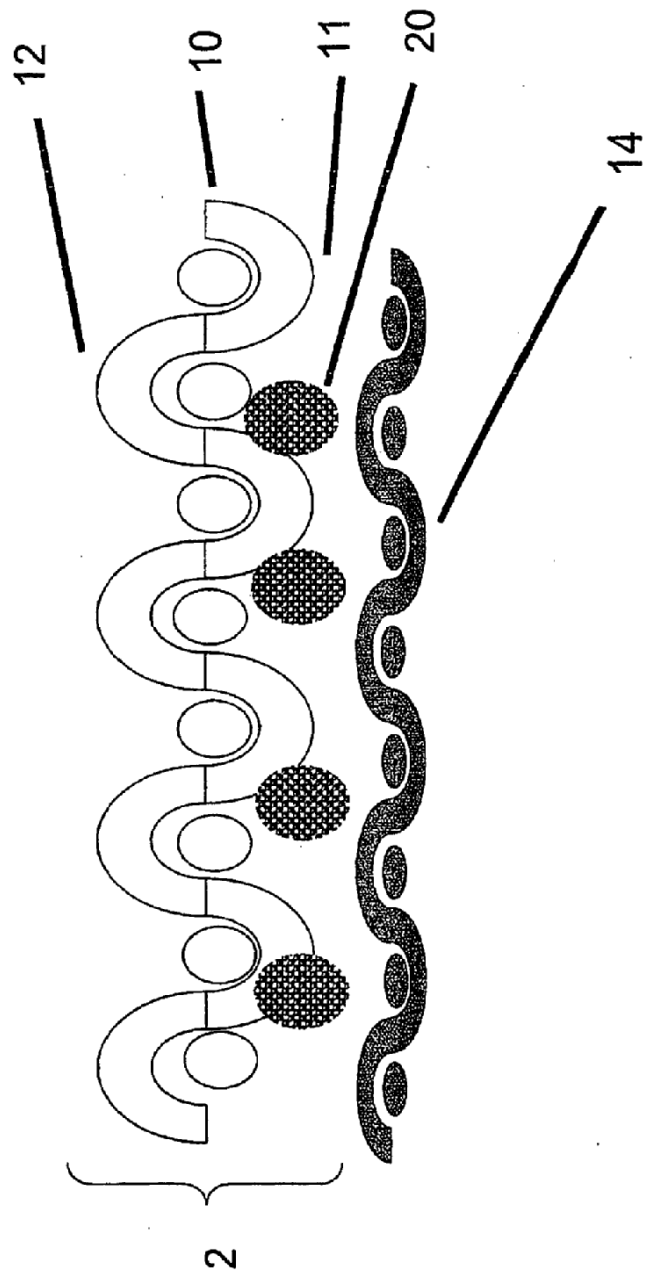


Figura 2

