

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 989**

51 Int. Cl.:

**C09K 21/02** (2006.01)

**C08K 3/22** (2006.01)

**C08K 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.07.2013 PCT/EP2013/064791**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14009526**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2013 E 13736907 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2872594**

54 Título: **Composiciones poliméricas ignífugas y resistentes al fuego basadas en cal de alta superficie específica**

30 Prioridad:

**12.07.2012 BE 201200486**

**05.09.2012 US 201261696967 P**

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

**11.12.2017**

73 Titular/es:

**S.A. LHOIST RECHERCHE ET DEVELOPPEMENT  
(100.0%)**

**Rue Charles Dubois 28  
1342 Ottignies-Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**LORGUILLOUX, MARION;  
LESUEUR, DIDIER;  
PELLETIER, MARC;  
LAOUTID, FOUAD y  
DUBOIS, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 645 989 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

Composiciones poliméricas ignífugas y resistentes al fuego basadas en cal de alta superficie específica

La presente invención se refiere al campo de las cargas minerales para añadir a polímeros para formar composiciones poliméricas ignífugas. Más en particular, la presente invención se refiere a composiciones poliméricas ignífugas que comprenden un polímero y una carga mineral que comprende un compuesto cálcico.

Se conocen del documento US2006/0188428 cargas procedentes de dolomita para añadir a plásticos por su capacidad antimicrobiana de captura de HCl en la incineración de plásticos.

Los aditivos retardantes de llama (*flame retardant* en inglés) o aditivos ignífugos o también piroretardantes se incorporan en matrices poliméricas con el fin de ralentizar o detener la combustión del polímero en el caso de un incendio.

Se conoce, por ejemplo, del documento DE102009034700, el uso de compuestos dolomíticos como retardantes de llama, cuando se añaden a composiciones poliméricas.

Se distinguen, entre otras, dos categorías de efectos de estos aditivos retardantes de llama (llamados cargas en lo sucesivo en el texto) que son los efectos químicos y los efectos físicos.

Entre los efectos químicos se encuentran la aceleración de la rotura de cadenas del polímero por efecto de la temperatura lo que conduce a un polímero fundido que va a gotear y salir de la zona caliente del incendio. Se encuentra también, en el caso de sistemas basados en retardantes de llama fosforados, la formación de una capa de carbonización no cohesiva por reacción entre la carga y el polímero; esta capa a continuación sirve de barrera e impide el desprendimiento de gases combustibles que alimentan el incendio. Hay también cargas que cuando aumenta la temperatura liberan compuestos no inflamables o que atrapan radicales libres presentes en la fase gaseosa. Algunos de estos efectos químicos se obtienen usando cargas halogenadas (bromuros y cloruros) que se están abandonando progresivamente por razones toxicológicas y medioambientales.

Entre los efectos físicos, está la reacción de descomposición endotérmica de la carga que produce el enfriamiento del polímero y la liberación de gases inertes como vapor de agua o dióxido de carbono, que a continuación van a actuar como diluyentes de gases comburentes y combustibles. Finalmente, se encuentra también la formación de una capa protectora de cohesión débil que procede de la degradación de la carga, capa que de nuevo va a impedir la liberación de gases combustibles. En general, estos efectos físicos se obtienen con cargas (*fillers*) minerales.

En general, las composiciones que comprenden por una parte las cargas minerales y por otra parte los polímeros, deben presentar determinadas características para ser aplicables en la práctica. Primero, el efecto retardante de llama debe poder cuantificarse con el fin de evaluar el interés de dichas composiciones. Se usa el método normalizado del cono calorimétrico (ISO 5660-1 o ASTM E 1354) para determinar el desprendimiento de calor (indicado como velocidad de liberación de calor HRR por sus siglas en inglés *Heat Release Rate* y expresado en  $\text{kW/m}^2$ ) de una composición de polímero que contiene opcionalmente cargas minerales, cuando esta se expone a un nivel controlado de calor de radiación. Este método, llamado en lo sucesivo "ensayo de fuego", permite determinar además la inflamabilidad, la pérdida de masa, la producción de humos o también el calor de combustión de una composición. Para un polímero cargado, una cantidad poco elevada de calor se traduce en un buen efecto de retardante de llama de las cargas minerales.

Existen otros métodos para evaluar el efecto retardante de llama, tales como el LOI (índice de oxígeno limitante, según la norma ASTM D 2863), el ensayo llamado "del epirradiador" (NF P92-505) o también métodos que corresponden en general a aplicaciones precisas de polímeros cargados (cables, equipos eléctricos, accesorios eléctricos), entre ellos el ensayo de ignición UL94, las diversas modalidades del ensayo llamado "de hilo incandescente" (IEC 60695-2), el cono calorimétrico adaptado a cables (EN 50399)...

Además, dada la proporción elevada de estas cargas minerales en las composiciones, es importante evaluar el impacto que las cargas minerales tienen en las propiedades mecánicas de las composiciones de polímeros. Por lo tanto, los polímeros cargados deberán presentar características de resistencia mecánica (tracción, impacto) aceptables.

Para muchas matrices poliméricas, las propiedades mecánicas de las composiciones de polímeros hechas ignífugas por adición de cargas, se pueden mejorar por un tratamiento de superficie de dichas cargas previamente a su incorporación en el polímero matriz.

Las cargas minerales usadas con más frecuencia con polímeros para obtener un efecto retardante de llama son principalmente el trihidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , llamado también ATH y el dihidróxido de magnesio  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  llamado también MDH.

El documento US2005/188428 describe, por ejemplo, el uso de trihidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio y dihidróxido de calcio como aditivo retardante de llama. Este documento se centra en el tamaño de las partículas

mencionando su superficie específica Blaine (§29) para facilitar la incorporación y el consumo de carga mineral en el polímero. Además, estipula que la adición de partículas finas podría mejorar el efecto retardante de llama.

5 Aunque estos dos hidróxidos (de aluminio y de magnesio) tengan un efecto retardante de llama eficaz por sus propiedades particulares que conducen a los efectos físicos citados antes, no tienen, sin embargo, ningún efecto sobre la cohesión del residuo de combustión. Después de su combustión, las composiciones de polímero cargadas con ATH o MDH se presentan en forma de una ceniza negra/gris (compuesta de óxido de magnesio o de aluminio y de restos de polímero carbonizado), no cohesiva, que se convierten en polvo sin la menor tensión mecánica.

10 El dihidróxido de calcio,  $\text{Ca(OH)}_2$ , obtenido con frecuencia por hidratación (extinción) de una cal viva, se descompone de forma endotérmica (consumo de 900 kJ/kg) alrededor de 400°C, liberando agua y dando lugar a la formación de un óxido, CaO. Por este hecho, el  $\text{Ca(OH)}_2$  aparece como un hidróxido mineral que presenta todas las propiedades necesarias para poder usarse como carga retardante de llama. Sin embargo, la temperatura de descomposición del  $\text{Ca(OH)}_2$  es elevada en comparación con la del ATH o MDH, y por lo tanto, el  $\text{Ca(OH)}_2$  no es eficaz como retardante de llama más que a temperatura relativamente alta, y el riesgo es que a esta temperatura el polímero ya se haya degradado totalmente. Por otra parte, debido a su fuerte basicidad (pH superior a 12), el  $\text{Ca(OH)}_2$  puede usarse como carga solamente en polímeros de matrices cuyas propiedades no se degradan por el contacto con partículas a pH elevado.

15 Debido a esto el  $\text{Ca(OH)}_2$  es menos habitual que el ATH y el MDH.

20 La caracterización de los residuos de combustión obtenidos después de calcinación de las composiciones poliméricas cargadas, llamados en algunos casos residuos carbonosos, permitirá evaluar la utilidad de determinadas cargas en las composiciones poliméricas en vista de determinadas aplicaciones.

25 En los últimos años se ha estudiado mucho el estado del residuo de combustión de composiciones poliméricas. De hecho es ventajoso tener composiciones poliméricas que, además de ser retardantes de llama, conserven su forma durante el incendio. En particular, en el caso de piezas plásticas usadas en los campos eléctricos o electrónicos (equipo eléctrico o electrónico, cables eléctricos y/o de comunicación...) y sobre todo en el campo de las cubiertas poliméricas de cables eléctricos, donde es preferible que, durante el desarrollo de un incendio, la cubierta del cable permanezca alrededor del cable conductor con el fin de seguir asegurando el funcionamiento y con el fin de evitar cortocircuitos.

30 Actualmente no existe una definición estándar de la cohesión de los residuos de combustión procedentes de composiciones poliméricas. En el marco de la invención, se entiende por "residuo cohesivo" un residuo de combustión que no es una ceniza, ni un polvo, sino un sólido cohesivo que presenta una cierta unidad (por oposición a un sólido dividido). Este residuo tiene en general la misma "forma" y ocupa el mismo sitio que la composición polimérica inicial del que procede. En particular, este residuo puede ser poroso y por ello similar a un residuo intumesciente. Cuando se obtiene dicho residuo, se habla de efecto de resistencia al fuego, llamado a veces efecto de ceramización. Este residuo cohesivo es un residuo que, después de combustión según el método normalizado del cono calorimétrico (ISO 5660-1 o ASTM E 1354), está atravesado solo por un número muy limitado de fisuras, inferior o igual a 3, preferiblemente inferior o igual a 2, incluso a 1, y de forma particularmente preferida, ninguna.

35 De forma ventajosa, este residuo puede tener, además de cohesión, una determinada resistencia mecánica por compresión, llamada de forma más sencilla en lo sucesivo "resistencia mecánica".

40 En este momento, parece que la combinación de un efecto retardante de llama y un efecto de resistencia al fuego que conduce a la formación de un residuo cohesivo, aunque es muy buscada y apreciada, no se obtiene más que en presencia de formulaciones complejas que contiene ATH o MDH como carga retardante de llama, asociada con nanopartículas (arcillas, nanotubos de carbono, sílice...), borato de cinc... como agente de resistencia al fuego o de ceramización. Estos agentes de ceramización son caros, difíciles de incorporar al polímero y muchos de ellos presentan un perfil ecotóxico desfavorable que limita el uso y hace necesario buscar sustitutos.

45 En la técnica anterior ya se han descrito cargas minerales cálcicas. Por ejemplo, el documento de Ashley et al. publicado en "Plastic, Rubber and Composites Processing and Application", vol 15, n°1, 1991, describe un estudio comparativo de diversas cargas minerales en un acetato de etileno vinílico (EVA) que en general es el polímero de referencia. Este documento describe que el hidróxido de calcio es potencialmente interesante por su descomposición endotérmica, pero que sin embargo presenta un efecto limitado sobre el índice de oxígeno (LOI) de EVA. En cambio, se forma una ceniza dura ("strong ash" en el texto en inglés) cuando se usa  $\text{Ca(OH)}_2$ . Esta ceniza se ha analizado y está compuesta mayoritariamente de carbonato de calcio  $\text{CaCO}_3$ . La ceniza dura obtenida después de la combustión se supone que es entonces el resultado de la reacción entre el hidróxido de calcio y el  $\text{CO}_2$  producido durante al combustión.

50 Estos resultados, es decir, un efecto retardante de llama limitado (en el LOI y en el tiempo de ignición) y la formación de una ceniza dura compuesta mayoritariamente de  $\text{CaCO}_3$  se han confirmado en otras matrices poliméricas. No obstante, siendo la reacción de carbonización del  $\text{Ca(OH)}_2$  en  $\text{CaCO}_3$  exotérmica, los autores concluyen que no es pertinente usar  $\text{Ca(OH)}_2$  como retardante de llama.

El documento de Focke et al. publicado en *Journal of Chemical Engineering*, vol 9, n°2, 1997, evalúa, por su parte, diferentes cargas minerales como retardantes de llama. Se comparan varios compuestos, en particular un hidróxido de aluminio, ácido bórico, un hidróxido de calcio, un sulfato de calcio, la colemanita (borato de calcio), un hidróxido de magnesio, un borato de cinc y un compuesto llamado UltraCarb que es una mezcla de huntita (de fórmula  $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ ) y de hidromagnesita (de fórmula  $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) finamente dividida.

Se han estudiado tres parámetros para cada una de estas cargas: el enfriamiento del sustrato (efecto endotérmico de la descomposición de la carga), la dilución de los gases de combustión mediante gases inertes (liberación de agua y/o de  $\text{CO}_2$  por la carga) y la formación de una capa de carbonización ("char" en inglés, "ash-char barrier layer" en particular en este documento).

Algunas cargas que son muy eficaces para el enfriamiento y la dilución de los gases resultan, en cambio, desfavorables para la formación de la capa de carbonización. En efecto, los óxidos formados durante la descomposición de hidróxidos catalizan la oxidación de la capa de carbonización, conduciendo a una carbonización menor para los polímeros cargados que para los polímeros no cargados, y limitando así el efecto de barrera que sin embargo mejora el carácter retardante de llama de las composiciones.

Entre los hidróxidos que dan lugar a este fenómeno, el hidróxido de Ca es el que conduce a la mejor carbonización, no porque la oxidación sea menor, sino por el hecho de la formación de  $\text{CaCO}_3$  por reacción del CaO formado durante la descomposición con el  $\text{CO}_2$  formado durante la combustión del polímero. En la lista de cargas ensayadas, solamente el ácido bórico no cataliza la oxidación de la capa de carbonización y conduce a la formación de una carbonización cohesiva y de un residuo vidrioso. Todas las demás cargas conducen a la formación de residuos pulverulentos.

Puesto que el  $\text{CaCO}_3$  se considera un catalizador de la degradación exotérmica de poliolefinas, la carbonatación del CaO cuando se usa  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como carga, se puede considerar como que es una reacción que favorece la combustión. Los autores concluyen que, por lo tanto, el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  no se puede usar como retardante de llama.

Estos dos documentos describen la formación de  $\text{CaCO}_3$  en el transcurso de la combustión de composiciones poliméricas cargadas con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Debido a esta carbonatación, desaconsejan el uso de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como retardante de llama, por una parte porque esta reacción de carbonatación es exotérmica y por otra parte porque el  $\text{CaCO}_3$  se considera un catalizador de la reacción de degradación de poliolefinas. En los dos casos, los residuos de combustión obtenidos en presencia de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  no son cohesivos sino pulverulentos, siendo incluso la definición de una ceniza "un polvo que resulta de la combustión de algunas materias". Además no se hace referencia nunca en estos documentos a la porosidad de las cargas usadas, en particular a la superficie específica o al volumen poroso de los hidróxidos de calcio.

La presente invención tiene por lo tanto por objeto proponer cargas minerales que comprende al menos un compuesto cálcico, con el fin de beneficiarse de sus ventajas, en concreto en términos de endotermicidad (efecto retardante de llama) mientras que posibilita características mecánicas aceptables para la composición polimérica que contiene la carga mineral y posibilita la formación de un residuo de combustión cohesivo (efecto de resistencia al fuego), sin necesitar los recursos de los agentes ceramizantes caros y difíciles de incorporar.

Para este fin, la composición polimérica ignífuga según la presente invención, se caracteriza porque el compuesto cálcico es un aditivo de resistencia al fuego en forma de hidróxido de calcio de fórmula general  $x\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{I}$ , donde x, y y z son proporciones en masa, con y comprendido entre 0,4 y 58,0%, la suma de x, y y z vale 100% y la suma de x e y es superior o igual a 88%, I representa las impurezas y presenta una superficie específica calculada según el método BET superior a  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ , preferiblemente superior a  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente, superior a  $35 \text{ m}^2/\text{g}$  y ventajosamente superior a  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ . La superficie específica es en particular inferior a  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ , especialmente inferior a  $55 \text{ m}^2/\text{g}$ .