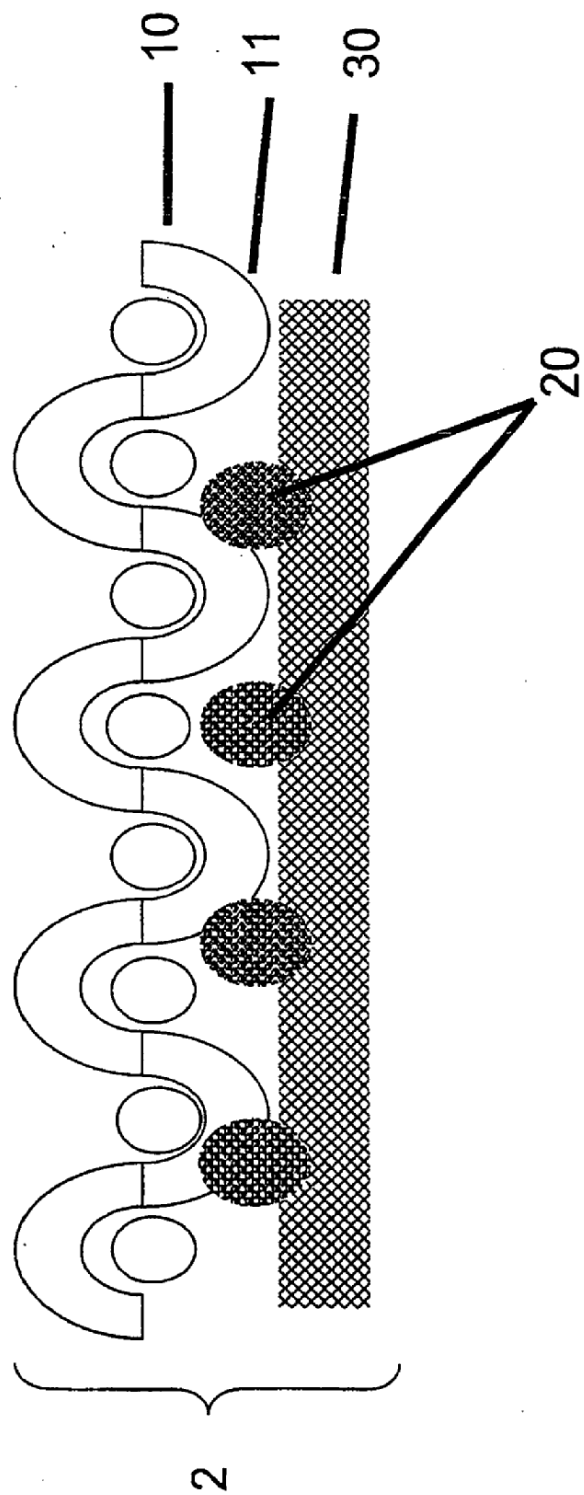


Figura 3

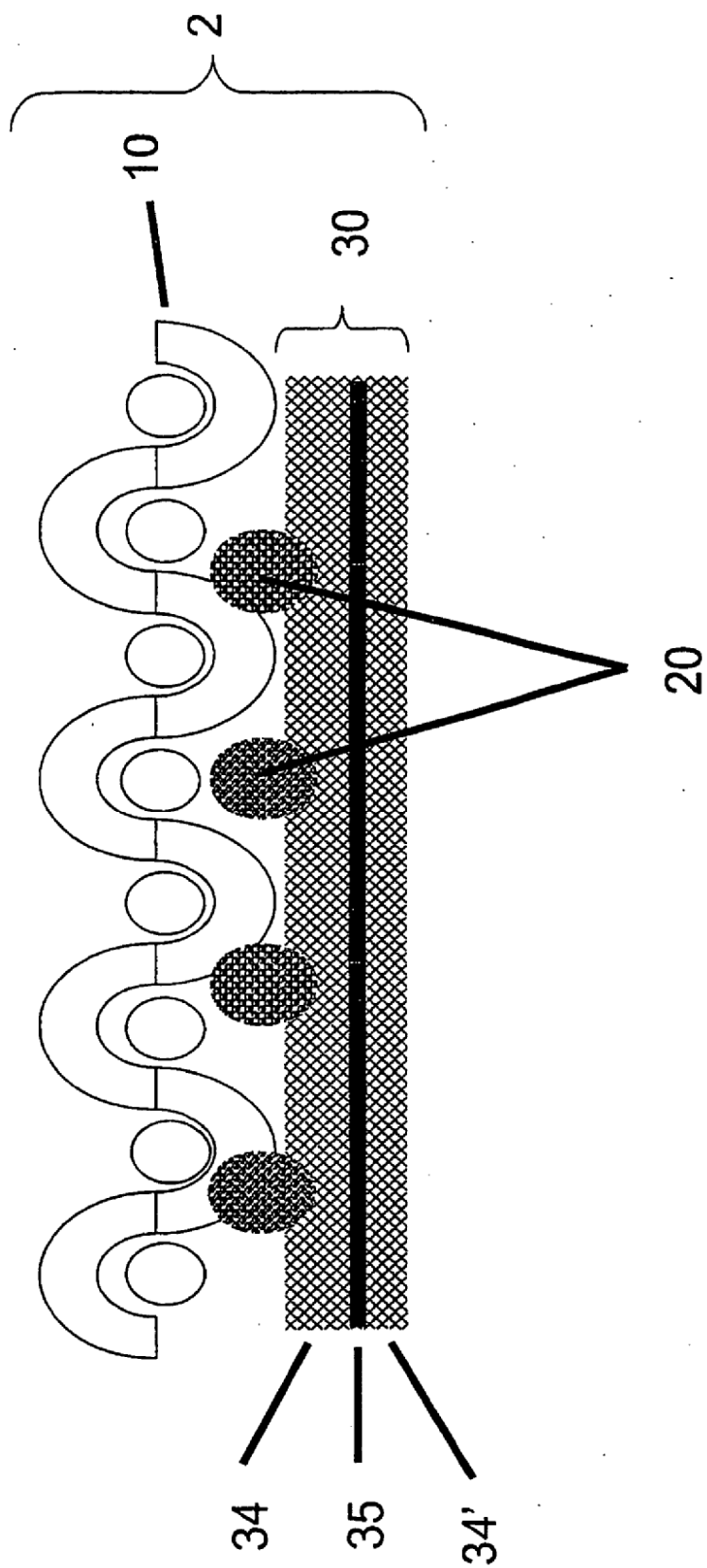