En efecto, según la presente invención, parece que la superficie específica elevada del hidróxido de calcio permitía la formación de residuo de combustión particularmente cohesivo y opcionalmente intumesciente. En efecto, en el transcurso de la descomposición de la matriz polimérica, se liberan grandes concentraciones de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera de la zona de combustión. Este  $\text{CO}_2$  es captado rápidamente por el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  presente inicialmente en la carga de la composición según la invención, ya que el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  presenta una superficie específica importante y por lo tanto una capacidad de absorción de gases elevada, para formar carbonato de calcio de fórmula  $\text{CaCO}_3$ . Este  $\text{CaCO}_3$  es un sólido cohesivo que no colapsa en forma de cenizas como es el caso del residuo obtenido al final de la combustión para las composiciones basadas en ATH o MDH. Para una misma matriz polimérica, la resistencia del sólido cohesivo basado en  $\text{CaCO}_3$  es tanto más elevada cuanto más importante es la superficie específica del hidróxido de Ca usado como carga en la composición polimérica.

Este residuo de combustión cohesivo y opcionalmente intumesciente basado en carbonato de calcio, al contrario que los residuos de combustión no cohesivos obtenidos con el ATH o MDH, es particularmente eficaz en algunas aplicaciones, como por ejemplo, las de cables eléctricos envueltos donde el residuo cohesivo protegerá los cables eléctricos de los daños del fuego y de los cortocircuitos, permitiendo que la envoltura del cable siga teniendo su función protectora incluso a altas temperaturas.

La superficie específica elevada de la carga cálcica favorece su reacción de carbonización en el transcurso de la combustión de composiciones según la invención, y permite en efecto una captura muy importante de los gases de combustión, que son capturados en la carga mineral y producen la cohesión y el efecto intumesciente del residuo de combustión. Esta captura de gases de combustión tiene un efecto doble. Por una parte, conduce a la formación de un residuo todavía más cohesivo opcionalmente intumesciente como se ha descrito previamente. Por otra parte, la captura del CO<sub>2</sub> durante la combustión desplaza el equilibrio de combustión hacia la formación de CO<sub>2</sub> en detrimento del CaO, disminuyendo la toxicidad de los humos. Esto constituye un efecto adicional positivo asociado a la presencia del Ca(OH)<sub>2</sub> de alta superficie específica, en la composición polimérica ignífuga según la invención.

El hidróxido de calcio usado en el sentido de la presente invención es en particular cal hidratada llamada también cal apagada. Este compuesto cálcico es un compuesto generalmente pulverulento que forma un conjunto de partículas sólidas, constituidas principalmente por hidróxido de calcio Ca(OH)<sub>2</sub>.

Esta cal apagada evidentemente puede contener impurezas, es decir, fases derivadas de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O y/o SO<sub>3</sub> en un nivel de algunas decenas de gramos por kilogramo. No obstante, la suma de estas impurezas, expresadas en forma de los óxidos previamente citados, no supera 5%, preferiblemente 3%, preferiblemente 2% o incluso 1% del peso de la carga mineral según la invención. En particular, la cal apagada contiene ventajosamente menos de 1,0% en masa de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preferiblemente menos de 0,5% y preferiblemente menos de 0,3%, de manera que no se modifique significativamente el color de la composición polimérica ignífuga.

Esta cal apagada puede contener también óxido de calcio que no habría sido hidratado durante la preparación de la cal apagada según la invención, así como también puede contener carbonato de calcio CaCO<sub>3</sub>. Este carbonato de calcio puede proceder bien de la piedra caliza inicial de la que se ha obtenido la cal apagada según la invención (no quemada), o bien de una reacción de carbonatación parcial de la cal apagada en contacto con el aire durante su procedimiento de preparación y especialmente durante su secado. El contenido en óxido de calcio de la cal apagada según la invención en general es inferior a 3% en masa, preferiblemente inferior a 2% y de forma ventajosa inferior a 1%. La de carbonato de calcio es inferior a 15% en masa, preferiblemente inferior a 10% y de manera ventajosa inferior a 6%, de manera particularmente ventajosa inferior a 4%. La cal apagada puede contener agua libre, es decir, no asociada químicamente al compuesto, hasta aproximadamente 50 g/kg.

De forma general, el tamaño de las partículas de esta cal apagada en forma pulverulenta es integralmente inferior a 1 mm y a menudo inferior a 250 μm. En particular, cuando el tamaño de las partículas se mide por granulometría láser (después de dispersión del producto en metanol sin etapa de desaglomeración por ultrasonidos), el d<sub>90</sub>, que corresponde al diámetro (en μm) para el cual 90% en volumen de las partículas de la materia pulverulenta son más pequeñas, es preferiblemente inferior a 80 μm, ventajosamente inferior a 60 μm. De igual modo, el d<sub>97</sub>, que corresponde al diámetro (en μm) para el cual 97% en volumen de las partículas de la materia pulverulenta son más pequeñas, es preferiblemente inferior a 200 μm, ventajosamente inferior a 100 μm. Cuanto más pequeñas son las partículas, mejor se dispersarán en la matriz polimérica.

Una cal apagada de superficie específica elevada se puede obtener siguiendo la enseñanza del documento US 5492685 que describe la obtención de cales apagadas de superficie específica muy alta >35 m<sup>2</sup>/g y que pueden ir más allá de 75 m<sup>2</sup>/g, que se obtienen por hidratación en presencia de alcohol. De forma similar, la cal apagada se puede obtener también siguiendo la enseñanza del documento US 5173279, por extinción de cal viva en presencia de un glicol o de una amina. Esto permite obtener cales apagadas de superficie específica elevada (superior a 25 m<sup>2</sup>/g).

En particular, la cal apagada según la invención, además de la superficie específica elevada descrita previamente, tiene un volumen de poros elevado. Por "volumen de poros" se entiende el volumen de los poros cuyo tamaño está comprendido entre 17 y 1000 Å (1,7 y 100 nm), medido por porosimetría manométrica de adsorción de nitrógeno y calculado según el método BJH. En particular, el volumen de poros de la cal apagada según la invención está comprendido entre 0,10 y 0,30 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente superior a 0,15 cm<sup>3</sup>/g, de forma particularmente ventajosa superior a 0,20 cm<sup>3</sup>/g. El volumen de poros es en particular inferior a 0,25 cm<sup>3</sup>/g.

El hidróxido de calcio, preferiblemente en forma de cal hidratada, de superficie específica elevada se obtiene, por ejemplo, según la enseñanza de la solicitud de patente internacional WO97/14650 por extinción en presencia de una gran cantidad de agua y por secado posterior con corte granulométrico o trituración.

Ventajosamente, dicha carga mineral de la composición polimérica ignífuga comprende además al menos un compuesto de magnesio, en forma de hidróxido de magnesio, como aditivo retardante de llama.

De esta forma, el efecto retardante de llama de la carga mejora con respecto al uso de cargas minerales que comprenden solamente un compuesto cálcico tal como se describe en la invención. En efecto, la descomposición endotérmica del Mg(OH)<sub>2</sub> interviene en un intervalo de temperaturas más bajo que la descomposición del Ca(OH)<sub>2</sub>, cuyo intervalo de temperaturas corresponde al intervalo de temperaturas en el que la mayoría de los polímeros se degradan. En cambio el efecto de resistencia al fuego disminuye más o menos según la proporción de Mg(OH)<sub>2</sub> en la carga, puesto que la cohesión del residuo de combustión está asociada al compuesto cálcico, a su proporción en la composición y a sus propiedades.

En una forma de realización particular, el compuesto de calcio y el compuesto de magnesio de dicha carga mineral de la composición polimérica ignífuga son dos compuestos separados en mezcla.

De forma ventajosa, el compuesto cálcico que está en forma de una cal apagada de alta superficie específica y el compuesto de magnesio de dicha carga mineral de la composición polimérica ignífuga están íntimamente ligados y proceden de una extinción de cal viva con una suspensión de hidróxido de magnesio.

En dicho caso, el hidróxido de magnesio que procede de la suspensión de extinción es incorporado en la fase sólida de partículas de hidróxido de calcio.

Dicha carga mineral en la que el compuesto de calcio está íntimamente ligado al compuesto de magnesio permite una homogeneidad de las propiedades de resistencia al fuego y de retardo de llama de la composición polimérica ignífuga según la presente invención.

Además, si todavía hay presente MgO después de la extinción de la cal viva mediante una suspensión de hidróxido de magnesio, estará presente en una proporción menor de 2%, dado que entonces se trata de una fase de impurezas.

Dicha carga mineral que comprende un compuesto de calcio y un compuesto de magnesio íntimamente ligados tiene de fórmula general  $x\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{I}$ , donde x, y y z son proporciones en masa con  $y = 0,4$  a 58,0%, la suma de x, y y z vale 100% y la suma de x e y es superior o igual a 88%, preferiblemente a 90%, más particularmente a 92%, ventajosamente a 95%, en particular a 97% y de forma extremadamente preferible superior a 98%. I representa las impurezas que pueden estar presentes en la carga mineral según la presente invención tales como fases derivadas de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y/o  $\text{SO}_3$  que proceden esencialmente de la cal apagada en un nivel de algunas decenas de gramos por kilogramo, o también óxido de calcio que no se habría hidratado durante la preparación de la cal apagada, carbonato de calcio procedente de la piedra caliza inicial de la cual se obtiene la cal apagada (no quemada), sea de una reacción de carbonatación parcial de la cal apagada por contacto con el aire o también de agua libre.

De forma general, las impurezas están presentes con un contenido inferior o igual a 12%, más particularmente a 10%, preferiblemente inferior o igual a 8%, ventajosamente inferior o igual a 5%, en particular inferior o igual a 3% y de forma particularmente ventajosa en un nivel de menos de 2% en peso, con respecto al peso total de la composición. La carga mineral que comprende un compuesto de calcio y un compuesto de magnesio, preferiblemente íntimamente ligados, puede contener agua libre, es decir, agua no ligada químicamente al compuesto, hasta aproximadamente 50 g/kg.

La carga mineral según la invención, que comprende un compuesto de calcio y un compuesto de magnesio, preferiblemente íntimamente ligados, presenta una superficie específica y un volumen de poros elevados. Su superficie específica es superior a 20 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente superior a 25 m<sup>2</sup>/g, en particular superior a 30 m<sup>2</sup>/g e inferior a 50 m<sup>2</sup>/g, en particular inferior a 45 m<sup>2</sup>/g, especialmente inferior a 40 m<sup>2</sup>/g, incluso inferior a 35 m<sup>2</sup>/g. Su volumen de poros es superior a 0,10 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente superior a 0,11 cm<sup>3</sup>/g, ventajosamente superior a 0,13 cm<sup>3</sup>/g e inferior a 0,25 cm<sup>3</sup>/g, en particular inferior a 0,20 cm<sup>3</sup>/g, especialmente inferior a 0,18 cm<sup>3</sup>/g, incluso inferior a 0,16 cm<sup>3</sup>/g.

La extinción de una cal viva con una suspensión de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  se lleva a cabo según un procedimiento inspirado en el procedimiento descrito en el documento WO97/14650 (extinción en presencia de una gran cantidad de agua y secado posterior con corte granulométrico o trituración opcional), pero en el que el agua de hidratación se sustituye por una suspensión de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Durante la síntesis, el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  no sufre ninguna modificación. Debido al exceso de agua de hidratación usado, la parte cálcica del producto obtenido al final de la síntesis se presenta en forma de un  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , de superficie específica y de volumen de poros elevados. El producto así sintetizado es, por lo tanto, una mezcla íntima entre un  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  de propiedades estándar y un  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de superficie específica y de volumen de poros elevados. Por consiguiente, el producto mixto tiene una superficie específica y un volumen de poros igualmente elevados, que dependen de las proporciones en masa del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en la mezcla y de sus respectivas superficies específicas y de volúmenes de poros.

Después de la preparación de la carga mineral por extinción de cal viva con una suspensión de hidróxido de magnesio, esta carga que comprende un compuesto de calcio y un compuesto de magnesio íntimamente ligados, se puede secar y/o desaglomerar y/o triturar y/o separar para ajustar su granulometría. La distribución de tamaños de las partículas de esta carga entonces es comparable a la del compuesto de calcio en forma de cal apagada con alta superficie específica descrito anteriormente.

El polímero de la composición según la invención puede ser de tipo termoplástico, termoendurecible o elastómero, de origen natural o sintético. Se puede seleccionar, por ejemplo, entre un polietileno, un polipropileno, un poliestireno, un copolímero de etileno y propileno (EPR), un terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) con contenido bajo/medio de acetato (<28%, preferiblemente <24%, más preferiblemente <20% y de forma todavía más preferida < 14%), un copolímero de etileno y acrilato de metilo (EMA) con contenido bajo/medio de acrilato, un copolímero de etileno y acrilato de etilo (EEA) con bajo contenido de acrilato, un copolímero de etileno y acrilato de butilo (EBA) con bajo contenido de acrilato, un copolímero de etileno y

octeno, un polímero basado en etileno, un polímero basado en polipropileno, un polímero basado en poliestireno, un polímero halogenado, una silicona o una mezcla cualquiera de estos compuestos.

5 La carga mineral según la presente invención se incorpora en la composición polimérica ignífuga en un nivel de 1 a 80% en peso, ventajosamente de 40 a 75% en peso, con respecto al peso total de dicha composición polimérica ignífuga.

10 La composición polimérica según la presente invención, puede presentar además una resistencia mecánica (alargamiento de rotura...) mejorada por un tratamiento de superficie de la carga mineral mediante un agente de revestimiento o un agente de acoplamiento. Las técnicas de compatibilización de la carga/polímero mediante un tratamiento de superficie son conocidas, en especial las que recurren a los ácidos grasos y las que recurren a silanos.

Otras realizaciones de la composición polimérica ignífuga que siguen la invención, se indican en las reivindicaciones adjuntas.

15 La invención tiene también por objeto el uso de una carga mineral que comprende un compuesto de calcio en forma de hidróxido de calcio que presenta una superficie específica calculada según el método BET superior a 25 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente superior a 30 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente, superior a 35 m<sup>2</sup>/g, y todavía más preferiblemente superior a 40 m<sup>2</sup>/g, como aditivo de resistencia al fuego para una composición polimérica ignífuga.

Más en particular, en el uso según la presente invención, dicha carga mineral comprende además al menos un compuesto de magnesio, en forma de hidróxido de magnesio, como aditivo retardante de llama para una composición polimérica ignífuga.

20 En otro uso ventajoso según la presente invención, el compuesto de calcio y el compuesto de magnesio de dicha carga mineral son dos compuestos separados en mezcla.

En una variante ventajosa de uso según la invención, el compuesto de calcio y el compuesto de magnesio de dicha carga mineral están íntimamente ligados y proceden de una extinción de cal viva con una suspensión de hidróxido de magnesio.

25 La carga mineral según la invención, que comprende un compuesto de calcio y un compuesto de magnesio, preferiblemente íntimamente ligados, presenta una superficie específica y un volumen de poros elevados. La superficie específica es superior a 20 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente superior a 25 m<sup>2</sup>/g, en particular superior a 30 m<sup>2</sup>/g e inferior a 50 m<sup>2</sup>/g, en particular inferior a 45 m<sup>2</sup>/g, especialmente inferior a 40 m<sup>2</sup>/g, incluso inferior a 35 m<sup>2</sup>/g. Su volumen de poros es ventajosamente superior a 0,10 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente superior a 0,11 cm<sup>3</sup>/g, ventajosamente superior a 0,13 cm<sup>3</sup>/g e inferior a 0,25 cm<sup>3</sup>/g, en particular inferior a 0,20 cm<sup>3</sup>/g, especialmente inferior a 0,18 cm<sup>3</sup>/g, incluso inferior a 0,16 cm<sup>3</sup>/g.

35 Dicha carga mineral que comprende un compuesto de calcio y un compuesto de magnesio íntimamente ligados tiene de fórmula general  $x\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{I}$ , donde x, y y z son proporciones en masa, con y = 0,4 a 58,0%, la suma de x, y y z vale 100% y la suma de x e y es superior o igual a 88%, preferiblemente a 90%, más particularmente a 92%, ventajosamente a 95%, en particular a 97% y de forma extremadamente preferible superior a 98%. I representa las impurezas que pueden estar presentes en la carga mineral según la presente invención.

40 En una realización del uso según la invención, dicho polímero es un polímero orgánico, en particular un polímero orgánico de tipo termoplástico, termoendurecible o elastómero, de origen natural o sintético. Se puede seleccionar, por ejemplo, entre un polietileno, un polipropileno, un poliestireno, un copolímero de etileno y propileno (EPR), un terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) con contenido bajo/medio de acetato (<28%, preferiblemente <24%, más preferiblemente <20% y de forma todavía más preferida <14%), un copolímero de etileno y acrilato de metilo (EMA) con contenido bajo/medio de acrilato, un copolímero de etileno y acrilato de etilo (EEA) con bajo contenido de acrilato, un copolímero de etileno y acrilato de butilo (EBA) con bajo contenido de acrilato, un copolímero de etileno y octeno, un polímero basado en etileno, un polímero basado en polipropileno, un polímero basado en poliestireno, un polímero halogenado, una silicona o una mezcla cualquiera de estos compuestos.

En una realización de uso según la invención, la carga mineral según la presente invención se incorpora en la composición polimérica ignífuga en un nivel de 1 a 80% en peso, ventajosamente de 40 a 75% en peso, con respecto al peso total de dicha composición polimérica ignífuga.

50 Según la invención, las partículas de la carga mineral presentan un tamaño de partículas  $d_{90}$  inferior a 80 μm, preferiblemente inferior a 60 μm.

Por supuesto, la carga mineral según la invención se puede usar en combinación con las cargas retardantes de llama clásicas de tipo ATH o MDH, como retardante de llama asociado a una resistencia al fuego.

En una forma de uso preferida según la invención, las partículas de la carga mineral presentan un tamaño de

partículas  $d_{97}$  inferior a 200  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 100  $\mu\text{m}$ .

Otras realizaciones de uso que siguen la invención se indican en las reivindicaciones anexas.

5 La invención se refiere finalmente a un residuo de combustión de una composición polimérica ignífuga según la invención, caracterizado porque el residuo es un residuo cohesivo que presenta una resistencia mecánica a la rotura por compresión media determinada que es superior a 3 kPa, preferiblemente superior a 8 kPa, de forma más preferida superior a 20 kPa y de forma particularmente ventajosa superior a 60 kPa.

10 Ventajosamente, este residuo de combustión cohesivo es un residuo que está atravesado por solo un número muy limitado de fisuras, inferior o igual a 3, preferiblemente inferior o igual a 2, incluso 1, y de forma particularmente preferida ninguna, después de combustión según el método normalizado del cono calorimétrico ISO 5660-1 o ASTM E 1354.

Preferiblemente, el tamaño máximo de una extracción de muestra (cuya sección es equiparable a un cuadrado) que se puede extraer sin romper el residuo obtenido después de combustión, según el método normalizado del cono calorimétrico ISO 5660-1 o ASTM E 1354, y que mide 100 mm de lado, es superior o igual a 10 mm, preferiblemente superior o igual a 30 mm, preferiblemente superior o igual a 50 mm.

15 Otras realizaciones del residuo de combustión que siguen la invención se indican en las reivindicaciones anexas.

Otras características, detalles y ventajas de la invención saldrán de la descripción dada a continuación, de modo no limitante y en referencia a los dibujos y ejemplos añadidos.

La tabla 1 reúne las principales características de las cales hidratadas de alta superficie específica nº 1 y nº 2 usadas en los ejemplos.

20 La notación  $d_x$  representa un diámetro, expresado en  $\mu\text{m}$ , con respecto al cual X% de las partículas medias son más pequeñas.

La tabla 2 da las propiedades del ATH y MDH que sirven de cargas de referencia.

La tabla 3 reúne las principales propiedades de las cargas de laboratorio de alta superficie específica nº 1 y nº 2 usadas en los ejemplos.

25 La tabla 4 indica las principales características de las cales hidratadas de referencia y de baja superficie específica usadas en los ejemplos.

La tabla 5 reúne el conjunto de valores que sirven para caracterizar los residuos de combustión obtenidos después del ensayo del cono calorimétrico para diferentes composiciones ensayadas en los ejemplos.

30 La figura 1 es una ilustración esquemática del dispositivo de medición de la resistencia mecánica por compresión de los residuos de combustión.

Las figuras 2A y 2B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo 1.

La figura 3 es una gráfica que ilustra entre otros los resultados del ensayo de fuego por cono calorimétrico de una composición polimérica ignífuga según el ejemplo 1.

35 Las figuras 4A y 4B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo 2.

La figura 5 es una gráfica que ilustra los resultados del ensayo de fuego por cono calorimétrico de una composición polimérica ignífuga según el ejemplo 2.

40 Las figuras 6A y 6B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo 3. Para esta misma composición, los resultados del ensayo de fuego por cono calorimétrico se ilustran en la figura 3.

Las figuras 7A y 7B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo 4. Para esta misma composición, los resultados del ensayo de fuego por cono calorimétrico se ilustran en la figura 3.

45 Las figuras 8A y 8B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo 5.

La figura 9 es una gráfica que ilustra los resultados del ensayo de fuego por cono calorimétrico de una composición polimérica ignífuga según los ejemplos 5 y 6.

Las figuras 10A y 10B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo 6.

Las figuras 11A y 11B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo 7.

- 5 La figura 12 es una gráfica que ilustra los resultados del ensayo de fuego por cono calorimétrico de una composición polimérica ignífuga según el ejemplo 7.

Las figuras 13A y 13B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo 8.

- 10 La figura 14 representa una curva que ilustra la cinética de carbonatación de una cal de alta superficie específica de y cal de referencia.

Las figuras 15A y 15B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo comparativo 1.

Las figuras 16A y 16B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo comparativo 2.

- 15 Las figuras 17A y 17B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo comparativo 3.

Las figuras 18A y 18B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo comparativo 4.

En las figuras, los elementos idénticos o análogos llevan las mismas referencias.

- 20 La presente invención se refiere, por lo tanto, a una composición polimérica ignífuga y resistente al fuego que comprende un polímero y una carga mineral que comprende al menos un compuesto de calcio en forma de hidróxido de calcio cuya superficie específica BET es superior a 25 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente superior a 30 m<sup>2</sup>/g, todavía más preferiblemente superior a 35 m<sup>2</sup>/g y lo más preferiblemente superior a 40 m<sup>2</sup>/g.

- 25 Cuando se eleva la temperatura de la composición polimérica cargada, como durante un incendio, por ejemplo, intervienen diferentes fenómenos, independientes o no, a diferentes temperaturas. En especial, hay un fenómeno que podría parecerse a la intumescencia, puesto que la composición polimérica se hincha y se convierte en porosa. Se produce también el fenómeno de la carbonatación de la carga mineral basada en Ca(OH)<sub>2</sub>, fenómeno más rápido y favorecido cuando la carga mineral basada en Ca(OH)<sub>2</sub> es elevada (como se ilustra en la figura 14) y que conduce, tras la combustión, a un residuo cohesivo y que presenta una determinada dureza/resistencia a la compresión.

- 30 La figura 14, como se ha mencionado previamente, ilustra una curva de la cinética de recarbonatación de una cal de alta superficie específica y de una cal de referencia. La figura 14 muestra que la recarbonatación de una cal de alta superficie específica es más rápida que la de una cal de referencia. Esta medida se ha realizado por seguimiento de la masa de una muestra de cal hidratada de referencia o de alta superficie específica durante un aumento de temperatura desde temperatura ambiente a 950°C a 20 °C/min en atmósfera de N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> que contiene aproximadamente 18% en volumen de CO<sub>2</sub> (caudal de N<sub>2</sub>: 112 ml/min, caudal de CO<sub>2</sub>: 24 ml/min). Esta medición se ha llevado a cabo en un aparato de termogravimetría Netzsch STA 449F3.

- 35 Estos dos fenómenos, es decir, el fenómeno que podría parecerse a la intumescencia y el fenómeno de recarbonatación son ventajosos con el fin de mejorar el comportamiento frente al fuego de polímeros, en el sentido en el que el fenómeno de intumescencia, que limita las transferencias de calor y la difusión de los gases combustibles y del oxígeno, ralentiza la combustión del polímero (retardante de llama), mientras que el fenómeno de la carbonatación de la carga conduce a un residuo cohesivo (resistente al fuego).

- 40 Sin embargo, en general debe encontrarse un compromiso entre estos dos fenómenos con el fin de optimizar las propiedades de las composiciones poliméricas. En efecto, si el fenómeno de intumescencia es demasiado importante o demasiado rápido, el residuo de combustión es poco poroso y el tamaño de sus poros es grande, lo que conduce a una mala cohesión y a una baja resistencia a la compresión.

- 45 Los fenómenos de intumescencia que están ligados a interacciones entre las cargas minerales y las matrices poliméricas, son más o menos marcados en las diferentes matrices poliméricas o en presencia de diferentes cargas.

- 50 La carga mineral según la presente invención puede comprender también un compuesto de magnesio. Este compuesto de magnesio se puede añadir mezclado o ligarse íntimamente al compuesto de calcio llevando a cabo una extinción de cal viva con una suspensión de hidróxido de magnesio.

Cuando estas cargas minerales se incorporan a los polímeros, por ejemplo en un nivel de 1 a 80% en peso con respecto al peso total de la composición, se obtiene un efecto retardante de llama de la carga mejorada con respecto

al uso de cargas minerales que comprenden solamente un compuesto de calcio tal como se describe en la invención, disminuyendo en cambio más o menos el efecto de resistencia al fuego según la proporción de  $Mg(OH)_2$  en la carga, dado que la cohesión del residuo de combustión está asociada con el compuesto de calcio, su proporción en la composición y sus propiedades.

- 5 Cuando está presente el compuesto de magnesio, la superficie específica de la carga mineral disminuye ligeramente, pero en todos los casos será superior a  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ .

10 Estas composiciones poliméricas ignífugas presentan la característica extremadamente ventajosa de proporcionar tras la combustión un residuo cohesivo que, además de un efecto retardante de llama ("flame retardant" en inglés) confiere a la carga un efecto de resistencia al fuego ("fire resistant" en inglés) llamado a veces también efecto de "ceramización".

15 Actualmente no hay ninguno ensayo de referencia disponible para medir la cohesión de los residuos de combustión de composiciones poliméricas. En un primer momento, la cohesión del residuo se puede evaluar cualitativamente mediante una sencilla observación del residuo obtenido después del ensayo del cono calorimétrico. Sin embargo, en el transcurso de esta observación, se pueden estimar algunos datos cuantitativos: i) un número de fisuras que atraviesan el residuo (fisuras transversales); ii) la profundidad de estas fisuras (es decir, si las fisuras están presentes solamente en la superficie o si atraviesan todo el espesor del residuo de combustión); iii) la cohesión puede estar representada también por el tamaño máximo de la muestra (muestra que implica todo el espesor del residuo y cuya sección es equiparable a un cuadrado) que puede extraerse sin que se rompa, en el residuo obtenido tras la prueba de cono calorimétrico (que presenta una sección cuadrada de 100 mm de lado).

20 En el sentido de la invención, se llama "fisura transversal" a una fisura que atraviesa de parte a parte el residuo de combustión obtenido después de la prueba de cono calorimétrico y que se presenta en forma de una muestra de sección cuadrada de 100 mm de lado. Para garantizar la cohesión del residuo, además de estar presentes en número limitado, estas fisuras transversales deben ser poco profundas, es decir, que no deben estar presentes en todo el espesor del residuo. Cualquier residuo que comprenda de 1 a 10 fisuras profundas se considera como  
25 mediamente cohesivo. Cualquier residuo que comprenda más de 10 fisuras profundas se considera que no es cohesivo.

30 Considerando ahora el tamaño máximo de la muestra (siendo el lado de la muestra todo el espesor del residuo y cuya sección es equiparable a un cuadrado) que se puede extraer sin romper en el residuo obtenido después de la prueba de cono calorimétrico (que presenta una sección cuadrada de 100 mm de lado), el residuo se dice que es cohesivo si este tamaño es superior o igual a 10 mm, preferiblemente superior o igual a 30 mm, preferiblemente superior o igual a 50 mm.

35 Por otra parte, se ha desarrollado un método cuantitativo en el marco de esta invención con el fin de determinar la resistencia mecánica de los residuos de combustión. Este método solo es aplicable a los residuos de combustión en los que se puede extraer una muestra cuya sección es similar a un cuadrado de al menos 10 mm de lado, es decir, cuya sección es al menos tan grande como la superficie del platillo móvil usada para esta medición.

40 Consiste en realizar una medición de la resistencia a la compresión mediante un texturómetro Chatillon (modelo DFSG50) en tres extracciones de un residuo de combustión. Estas tres extracciones se llevan a cabo en distintos sitios dentro del residuo de sección cuadrada que mide 100 mm de lado obtenido después de las mediciones del cono calorimétrico. El principio de este método se ilustra en la figura 1. Cada extracción de muestra 2 se coloca en el centro del platillo metálico rectangular fijo 1 que mide aproximadamente 100 x 200 mm. De forma manual, un segundo platillo metálico 3, esta vez mucho más pequeño y rectangular (de 12 mm de diámetro), mediante una palanca 6 que permite hacer descender de forma manual del platillo móvil, se pone en contacto con la muestra 2. Este segundo platillo 3 está ligado a un medidor de fuerza 4, y se puede determinar la fuerza aplicada sobre la muestra por el platillo móvil en el momento de la rotura total de la muestra, y se indica mediante una flecha 5. El  
45 valor útil es la media de las fuerzas de rotura medidas para las tres extracciones de muestra de un residuo de combustión. La fuerza medida se expresa en Newton (N), pero se puede normalizar por la superficie del platillo móvil circular con el fin de determinar la resistencia mecánica a la compresión del residuo en pascales (Pa). Por supuesto, las extracciones de muestras usadas para esta medición deben tener una sección al menos tan grande como la superficie del platillo móvil circular, de modo que la fuerza sea aplicada en toda la superficie de este platillo.