Figura 4

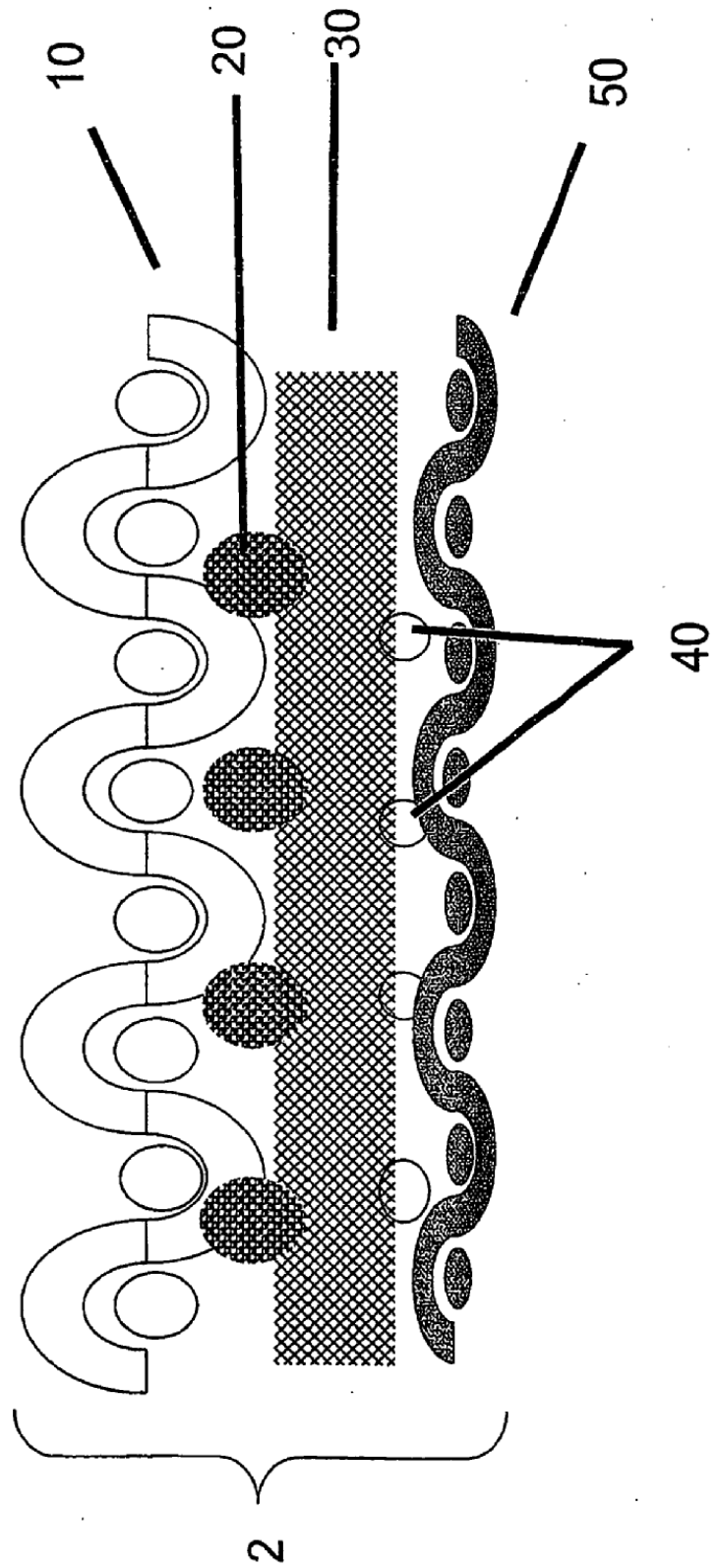


Figura 5

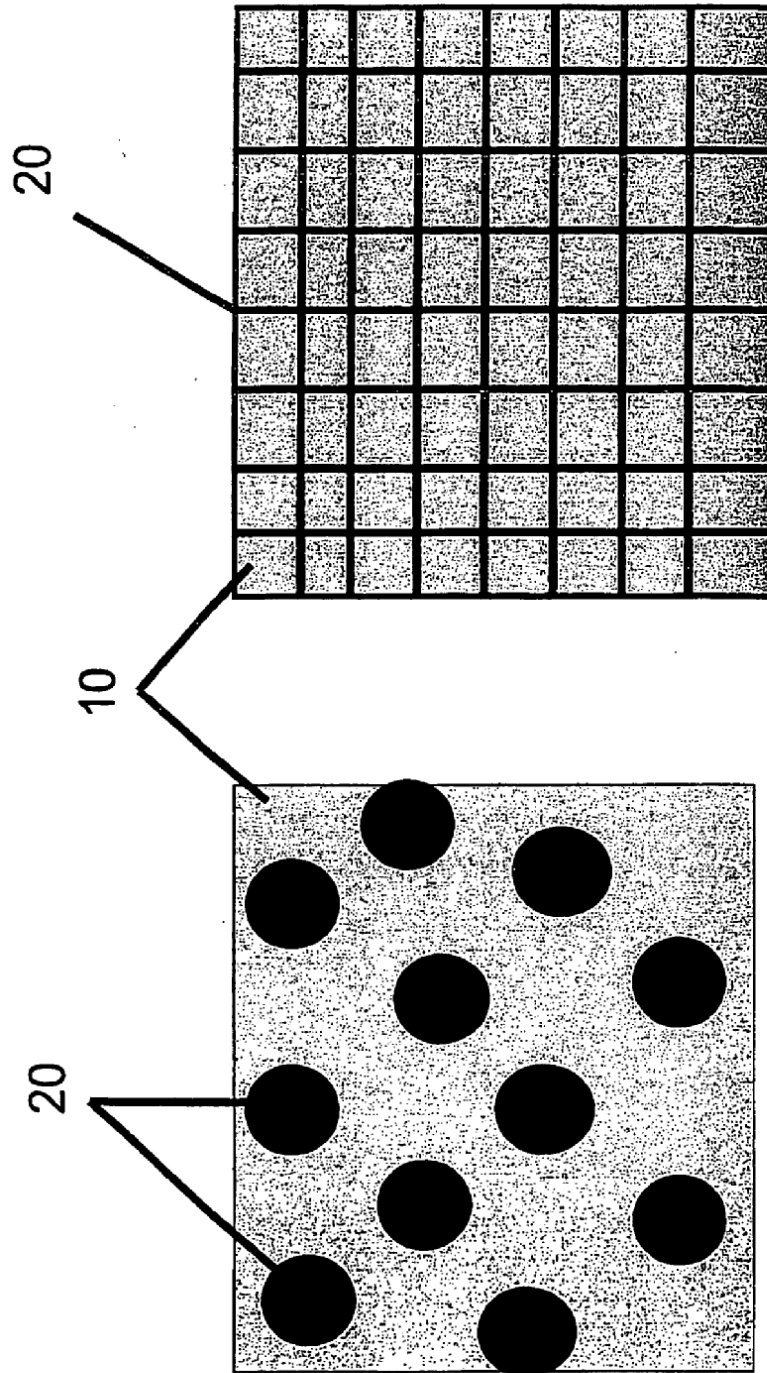


Figura 5A