50 Este método no permite la determinación de un criterio único y su resultado depende de efectos antagonistas. De hecho, cuanto más poroso es el residuo, después de, por ejemplo, fenómenos similares a la intumescencia, más baja será su resistencia a la compresión, aunque pueda tener una cohesión muy buena. A la inversa, un residuo poco poroso puede presentar una mala cohesión y una tasa de fisuras elevada, mientras que cada extracción de muestra de este residuo puede tener una resistencia elevada.

## 55 EJEMPLOS

Ejemplo 1. Uso como carga retardante de llama de una cal hidratada de alta superficie específica  $n^\circ 1$  en una composición polimérica de MDPE

- 5 Se obtuvo una cal hidratada de alta superficie específica nº 1 industrialmente por calcinación de una piedra caliza natural, después hidratación (extinción) con un exceso de agua, en un hidratador industrial, de la cal viva obtenida después de calcinación. La cal apagada producida tiene por lo tanto una humedad de 15-30% en masa a la salida del hidratador. Después se seca, desaglomera y se somete a una etapa industrial de separación granulométrica que permite retirar las partículas más gruesas. Al terminar este procedimiento de fabricación industrial, la cal apagada se separa de nuevo mediante diferentes etapas de separación al aire, esta vez a escala de laboratorio, con el fin de obtener un grado granulométrico fino. Las propiedades de esta cal hidratada de alta superficie específica nº 1 se reúnen en la tabla 1.
- 10 Esta carga se incorpora en un nivel de 50% en masa en la matriz de polietileno de densidad media (MDPE 3802, calidad para cable producido por Total) usando una mezcladora de tipo Brabender. A continuación, placas preparadas con una prensa hidráulica, que medían  $100 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$  se sometieron a la ensayo de fuego por cono calorimétrico. Los residuos obtenidos al terminar el ensayo del cono calorimétrico (residuos de combustión) en un primer momento son observados y fotografiados con el fin de calcular su grado de cohesión, y después su resistencia mecánica por compresión se caracteriza siguiendo el método descrito previamente en el texto.
- 15 Los resultados de los ensayos de fuego por cono calorimétrico se representan en la figura 3. Se comparan con los obtenidos por el polímero testigo no cargado (MDPE) y para el mismo polímero cargado en las mismas condiciones y con las mismas proporciones de ATH (Albemarle Martinal OL 107 LEO, descrito en la tabla 2) y de MDH (Albemarle Magnifin H10, descrito en la tabla 2).
- 20 Los ensayos de cono calorimétrico llevados a cabo para esta composición indican que si la cal hidratada de alta superficie específica nº 1 es un retardante de llama menos eficaz en el MDPE que el ATH o MDH usados generalmente, principalmente debido al hecho de la mayor temperatura de descomposición del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en comparación con el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , su función como retardante de llama es de todos modos evidente cuando la curva de la composición de este ejemplo se compara con la curva del MDPE no cargado.
- 25 La observación de los residuos de combustión mostrados en las figuras 2A y 2B y caracterizados en la tabla 5, permiten concluir que después de su combustión, la composición de este ejemplo ha llevado a la formación de un residuo cohesivo: este residuo está compuesto de una capa única no fisurada y no de un polvo, de una ceniza o de cualquier otro material dividido. Este residuo tiene, por lo tanto, un aspecto totalmente diferente de los residuos obtenidos para las composiciones basadas en ATH o MDH que se presentan en forma de polvo o de ceniza (figuras 15A y 15B en el caso del ATH y 16A y 16B en el caso del MDH). La capa de residuo de este ejemplo está "hinchada" y hueca (figura 2A). La medición de la resistencia mecánica por compresión del residuo conduce a un valor medio (de 3 mediciones realizadas con el equipo presentado en la figura 1 en extracciones de muestras realizadas en diferentes sitios dentro del residuo de combustión) de 110 kPa, siendo los tres valores medidos 71 kPa, 120 kPa y 140 kPa (tabla 5).
- 30
- 35 Ejemplo 2. Uso como carga retardante de llama de una cal hidratada de alta superficie específica nº 1 en una composición de copolímero de etileno y acetato de vinilo
- La carga mineral del ejemplo 2 es la misma que la usada en el ejemplo 1, pero la matriz polimérica es diferente en cuanto que el MDPE se sustituye por un copolímero de etileno y acetato de vinilo que contiene 14% de acetato de vinilo (EVA 714, Escorene Ultra FL00014, producido por ExxonMobil Chemical).
- 40 Los resultados de los ensayos de fuego por cono calorimétrico registrados para esta composición se representan en la figura 5. Se comparan con los resultados obtenidos para el polímero testigo no cargado (EVA 714) e indican de nuevo un efecto neto retardante de llama de la cal hidratada de alta superficie específica nº 1.
- 45 Los residuos obtenidos después del ensayo de fuego por cono calorimétrico (residuos de combustión), se han caracterizado de la misma forma que en el ejemplo 1. La observación de estos residuos mostrados en las figuras 4A y 4B y caracterizados en la tabla 5 permite concluir que después de su combustión, la composición de este ejemplo ha llevado a la formación de un residuo cohesivo: este residuo está compuesto de una capa única no fisurada cuya superficie es lisa y uniforme y no es un polvo o un material dividido. La medición de la resistencia mecánica del residuo conduce a un valor medio (de 3 mediciones llevadas a cabo en las extracciones de muestras realizadas en sitios diferentes en el residuo de combustión) de 65 kPa, siendo los tres valores medidos 43 kPa, 59 kPa y 91 kPa.
- 50 Ejemplo 3. Uso como carga retardante de llama de una cal hidratada de alta superficie específica nº 2 en una composición polimérica de MDPE
- La cal hidratada usada en el ejemplo 1 se sustituye por una cal hidratada de alta superficie específica nº 2, obtenida industrialmente en las mismas condiciones que la cal hidratada nº 1, pero a partir de una piedra caliza diferente. Las propiedades de la cal hidratada de alta superficie específica nº 2 se reúnen en la tabla 1.
- 55 A la salida del hidratador, la cal hidratada de alta superficie específica nº 2 se seca, desaglomera y se separa de forma grosera industrialmente. Al contrario que la cal hidratada de alta superficie específica nº 1, no se lleva a cabo ninguna etapa adicional de separación granulométrica para esta cal hidratada de alta superficie específica nº 2 posteriormente a las etapas industriales de separación. El control granulométrico es, por lo tanto, menos extenso

que en el caso del ejemplo 1, explicando la granulometría más grosera de la cal hidratada de alta superficie específica nº 2.

5 Aunque la cal hidratada de alta superficie específica nº 2 conserva una superficie específica elevada en comparación con las cal hidratadas de referencia, en cambio es sensiblemente más débil que la cal hidratada nº 1, probablemente debido a una carbonatación más importante durante las etapas de secado, desaglomeración, separación y manipulación, así como a una presencia más importante de impurezas (impurezas químicas, no quemados...) ligadas a una separación granulométrica netamente menos fina que en el caso de la cal hidratada de alta superficie específica nº 1 del ejemplo 1.

10 Se prepararon muestras de la composición que contenían 50% en peso de la cal hidratada de alta superficie específica nº 2 y el resto MDPE y se caracterizaron (ensayo de fuego) de la misma forma que en el ejemplo 1. De nuevo, se caracterizaron los residuos de combustión obtenidos después del ensayo por cono calorimétrico de las muestras de la composición de este ejemplo.

Los resultados registrados en las mediciones del cono calorimétrico se comparan con los obtenidos para el polímero testigo no cargado (MDPE) y la composición del ejemplo 1 en la figura 3.

15 Las diferencias entre las calas hidratadas de alta superficie específica nº 1 y nº 2, mencionadas antes, no tienen efecto en los resultados de los ensayos de cono calorimétrico que caracterizan la función retardante de llama de estas cargas minerales. Las curvas que corresponden a las composiciones basadas en estas dos calas hidratadas son muy similares.

20 La observación de los residuos de combustión mostrados en las figuras 6A y 6B y caracterizados en la tabla 5, permiten concluir que después de su combustión, la composición de este ejemplo ha llevado a la formación de un residuo cohesivo: este residuo está compuesto de una capa relativamente cohesiva en comparación con los resultados obtenidos para las composiciones basadas en ATH o en MDH cuyos residuos son como un polvo o una ceniza (figuras 15A y 15B en el caso del ATH y 16A y 16B en el caso del MDH), incluso aunque esta capa esté fisurada en varios sitios. El residuo comprende 2 fisuras transversales y estas fisuras son fisuras poco profundas que no atraviesan el espesor del residuo. A pesar de estas fisuras se puede extraer una muestra de sección similar a un cuadrado de 30 mm de lado aproximadamente en todo el espesor de este residuo. Además, la medición de la resistencia mecánica del residuo conduce a un valor medio (de 3 mediciones llevadas a cabo en extracciones de muestras realizadas en diferentes sitios dentro del residuo de combustión) de 20 kPa, siendo los tres valores medidos 14 kPa, 16 kPa y 31 kPa. La resistencia mecánica de este residuo es menor que la del residuo de combustión del ejemplo 1, quizás debido a un reparto peor de la carga en la matriz polimérica, que podría estar asociado con la granulometría netamente más grosera de la cal hidratada nº 2 en comparación con la de la cal hidratada nº 1 (tabla 1).

Ejemplo 4. Uso como carga retardante de llama de una carga mineral compuesta de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  íntimamente ligados en una composición polimérica de MDPE.

35 En este ejemplo, la matriz polimérica es el MDPE como ya era el caso en los ejemplos 1 y 3. En cambio, al contrario que en los ejemplos precedentes, la carga mineral se sintetizó en el laboratorio. La síntesis se lleva a cabo en un hidratador piloto, en el que la cal viva se hidrata en presencia de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  comercial que está en forma de una suspensión acuosa, o suspensión, que contiene 53% en masa de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Los caudales de cal viva y de suspensión de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  se calculan de forma que, a la salida del hidratador, se obtenga un producto que contiene aproximadamente 13% en masa de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y el resto de cal hidratada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), de impurezas y no quemados. La suspensión de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  se diluye, ajustándose el agua aportada por la suspensión al hidratador de forma que durante la reacción de hidratación haya una humedad del producto a la salida del hidratador del orden de 16 a 22%. La hidratación se hace de modo continuo. En cuanto sale del hidratador, el producto se seca y desaglomera. A continuación pasa por las mismas etapas de separación granulométrica que las sufridas por la cal hidratada de alta superficie específica nº 1 presentadas en el ejemplo 1, con el fin de obtener un grado granulométrico fino adecuado a la preparación de composiciones como las descritas en la invención.

50 Durante la síntesis, el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  no sufre ninguna modificación. Debido a la elevada humedad del producto a la salida del hidratador (exceso de agua de hidratación), la parte cálcica del producto obtenido al final de la síntesis está en forma de un  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , por lo tanto de una cal hidratada, de superficie específica y volumen de poros elevados. El producto así sintetizado es, por lo tanto, una mezcla íntima entre un  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  de propiedades estándar y un  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de superficie específica y volumen de poros elevados. Por consiguiente, el producto mixto tiene una superficie específica y volumen de poros elevados, que dependen de las proporciones en masa del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en la mezcla y de sus respectivas superficies específicas y volúmenes de poros. Las propiedades de este producto mixto, llamado en lo sucesivo carga de laboratorio de alta superficie específica nº 1, se reúnen en la tabla 3.

55 De la misma forma que en los ejemplos 1 y 3, esta carga se incorpora en el MDPE en un nivel de 50% en peso y se caracterizan las composiciones así preparadas, al igual que los residuos de combustión.

Los resultados de los ensayos de fuego por cono calorimétrico se representan en la figura 3. Los resultados registrados para la composición de este ejemplo se comparan con los obtenidos para el polímero testigo no cargado

(MDPE) y para el mismo polímero cargado en las mismas condiciones con las cales hidratadas nº 1 y nº 2 descritas en la tabla 1.

5 De nuevo, el ensayo por cono calorimétrico indica que esta carga tiene un efecto retardante de llama muy bueno en el MDPE. Este efecto es mejor que el de las cales hidratadas de alta superficie específica nº 1 y nº 2 y se acerca al efecto del MDH, debido a la presencia a la vez en la carga de este ejemplo de un  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de alta superficie específica y de un hidróxido de magnesio.

10 La observación de los residuos de combustión mostrados en las figuras 7A y 7B y caracterizados en la tabla 5, permite decir que tras su combustión, la composición de este ejemplo ha llevado a la formación de un residuo cohesivo en comparación con los residuos obtenidos para las composiciones basadas en ATH o MDF cuyos residuos son como un polvo o una ceniza (figuras 15A y 15B en el caso del ATH y 16A y 16B en el caso del MDH). Aunque el residuo de la composición de este ejemplo comprende algunas fisuras, por el contrario estas fisuras no son transversales y son poco profundas. A pesar de estas fisuras de la superficie, se puede extraer una muestra de sección similar a un cuadrado de 30 mm de lado aproximadamente en todo el espesor de este residuo. Además, la medición de la resistencia mecánica del residuo conduce a un valor medio (de 3 mediciones llevadas a cabo en extracciones de muestras realizadas en diferentes sitios dentro del residuo de combustión) de 38 kPa, siendo los tres valores medidos 28 kPa, 42 kPa y 43 kPa.

Ejemplo 5. Uso como carga retardante de llama de una carga mineral compuesta de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y ATH mezclados en una composición polimérica de MDPE.

20 La composición de este ejemplo es una composición basada en MDPE en la que la carga mineral es una mezcla de dos polvos. Como en los ejemplos 1, 3 y 4, la carga mineral se incorpora en un nivel de 50% del peso total de la composición, pero esta carga es una mezcla de 30% en peso de ATH (Albemarle Martinal OL 107 LEO descrito en la tabla 2) y de 20% en peso de cal hidratada de alta superficie específica nº 1 como la usada en los ejemplos 1 y 2 anteriores y cuyas propiedades se recogen en la tabla 1, estando expresados sus porcentajes con respecto al peso total de la composición. La mezcla de estos dos polvos se realiza de forma manual, antes de la introducción en el dosificador gravimétrico que permite controlar la tasa de carga mineral en la composición en el momento de la preparación de la composición.

Como en los ejemplos 1, 3 y 4, esta mezcla de cargas se incorpora en MDPE y se caracterizan las composiciones así preparadas, al igual que los residuos de combustión.

30 Los resultados se comparan con los obtenidos para el polímero testigo no cargado (MDPE) y para el mismo polímero cargado en las mismas condiciones y con 50% de ATH. Los resultados de los ensayos de fuego por cono calorimétrico se representan en la figura 9.

35 Los resultados obtenidos en el cono calorimétrico para esta composición indican que la mezcla de 30% de ATH + 20% de cal hidratada de alta superficie específica nº 1 es un retardante de llama casi tan eficaz como el ATH solo. La curva de HRR en función del tiempo está ligeramente desplazada hacia valores más elevados en comparación con la composición basada solo en ATH, pero la apariencia general de las curvas es comparable.

40 La observación de los residuos de combustión mostrados en las figuras 8A y 8B y caracterizados en la tabla 5, permite concluir que tras su combustión, la composición de este ejemplo ha llevado a la formación de un residuo cohesivo: este residuo es negro y recubierto de una película blanca (muy probablemente  $\text{CaCO}_3$ ), está compuesto de una capa única no fisurada, y no de un polvo, una ceniza o cualquier otro material dividido. Por lo tanto, este residuo tiene un aspecto totalmente diferente al de los residuos obtenidos para las composiciones basadas solo en ATH que se presentan en forma de un material dividido en una multitud de trozos pequeños (figuras 15A y 15B). La medición de la resistencia mecánica del residuo conduce a un valor medio (de 3 mediciones llevadas a cabo en extracciones de muestras realizadas en diferentes sitios dentro del residuo de combustión) de 10 kPa, siendo los tres valores medidos 4 kPa, 7 kPa y 19 kPa.

45 Ejemplo 6. Uso como carga retardante de llama de una carga mineral compuesta de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y ATH mezclados en una composición polimérica de MDPE.

50 Este ejemplo es similar al ejemplo 5 anterior, la carga mineral incorporada en el MDPE es también una mezcla de ATH y de cal hidratada nº 1. No obstante, las proporciones de ATH y de cal hidratada de alta superficie específica nº 1 son diferentes, ya que esta vez la composición contiene 40% en peso de ATH y solamente 10% en peso de la cal hidratada de alta superficie específica nº 1, estando expresados siempre los porcentajes con respecto al peso total de la composición.

Como en el ejemplo 5, esta mezcla de cargas se incorpora en el MDPE y se caracterizan las composiciones así preparadas, al igual que los residuos de combustión.

55 La figura 9 muestra que esta composición tiene un efecto retardante de llama similar a la composición del ejemplo 5, con un comportamiento claramente mejorado en comparación con el polímero no cargado y casi comparable al de las composiciones que contienen como carga retardante de llama solo ATH.

La observación de los residuos de combustión mostrados en las figuras 10A y 10B y caracterizados en la tabla 5 permite concluir que tras su combustión, la composición de este ejemplo ha llevado a la formación de un residuo cohesivo muy comparable al residuo obtenido con la composición del ejemplo 5. La medición de la resistencia mecánica del residuo conduce a un valor medio (de 3 mediciones llevadas a cabo en extracciones de muestras realizadas en diferentes sitios dentro del residuo de combustión) de 4 kPa, siendo los tres valores medidos 3 kPa, 4 kPa y 4 kPa. La presencia de una cantidad menor de cal hidratada de alta superficie específica en este ejemplo en comparación con el ejemplo 5, podría explicar la disminución de la resistencia mecánica del residuo de combustión con respecto a la resistencia mecánica del residuo del ejemplo 5.

Ejemplo 7. Uso como carga retardante de llama de una cal hidratada de alta superficie específica nº 1 en una composición polimérica de poliestireno.

El ejemplo 7 es similar a los ejemplos 1 y 2, pero la matriz polimérica es diferente en cuanto que se ha sustituido el MDPE por poliestireno (PS, Polystyrol VPT0013 GR2).

Los resultados de los ensayos de fuego por cono calorimétrico registrados para esta composición se representan en la figura 12. Se comparan con los resultados obtenidos para el polímero testigo no cargado (PS) e indican, una vez más, un efecto retardante de llama muy importante de la cal hidratada de alta superficie específica nº 1. Los residuos obtenidos después del ensayo por cono calorimétrico (residuos de combustión) se caracterizaron de la misma forma que en el ejemplo 1.

La observación de los residuos de combustión mostrados en las figuras 11A y 11B y caracterizados en la tabla 5, permite decir que tras su combustión, la composición de este ejemplo ha llevado a la formación de un residuo medianamente cohesivo: este residuo está compuesto de una capa única y no de un polvo o de un material dividido, incluso aunque esta capa esta fisurada en varios puntos. El residuo comprende 2 fisuras transversales pero que son fisuras de superficie que no atraviesan el espesor del residuo. A pesar de estas fisuras, se puede extraer una muestra de sección similar a un cuadrado de 20 mm de lado aproximadamente en todo el espesor de este residuo. Además, la medición de la resistencia mecánica del residuo conduce a un valor medio (de 3 mediciones llevadas a cabo en extracciones de muestras realizadas en diferentes sitios dentro del residuo de combustión) de 124 kPa, siendo los tres valores medidos 109 kPa, 128 kPa y 134 kPa. Aunque la cohesión de este residuo de combustión es peor para esta composición que para las composiciones de los ejemplos 1 y 2 anteriores compuestas de la misma carga mineral pero otras matrices poliméricas, por el contrario el resistencia mecánica del residuo es muy buena para la composición de este ejemplo.

Ejemplo 8. Uso como carga retardante de llama de una cal hidratada de alta superficie específica tratada en la superficie con un estearato de calcio en una composición polimérica de MDPE

La carga retardante de llama usada en la composición de este ejemplo se obtiene tratando con estearato de calcio la superficie de una cal hidratada de alta superficie específica. Para ello, se elige una cal hidratada de alta superficie específica totalmente comparable con la usada en el ejemplo 1, y después se ponen 2 kg de esta cal en una mezcladora horizontal de cuchillas de marca Lödige con una capacidad total de 20 dm<sup>3</sup> (modelo M20), calentada previamente a 60°C. A continuación se añade estearato de calcio a esta mezcladora en un nivel de 4% de la masa de la cal hidratada de alta superficie específica (es decir 80 g de estearato de calcio). Se inicia la agitación en la mezcladora y después la mezcla se lleva a 200°C (son necesarios aproximadamente 17 minutos para calentar la mezcla de 60 a 200°C). Cuando se ha alcanzado esta temperatura de 200°C, la mezcla se mantiene durante 10 min a 200°C antes de detenerla, y después el producto se deja reposar hasta enfriamiento completo.

Esta carga tratada en superficie se incorpora en un nivel de 50% en masa en una matriz de polietileno de densidad media (MDPE 3802) siguiendo el mismo protocolo que el descrito en el ejemplo 1. A continuación se preparan placas idénticas a las del ejemplo 1 y se usan para las mediciones de cono calorimétrico.

Aunque el tratamiento de superficie de la cal hidratada de alta superficie específica con estearato de calcio no influye en las propiedades retardantes de llama (resultados de cono calorimétrico no mostrados), parece en cambio que este tratamiento favorece la dispersión de la carga en la matriz polimérica y el contacto entre la carga y el polímero, conduciendo así a la formación de un residuo cohesivo después de la combustión. Este residuo de combustión se presenta en las figuras 13A y 13B. Comparando estas figuras con las figuras 2A y 2B que ilustran el residuo de combustión de la composición del ejemplo 1, resulta que el residuo procedente de la combustión que contiene la cal hidratada de alta superficie específica tratado con estearato de calcio está menos hinchado (menos intumescencia).

Ejemplo comparativo 1. Uso como carga retardante de llama de ATH en una composición polimérica de MDPE

En este ejemplo comparativo, la matriz polimérica es de nuevo el MDPE. Esta vez, la carga ya no es una carga cálcica de alta superficie específica, sino ATH comercial (Albemarle Martinal OL 107 LEO) cuyas principales propiedades se indican en la tabla 2.

El ATH se incorpora en la matriz polimérica en un nivel de 50% en peso de la composición siguiendo el protocolo descrito en el ejemplo 1 anterior. Como anteriormente, se preparan muestras de 100 x 100 x 4 mm<sup>3</sup> y se usan para los ensayos de fuego por cono calorimétrico (figura 3) y los residuos de combustión recogidos tras el ensayo en el

cono calorimétrico se caracterizan como se ha explicado anteriormente.

La observación de los residuos de combustión mostrados en las figuras 15A y 15B y caracterizados en la tabla 5, indica que la composición de este ejemplo no conduce, tras la combustión, a la formación de un residuo cohesivo. De hecho, este residuo se presenta en forma de un material dividido en multitud de trozos pequeños (ceniza o polvo). No es posible llevar a cabo la medición de la resistencia mecánica ya que no se pueden extraer muestras en este residuo que presenten una sección al menos tan grande como la superficie del platillo móvil circular usado para la medición (figura 1).

Ejemplo comparativo 2. Uso como carga retardante de llama de MDH en una composición polimérica de MDPE.

Este ejemplo comparativo 2 corresponde al ejemplo comparativo 1 en el que el ATH se sustituye por un MDH comercial (Albemarle Magnifin H10) cuyas características principales se reúnen en la tabla 2.

El MDH se incorpora en el MDPE en un nivel de 50% en peso de la composición siguiendo el protocolo descrito en el ejemplo 1 anterior. Como anteriormente, se preparan muestras de  $100 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$  y se usan para los ensayos de fuego por cono calorimétrico (figura 3) y los residuos de combustión recogidos tras el ensayo en el cono calorimétrico se caracterizan como se ha explicado anteriormente.

La observación de los residuos de combustión mostrados en las figuras 16A y 16B y caracterizados en la tabla 5, indica que la composición de este ejemplo no conduce, tras la combustión, a la formación de un residuo cohesivo. De hecho, este residuo se presenta en forma de un material dividido que se puede considerar como un polvo. Por las mismas razones que en el ejemplo comparativo 1, no es posible llevar a cabo la medición de la resistencia mecánica.

Ejemplo comparativo 3. Uso como carga retardante de llama de una carga mineral compuesta de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y de ATH mezclados en una composición polimérica de MDPE.

La composición de este ejemplo es similar a la del ejemplo 5 anterior en la medida en que la carga mineral es una mezcla de 30% en peso de ATH (Albemarle Martinal OL 107 LEO descrito en la tabla 2) y de 20% en peso de cal hidratada, estando expresados sus porcentajes con respecto al peso total de la composición. No obstante, en este ejemplo comparativo, la cal hidratada es una cal hidratada de referencia y no una cal hidratada de alta superficie específica como era el caso en el ejemplo 5. Mientras las cales hidratadas de alta superficie específica se obtienen industrialmente hidratando una cal viva con un exceso de agua antes de secarlas y después desaglomerarlas, las cales hidratadas de referencia se obtienen por hidratación de una cal viva por vía seca y salen del hidratador con una humedad suficientemente pequeña para que no sea necesaria una etapa de secado (humedad < 2% en peso). Las principales propiedades de la cal hidratada estándar según este ejemplo se reúnen en la tabla 4.

Como en el ejemplo 5, la mezcla de cargas se incorpora en el MDPE y se caracterizan las composiciones así preparadas, al igual que los residuos de combustión.

La observación de los residuos de combustión mostrados en las figuras 17A y 17B, y indica que la composición de este ejemplo conduce, tras la combustión, a la formación de un residuo no cohesivo, al contrario que el residuo procedente de la combustión de la composición del ejemplo 5 presentado en las figuras 8A y 8B. Esta observación confirma el impacto positivo de una superficie específica elevada de la carga sobre la cohesión del residuo de combustión.

Ejemplo comparativo 4. Uso como carga retardante de llama de una cal hidratada de baja superficie específica en una composición polimérica de MDPE

Este ejemplo comparativo es similar al ejemplo comparativo 3, excepto que la cal hidratada de referencia del ejemplo comparativo 3 se ha sustituido por una cal hidratada que tiene una superficie específica todavía menor. Esta cal hidratada de superficie específica baja se sintetiza industrialmente en un procedimiento similar al usado para la producción de la cal hidratada estándar, pero añadiendo en el transcurso de la síntesis un aditivo que acelera la cinética de hidratación de la cal viva, conduce al cierre de la porosidad e impide el desarrollo de la superficie específica de la cal hidratada. Las principales características de la cal hidratada de este ejemplo se reúnen en la tabla 4.

La observación de los residuos de combustión mostrados en las figuras 18A y 18B y caracterizados en la tabla 5, indica que la composición de este ejemplo conduce, tras la combustión, a la formación de un residuo cohesivo, pero este residuo es claramente menos cohesivo que los residuos obtenidos con las composiciones basadas en cal hidratada de alta superficie específica en los ejemplos 1 y 3. Es incluso menos cohesivo que el residuo de combustión de la composición del ejemplo comparativo 3. De hecho, este residuo presenta de 8 a 10 fisuras transversales y estas fisuras son profundas. Con esta fisuración, se puede extraer una muestra de sección similar a un cuadrado de 10 mm de lado aproximadamente en todo el espesor de este residuo. Además, la medición de la resistencia mecánica del residuo conduce a un valor medio (de 3 mediciones llevadas a cabo en extracciones de muestras realizadas en diferentes sitios dentro del residuo de combustión) de 8 kPa, siendo los tres valores medidos 4 kPa, 7 kPa y 14 kPa.

## ES 2 645 989 T3

Por supuesto, la presente invención no está limitada de ninguna forma a las realizaciones descritas antes y pueden hacerse modificaciones sin salirse del marco de las reivindicaciones anexas.

Tabla 1	Cal hidratada de alta superficie específica n° 1 (ejemplos 1, 2, 5, 6 y 7)	Cal hidratada de alta superficie específica n°2 (ejemplo 3)
Ca(OH) <sub>2</sub> (% en masa)	94,6	86,2
CaCO <sub>3</sub> (% en masa)	4,7	11,7
Algunas impurezas <sup>(1)</sup> (% en masa)	0,99	2,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% en masa)	0,09	0,26
Humedad 150°C (% en masa)	0,86	1,33
Superficie BET (m <sup>2</sup> /g)	41,3	36,3
Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,231	0,206
Granulometría		
d <sub>3</sub> (µm)	0,9	1,1
d <sub>10</sub> (µm)	1,3	1,8
d <sub>50</sub> (µm)	3,5	8,9
d <sub>90</sub> (µm)	9,8	76,4
d <sub>97</sub> (µm)	22,7	161,2
d <sub>100</sub> (µm)	43,7	449,7
T descomposición Ca(OH) <sub>2</sub> (°C)	410-590	400-600
T 95% (°C)	482	490

<sup>(1)</sup> : MgO + SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MnO + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + K<sub>2</sub>O + SO<sub>3</sub>

Tabla 2

	ATH (ejemplos 5, 6 y comparativo 1)	MDH (ejemplo comparativo 2)
Al(OH) <sub>3</sub> (% en masa)	99,8	-
Mg(OH) <sub>2</sub> (% en masa)	-	99,9
Algunas impurezas <sup>(1)</sup> (% en masa)	0,19	0,03
Superficie BET (m <sup>2</sup> /g)	5,3	9,5
Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,017	0,029
Granulometría)		
d <sub>3</sub> (µm)	0,6	0,5
d <sub>10</sub> (µm)	0,9	0,7
d <sub>50</sub> (µm)	1,8	1,7
d <sub>90</sub> (µm)	3,5	25,0
d <sub>97</sub> (µm)	4,4	52,6
d <sub>100</sub> (µm)	7,4	83,9
T descomposición hidróxido (°C)	210-550	340-550

ES 2 645 989 T3

	ATH (ejemplos 5, 6 y comparativo 1)	MDH (ejemplo comparativo 2)
T 95% (°C)	301	413

<sup>(1)</sup> : SiO<sub>2</sub> + CaO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>O + SO<sub>3</sub> + Cl