Figura 5B

Figura 6

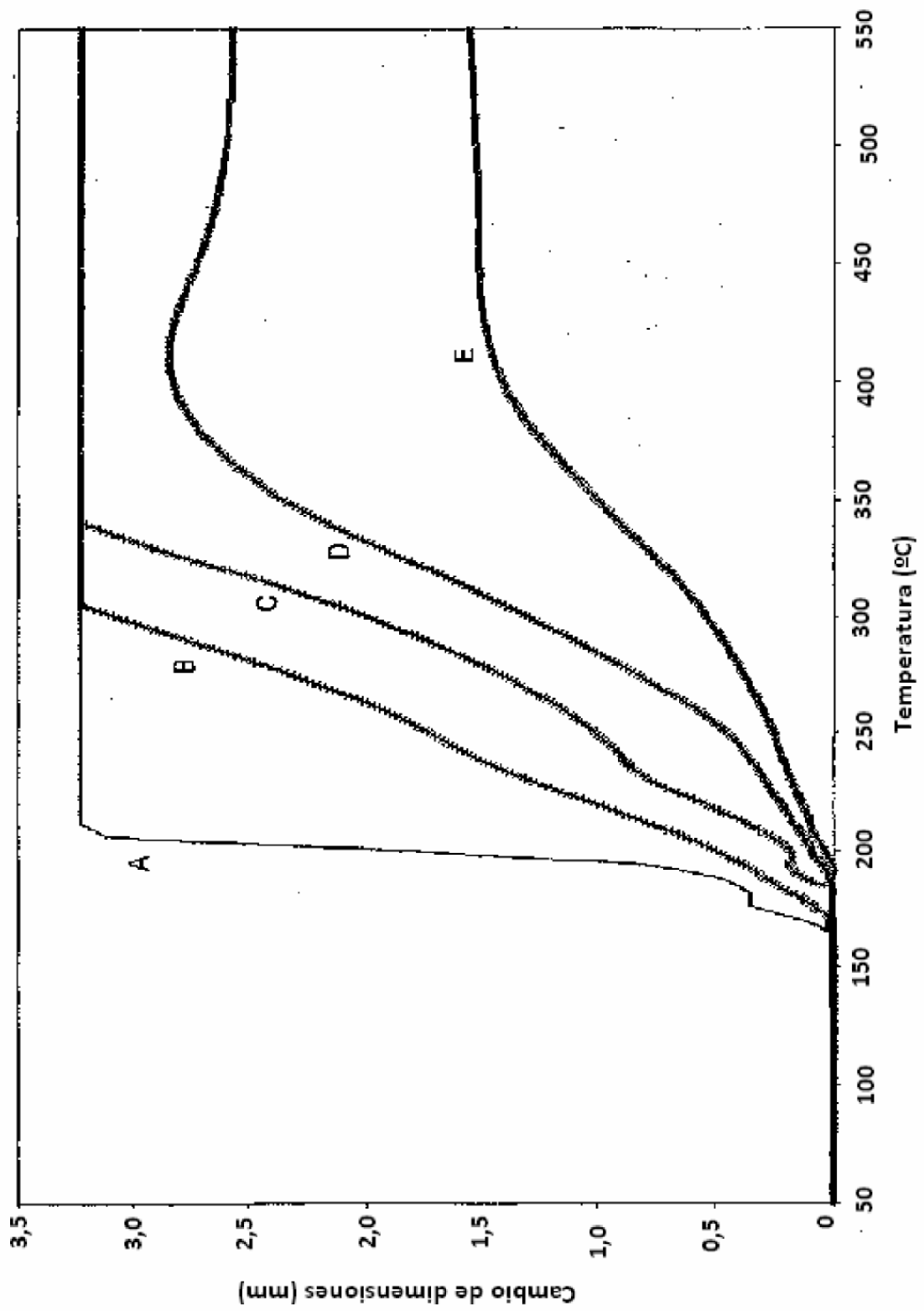