Tabla 3

Carga de laboratorio de alta superficie específica n°1 (ejemplo 4)	
Ca(OH) <sub>2</sub> (% en masa)	76,0
Mg(OH) <sub>2</sub> (% en masa)	13,6
CaCO <sub>3</sub> (% en masa)	8,8
Algunas impurezas <sup>(1)</sup> (% en masa)	0,98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% en masa)	0,24
Humedad 150°C (% en masa)	1,4
Superficie BET (m <sup>2</sup> /g)	29,5
Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,151
Granulometría	
d <sub>3</sub> (µm)	0,7
d <sub>10</sub> (µm)	1,0
d <sub>50</sub> (µm)	2,7
d <sub>90</sub> (µm)	6,8
d <sub>97</sub> (µm)	8,6
d <sub>100</sub> (µm)	14,3
T descomposición Mg(OH) <sub>2</sub> (°C)	250-430
T descomposición Ca(OH) <sub>2</sub> (°C)	430-580
T 95% (°C)	400

<sup>(1)</sup> : MgO + SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MnO + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + K<sub>2</sub>O + SO<sub>3</sub>

Tabla 4

	Cal hidratada de referencia (ejemplo comparativo 3)	Cal hidratada de baja superficie específica (ejemplo comparativo 4)
Ca(OH) <sub>2</sub> (% en masa)	92,8	96,4
CaCO <sub>3</sub> (% en masa)	5,9	1,5
Algunas impurezas <sup>(1)</sup> (% en masa)	1,26	1,68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% en masa)	0,13	0,20
Humedad 150 °C (% en masa)	0,7	0,5
Superficie BET (m <sup>2</sup> /g)	15,8	7,5
Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,073	0,033
Granulometría		
d <sub>3</sub> (µm)	0,8	0,8

ES 2 645 989 T3

	Cal hidratada de referencia (ejemplo comparativo 3)	Cal hidratada de baja superficie específica (ejemplo comparativo 4)
d <sub>10</sub> (µm)	1,2	1,7
d <sub>50</sub> (µm)	2,9	7,4
d <sub>90</sub> (µm)	6,2	101,1
d <sub>97</sub> (µm)	33,0	161,2
d <sub>100</sub> (µm)	309,6	309,6
T descomposición Ca(OH) <sub>2</sub> (°C)	400-560	400-610
T 95% (°C)	455	477

<sup>(1)</sup> : MgO + SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MnO + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + K<sub>2</sub>O + SO<sub>3</sub>

Tabla 5

	Ejemplos										Ejemplos comparativos			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4			
Número de fisuras transversales	0	0	2	1	0	0	2	>10	>10	>10	8-10			
Fisuras profundas	-	-	no	no	-	-	no	si	si	si	si			
Tamaño máximo de una extracción de muestra (mm) <sup>(1)</sup>	-	-	30	30	-	-	20	<10	<10	<10	10			
Resistencia mecánica media (kPa)	110	65	20	38	9	4	124	-	-	-	8			
Resistencia mecánica mínima (kPa)	71	43	14	28	4	3	109	-	-	-	4			
Resistencia mecánica máxima (kPa)	140	91	31	43	19	4	134	-	-	-	14			

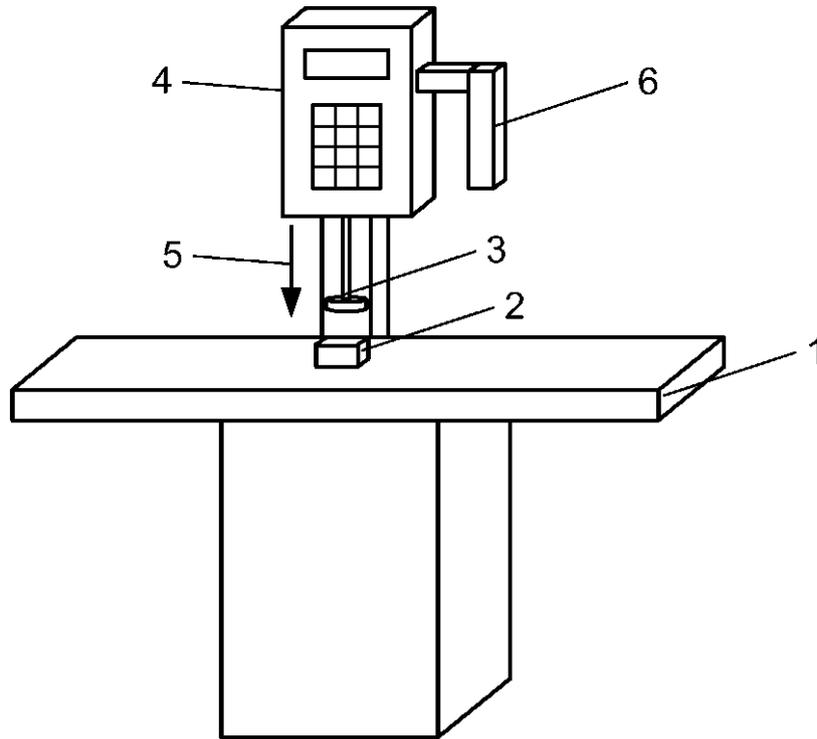
<sup>(1)</sup> tamaño máximo de la muestra (muestra que incluye todo el espesor del residuo y cuya sección es similar a un cuadrado) que se puede extraer sin romperse en el residuo obtenido tras el ensayo de cono calorimétrico que mide 100 mm de lado.

## REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica ignífuga que comprende una carga mineral y un polímero, comprendiendo dicha carga mineral un compuesto de calcio, caracterizada porque el compuesto de calcio es un aditivo de resistencia al fuego en forma de hidróxido de calcio de fórmula general  $x\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{I}$ , donde x, y y z son proporciones en masa, con y comprendido entre 0,4 y 58,0%, la suma de x, y y z vale 100% y la suma de x e y es superior o igual a 88%, l  
5 representa las impurezas y presenta una superficie específica calculada según el método BET superior a 25 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente superior a 30 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente, superior a 35 m<sup>2</sup>/g y ventajosamente superior a 40 m<sup>2</sup>/g.
2. Composición polimérica ignífuga según la reivindicación 1, en la que dicha carga mineral que comprende un compuesto de calcio presenta un volumen de poros comprendido entre 0,10 y 0,30 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente superior a 0,15 cm<sup>3</sup>/g, de forma particularmente ventajosa superior a 0,20 cm<sup>3</sup>/g, en particular inferior a 0,25 cm<sup>3</sup>/g.  
10
3. Composición polimérica ignífuga según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que dicha carga mineral comprende además al menos un compuesto de magnesio, en forma de un hidróxido de magnesio, como aditivo retardante de llama.
4. Composición polimérica ignífuga según la reivindicación 3, en la que el compuesto de calcio y el compuesto de magnesio de dicha carga mineral son dos compuestos separados en mezcla.  
15
5. Composición polimérica ignífuga según la reivindicación 3, en la que el compuesto de calcio y el compuesto de magnesio de dicha carga mineral están íntimamente ligados y proceden de una extinción de cal viva con una suspensión de hidróxido de magnesio.
6. Composición polimérica ignífuga según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en la que la carga mineral que comprende un compuesto de calcio y un compuesto de magnesio, presenta una superficie específica superior a 20 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente superior a 25 m<sup>2</sup>/g, en particular superior a 30 m<sup>2</sup>/g e inferior a 50 m<sup>2</sup>/g, en particular inferior a 45 m<sup>2</sup>/g, especialmente inferior a 40 m<sup>2</sup>/g, incluso inferior a 35 m<sup>2</sup>/g.  
20
7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en la que dicha carga mineral que comprende un compuesto de calcio y un compuesto de magnesio, presenta un volumen de poros superior a 0,10 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente superior a 0,11 cm<sup>3</sup>/g, ventajosamente superior a 0,13 cm<sup>3</sup>/g e inferior a 0,25 cm<sup>3</sup>/g, en particular inferior a 0,20 cm<sup>3</sup>/g, especialmente inferior a 0,18 cm<sup>3</sup>/g, incluso inferior a 0,16 cm<sup>3</sup>/g.  
25
8. Composición polimérica ignífuga según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho polímero es un polímero orgánico, en particular un polímero orgánico termoplástico, termoendurecible o elastómero, natural o sintético.
9. Composición polimérica ignífuga según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho polímero orgánico se selecciona del grupo constituido por un polietileno, un polipropileno, un poliestireno, un copolímero de etileno y propileno (EPR), un terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) con contenido bajo de acetato, un copolímero de etileno y acrilato de metilo (EMA) con contenido bajo de acrilato, un copolímero de etileno y acrilato de etilo (EEA) con bajo contenido de acrilato, un copolímero de etileno y acrilato de butilo (EBA) con bajo contenido de acrilato, un copolímero de etileno y octeno, un polímero basado en etileno, un polímero basado en polipropileno, un polímero basado en poliestireno, un polímero halogenado, una silicona y una mezcla cualquiera de estos compuestos.  
30
10. Composición polimérica ignífuga según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en la que la carga mineral según la presente invención se incorpora en la composición polimérica ignífuga en un nivel de 1 a 80% en peso, ventajosamente de 40 a 75% en peso, con respecto al peso total de dicha composición polimérica ignífuga.  
35
11. Composición polimérica ignífuga según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que las partículas presentan un tamaño de partículas d<sub>90</sub> inferior a 80 μm, preferiblemente inferior a 60 μm.
12. Composición polimérica ignífuga según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que las partículas presentan un tamaño de partículas d<sub>97</sub> inferior a 200 μm, preferiblemente inferior a 100 μm.
13. Uso de una carga mineral que comprende un compuesto de calcio en forma de hidróxido de calcio que presenta una superficie específica calculada según el método BET superior a 25 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente superior a 30 m<sup>2</sup>/g, más preferiblemente, superior a 35 m<sup>2</sup>/g, y todavía más preferiblemente superior a 40 m<sup>2</sup>/g, como aditivo de resistencia al fuego para una composición polimérica ignífuga.  
45
14. Uso según la reivindicación 13, en el que dicho compuesto de calcio en forma de hidróxido de calcio presenta un volumen de poros superior a 0,10 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente superior a 0,11 cm<sup>3</sup>/g, ventajosamente superior a 0,13 cm<sup>3</sup>/g e inferior a 0,25 cm<sup>3</sup>/g, en particular inferior a 0,20 cm<sup>3</sup>/g, especialmente inferior a 0,18 cm<sup>3</sup>/g, incluso inferior a 0,16 cm<sup>3</sup>/g.  
50
15. Uso según la reivindicación 13 o 14, en el que dicha carga mineral comprende además al menos un compuesto de magnesio, en forma de hidróxido de magnesio, como aditivo retardante de llama para una composición polimérica

ignífuga.

16. Uso según la reivindicación 15, en el que el compuesto de calcio y el compuesto de magnesio de dicha carga mineral son dos compuestos separados en mezcla.
- 5 17. Uso según la reivindicación 15, en el que el compuesto de calcio y el compuesto de magnesio de dicha carga mineral están íntimamente ligados y proceden de una extinción de cal viva con una suspensión de hidróxido de magnesio.
- 10 18. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en el que la carga mineral que comprende un compuesto de calcio y un compuesto de magnesio, presenta una superficie específica superior a 20 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente superior a 25 m<sup>2</sup>/g, en particular superior a 30 m<sup>2</sup>/g e inferior a 50 m<sup>2</sup>/g, en particular inferior a 45 m<sup>2</sup>/g, especialmente inferior a 40 m<sup>2</sup>/g, incluso inferior a 35 m<sup>2</sup>/g.
- 15 19. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, en el que dicha carga mineral que comprende un compuesto de calcio y un compuesto de magnesio, presenta un volumen de poros superior a 0,10 cm<sup>3</sup>/g, preferiblemente superior a 0,11 cm<sup>3</sup>/g, ventajosamente superior a 0,13 cm<sup>3</sup>/g e inferior a 0,25 cm<sup>3</sup>/g, en particular inferior a 0,20 cm<sup>3</sup>/g, especialmente inferior a 0,18 cm<sup>3</sup>/g, incluso inferior a 0,16 cm<sup>3</sup>/g.
- 20 20. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19, en el que dicho polímero es un polímero orgánico, en particular un polímero orgánico termoplástico, termoendurecible o elastómero, natural o sintético.
- 25 21. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 20, en el que dicho polímero orgánico se selecciona del grupo constituido por un polietileno, un polipropileno, un poliestireno, un copolímero de etileno y propileno (EPR), un terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) con contenido bajo de acetato, un copolímero de etileno y acrilato de metilo (EMA) con contenido bajo de acrilato, un copolímero de etileno y acrilato de etilo (EEA) con bajo contenido de acrilato, un copolímero de etileno y acrilato de butilo (EBA) con bajo contenido de acrilato, un copolímero de etileno y octeno, un polímero basado en etileno, un polímero basado en polipropileno, un polímero basado en poliestireno, un polímero halogenado, una silicona y una mezcla cualquiera de estos compuestos.
- 30 22. Uso según la reivindicación 20 o la reivindicación 21, en el que la carga mineral se incorpora en la composición polimérica ignífuga en un nivel de 1 a 80% en peso, ventajosamente de 40 a 75% en peso, con respecto al peso total de dicha composición polimérica ignífuga.
- 35 23. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 21, en el que las partículas presentan un tamaño de partículas d<sub>90</sub> inferior a 80 μm, preferiblemente inferior a 60 μm.
- 40 24. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 23, en el que las partículas presentan un tamaño de partículas d<sub>97</sub> inferior a 200 μm, preferiblemente inferior a 100 μm.
- 45 25. Resto de combustión de una composición polimérica ignífuga según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el residuo es un residuo cohesivo que presenta una resistencia mecánica a la rotura por compresión media que es superior a 3 kPa, preferiblemente superior a 8 kPa, de forma preferible superior a 20 kPa y de forma particularmente ventajosa superior a 60 kPa.
26. Resto de combustión según la reivindicación 25, en el que dicho residuo de combustión es atravesado solo por un número de fisuras muy limitado, inferior o igual a 3, preferiblemente inferior o igual a 2, incluso a 1 y de forma particularmente preferida cero, después de combustión según el método normalizado del cono calorimétrico ISO 5660-1 o ASTM E 1354.
27. Resto de combustión según la reivindicación 25 o la reivindicación 26, que presenta, después de combustión según el método normalizado del cono calorimétrico ISO 5660-1 o ASTM E 1354, un tamaño máximo de residuo de combustión cuya sección es equiparable a un cuadrado en el que se puede extraer una muestra sin romper dicho residuo obtenido, superior o igual a 10 mm, preferiblemente superior o igual a 30 mm, preferiblemente superior o igual a 50 mm, a partir de una muestra antes de combustión de sección cuadrada de 100 mm.



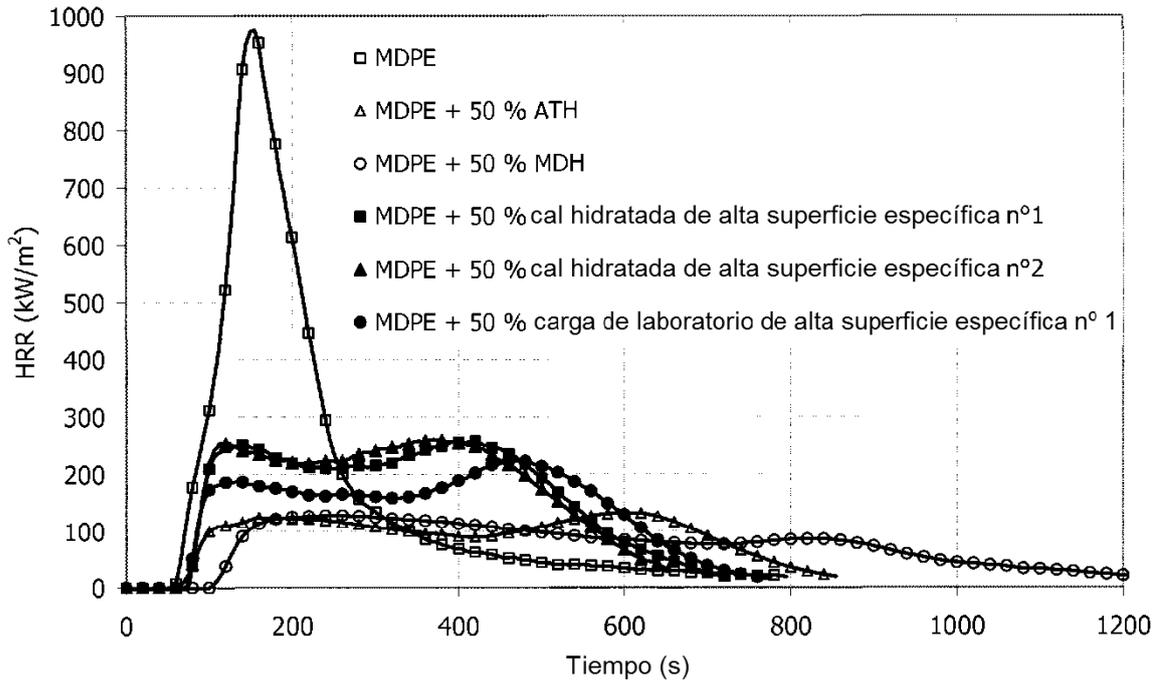
***Fig. 1***



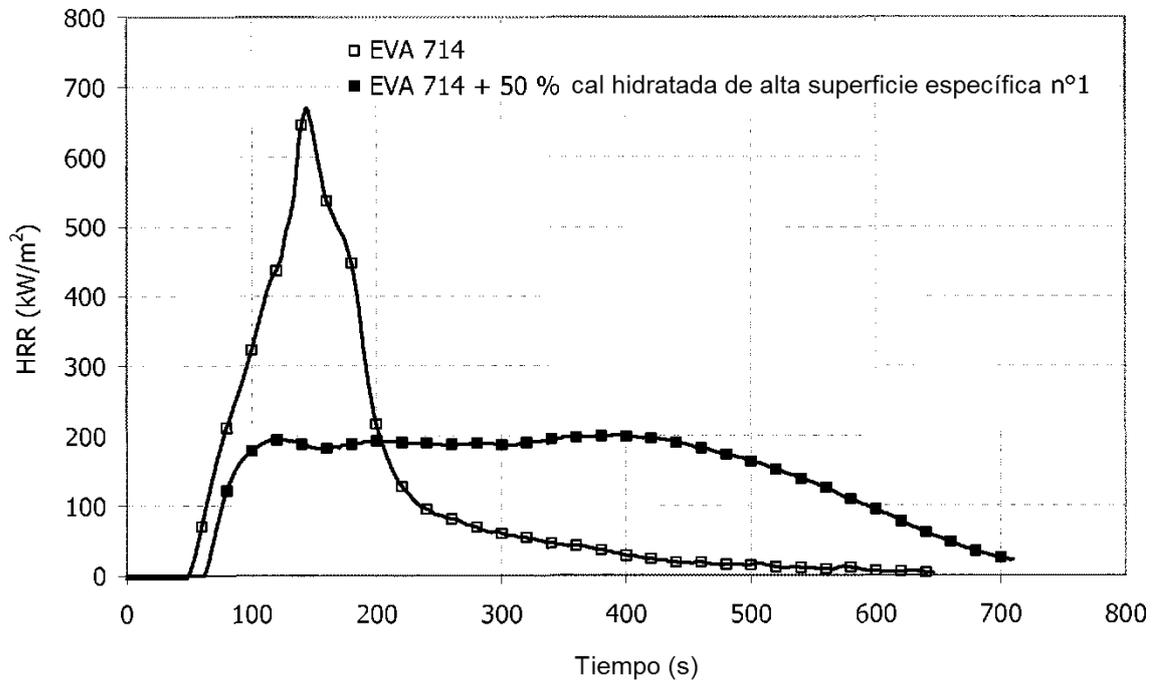
***Fig. 2A***



***Fig. 2B***



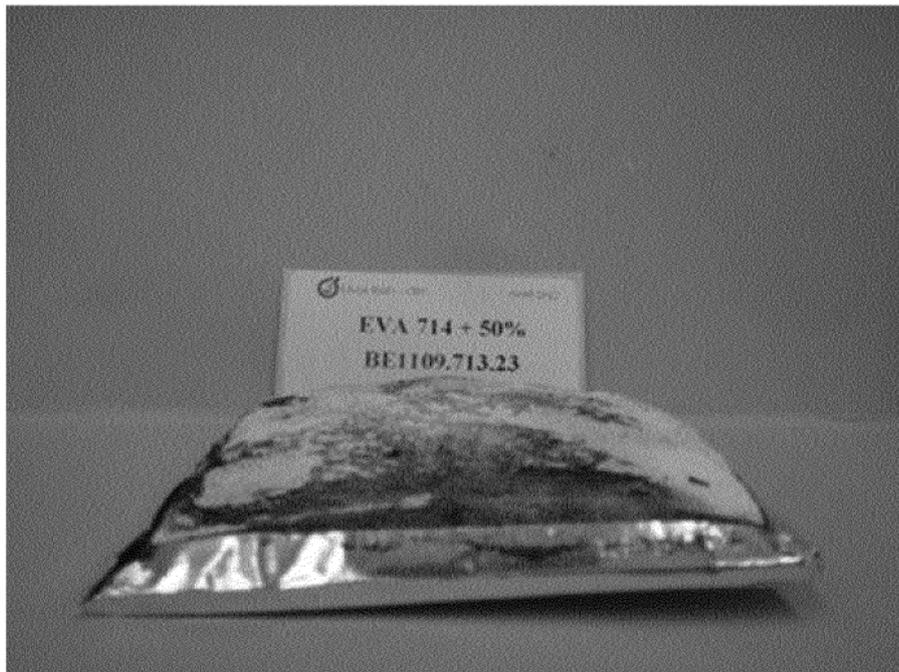
**Fig. 3**



**Fig. 5**



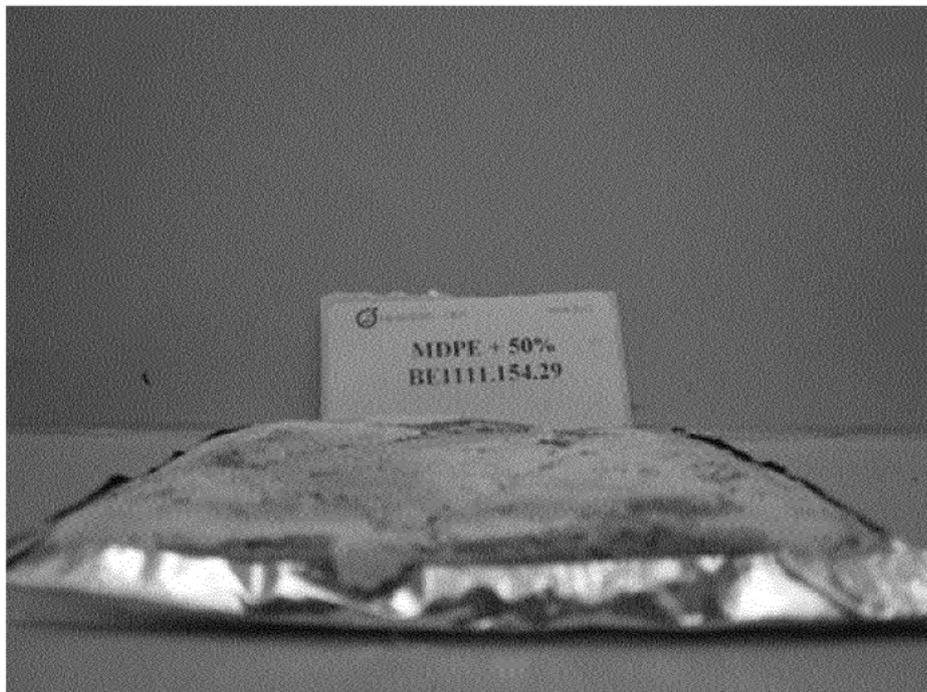
***Fig. 4A***



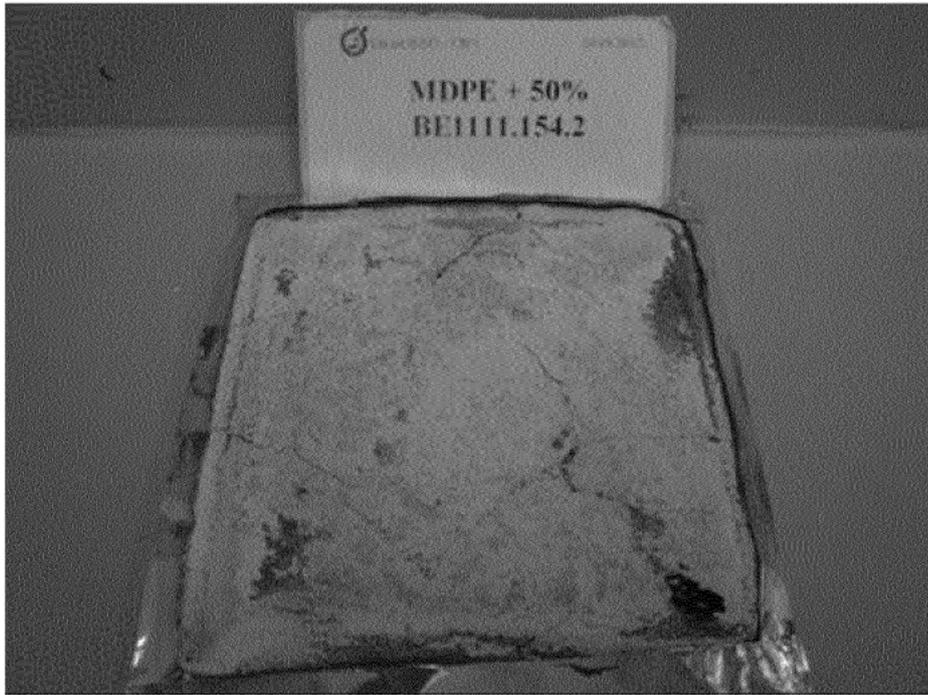
***Fig. 4B***



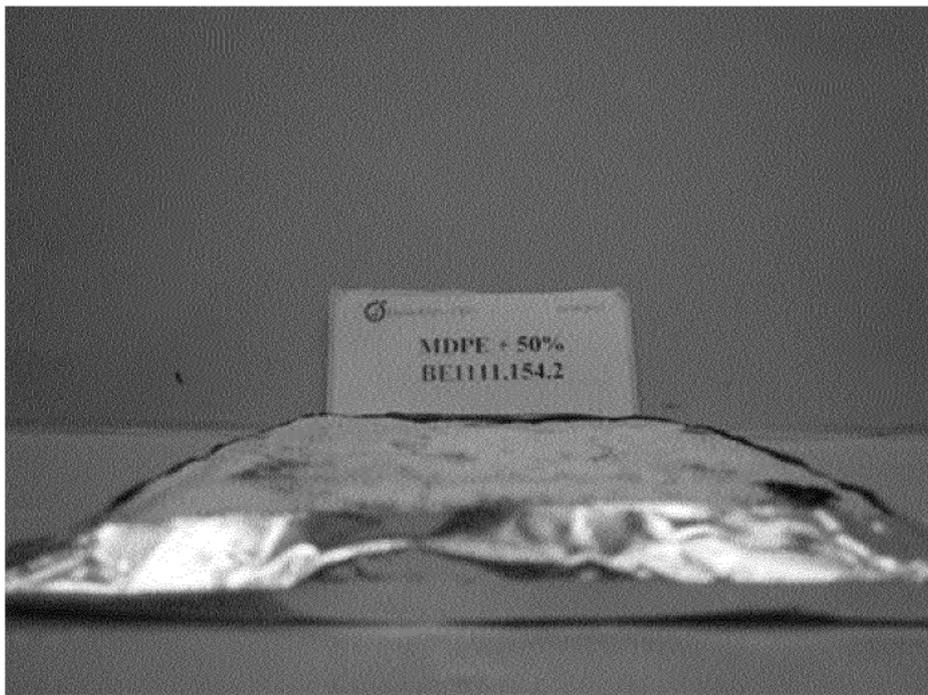
***Fig. 6A***



***Fig. 6B***



***Fig. 7A***



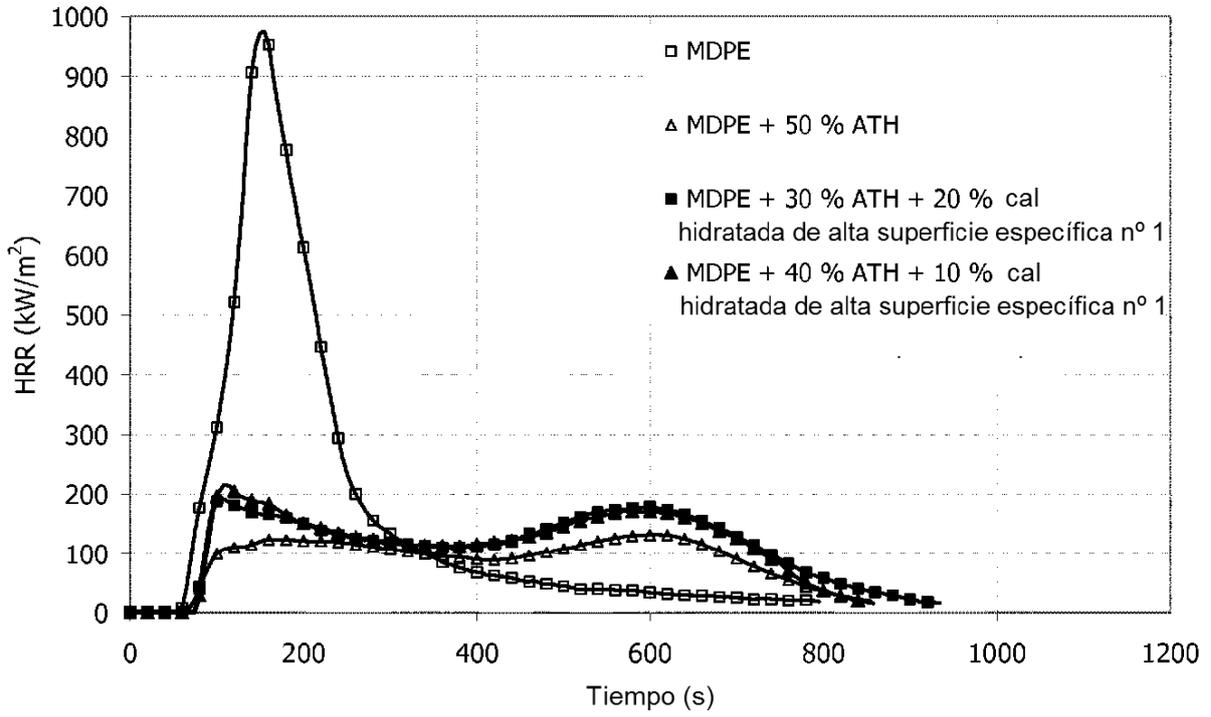
***Fig. 7B***



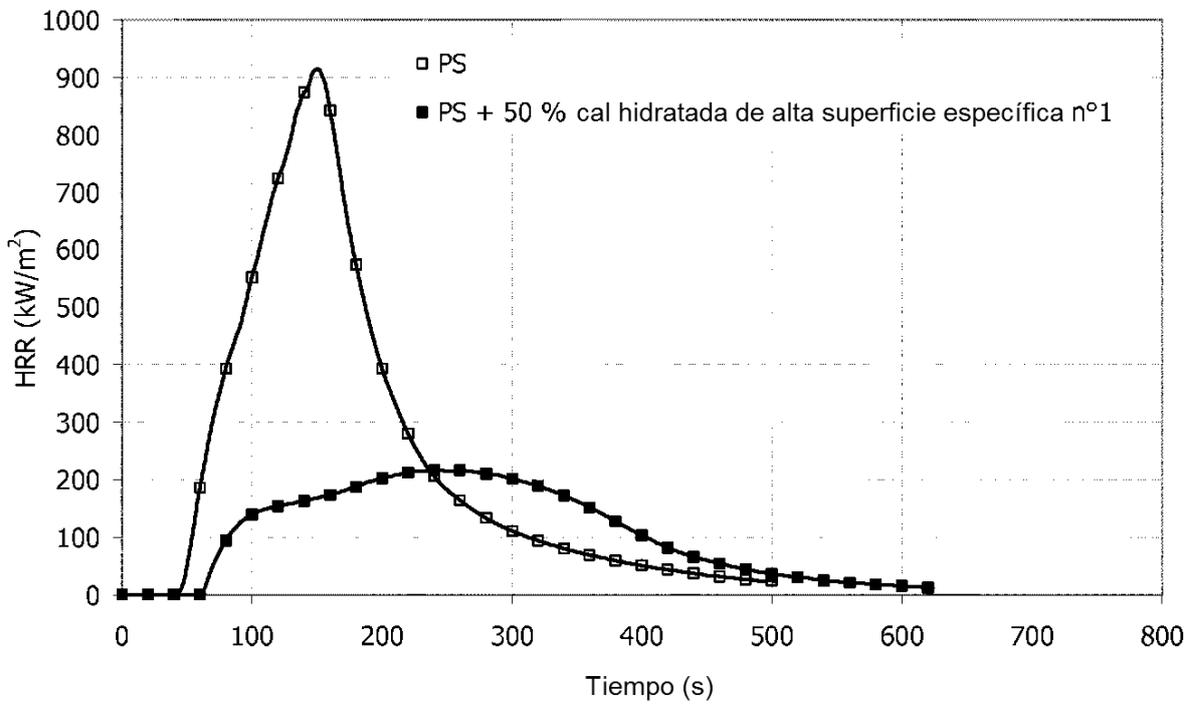