Figura 7

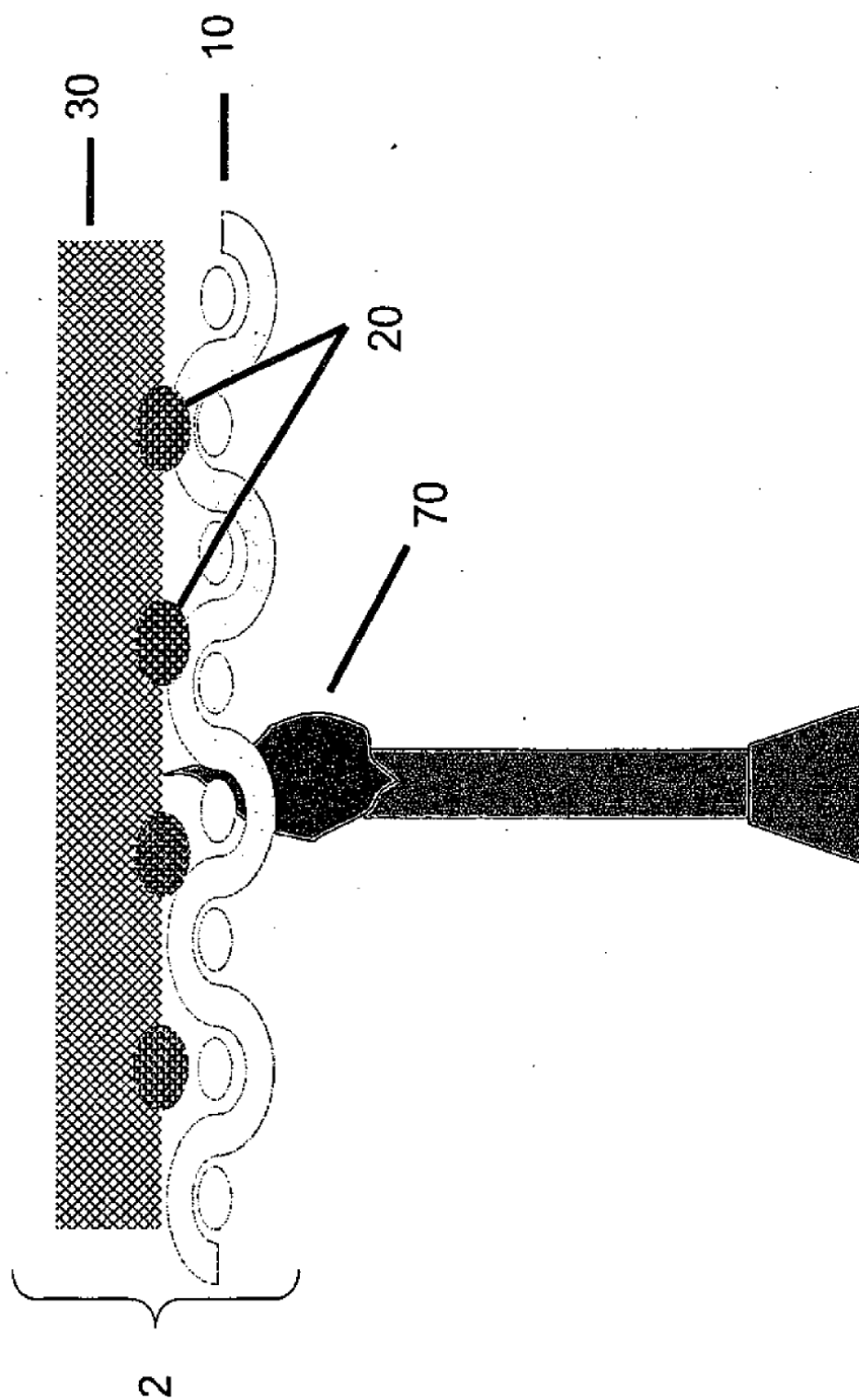


Figura 8