***Fig. 8A***



***Fig. 8B***



**Fig. 9**



**Fig. 12**



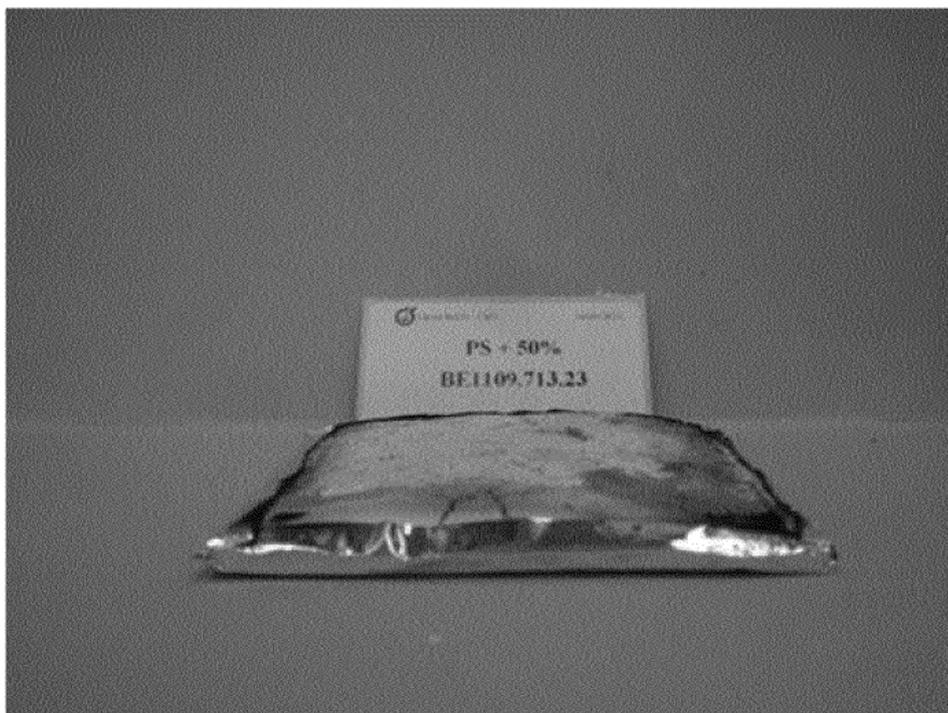
***Fig. 10A***



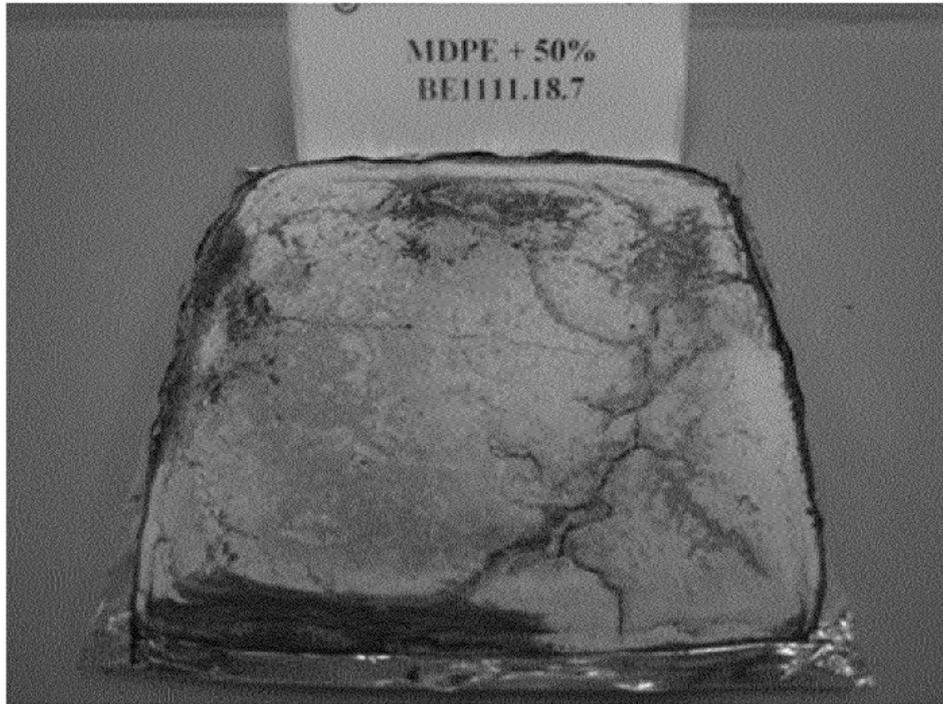
***Fig. 10B***



***Fig. 11A***



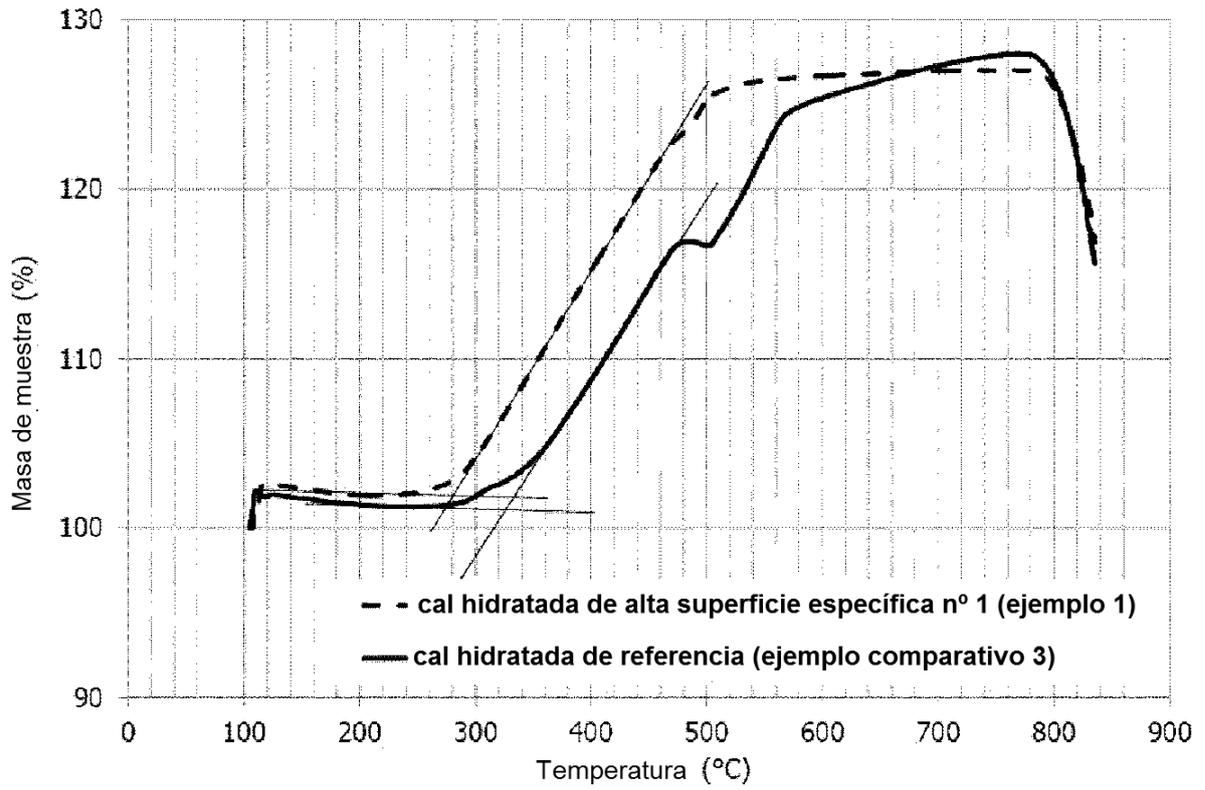
***Fig. 11B***



***Fig. 13A***



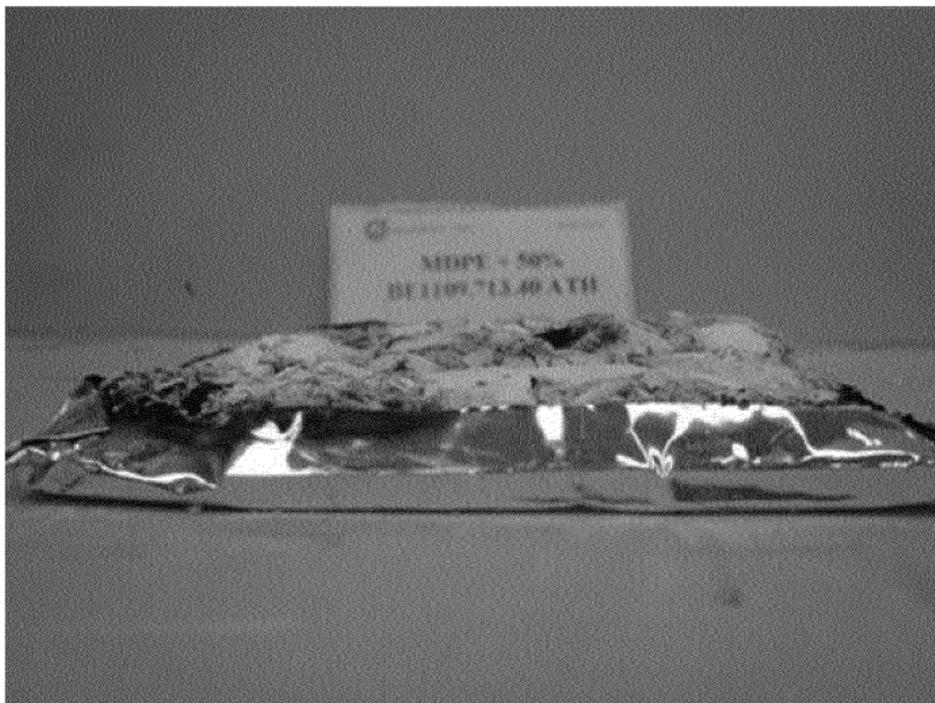
***Fig. 13B***



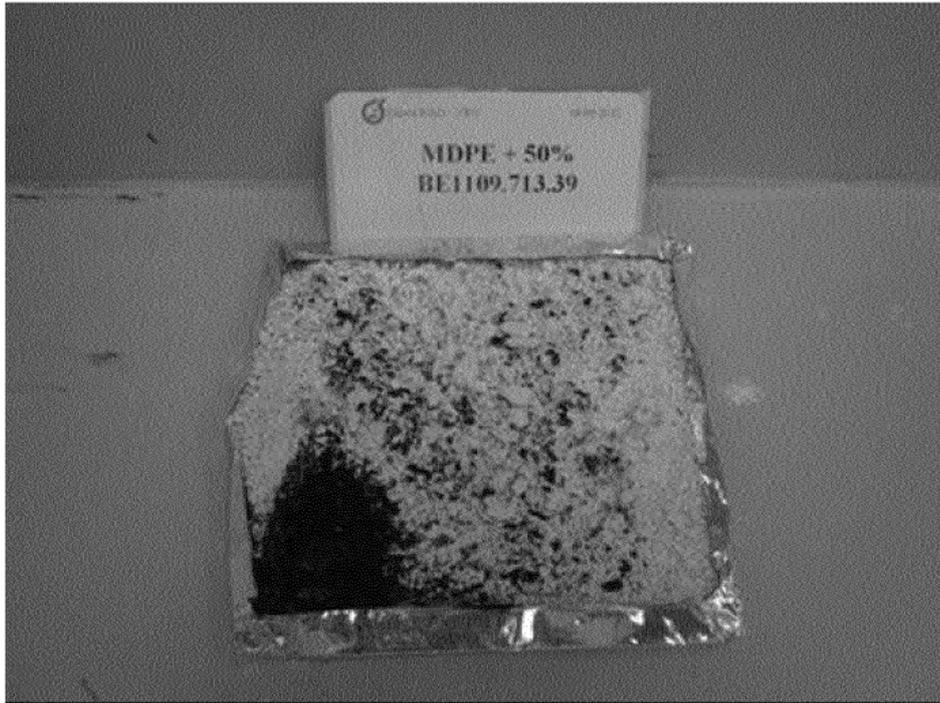
**Fig. 14**



***Fig. 15A***



***Fig. 15B***



***Fig. 16A***



***Fig. 16B***



***Fig. 17A***



***Fig. 17B***



***Fig. 18A***



***Fig. 18B***