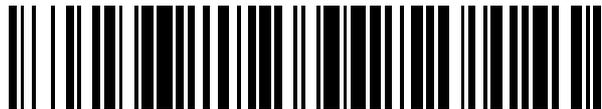


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 944**

51 Int. Cl.:

C09K 21/02 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 3/00 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.07.2013 PCT/EP2013/064764**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14009510**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2013 E 13736574 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 2872593**

54 Título: **Cargas minerales ignífugas y composiciones poliméricas ignífugas**

30 Prioridad:

12.07.2012 BE 201200487
05.09.2012 US 201261696958 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.03.2018

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;
CHOPIN, THIERRY;
LAOUTID, FOUAD y
DUBOIS, PHILIPPE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 658 944 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

Cargas minerales ignífugas y composiciones poliméricas ignífugas

5 La invención se refiere al campo de las composiciones poliméricas ignífugas y por lo tanto a cargas minerales ignífugas o ignífugas para añadir a polímeros como aditivo retardante de llama que comprende un compuesto cálcico y un compuesto magnésico.

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

10 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 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. De la misma forma, hay cargas que cuando
15 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 CO₂, que a continuación van a actuar como
20 diluyentes de gases comburentes y combustibles. Finalmente, se encuentra también la formación de una capa protectora 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
25 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 HRR por sus siglas en inglés *Heat Release Rate* y expresado en kW/m²) 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
30 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. El LOI (índice de oxígeno limitante) sirve para
35 ilustrar la inflamabilidad relativa de materiales según la norma (ASTM D 2863) y corresponde a la tasa de oxígeno límite (en una mezcla de O₂-N₂) por debajo de la cual la combustión, debidamente iniciada, no se propaga y por encima de la cual se propaga. Si la tasa de oxígeno es de 21% en la atmósfera, los materiales que tienen un LOI inferior a 21 se clasificarán como “combustibles”, mientras que los materiales para los que el LOI es superior a 21 se clasificarán como “autoextinguibles”, su combustión no se puede propagar sin un aporte externo de energía.

El ensayo llamado “del epirradiator” (NF P92-505) consiste en someter una placa de dimensiones 70 mm x 70 mm x
40 4 mm a una radiación de calor constante (500 W) y provocar finalmente la inflamación de los gases desprendidos. En cuanto la placa se inflama, el radiador se separa después de 3 segundos, y después se devuelve a su posición inicial cuando la probeta se apaga. Esta operación se repite durante un tiempo mínimo de 5 minutos. Este ensayo permite cuantificar la resistencia a la inflamación de un material (tiempo de ignición) y su autoextinguibilidad (número de igniciones).

45 Existen también otros 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
50 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.

Estas características de resistencia mecánica se evalúan en particular por ensayos de tracción, por ejemplo, según
55 la norma ASTM D638 o ISO 527-1 con una velocidad de alargamiento de 50 mm/min. Este método permite determinar el alargamiento de rotura en porcentajes. Por otra parte, la resistencia al impacto se cuantifica según la norma ISO EN 179-2 que determina la resiliencia en kJ/m².

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 trihidróxido de aluminio representa una parte mayoritaria del mercado actual de los aditivos retardantes de llama. Su temperatura de degradación es del orden de 220°C . Esta degradación endotérmica consume 1050 kJ/kg y conduce a la formación de una capa protectora de óxido de aluminio Al_2O_3 .

Aunque la temperatura de descomposición del ATH es baja en comparación con la de otras cargas minerales, el trihidróxido de aluminio no es adecuado para polímeros que también presentan temperaturas bajas de conformado. Además, deben usarse técnicas de composición a baja temperatura (típicamente extrusora Buss). Desgraciadamente, para tener un efecto retardante de llama eficaz, el ATH debe ajustarse a la matriz polimérica en cantidad de 50-75% en peso de la composición que comprende el polímero y la carga, lo que conlleva una gran degradación de las propiedades mecánicas de la composición en comparación con las propiedades mecánicas del polímero no cargado.

Actualmente la principal alternativa no halogenada al ATH es el MDH. Este hidróxido mineral ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) se descompone a una temperatura más alta que el ATH. Esto permite usar una elección más amplia de polímeros y equipos de conformado más económicos (típicamente extrusora de doble tornillo). El MDH representa partes del mercado muy inferiores en comparación con las del ATH. Sin embargo, ha suscitado un interés creciente estos últimos años. La temperatura de degradación del hidróxido de magnesio es aproximadamente 330°C y esta degradación endotérmica consume 1300 kJ/kg . La degradación del MDH produce MgO que forma una capa protectora hasta alta temperatura.

De nuevo, como el ATH, el contenido de MDH en general está comprendido entre 50 y 75% en peso de la composición que comprende el polímero y la carga, lo que degrada las propiedades mecánicas de esta composición en comparación con las del polímero no cargado. Además, la vía de síntesis de dicho hidróxido es complicada haciendo que esta carga mineral sea más bien prohibitiva.

El dihidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es elevada en comparación con la del ATH o MDH, y por lo tanto, el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ puede usarse como carga solamente en matrices poliméricas cuyas propiedades no se degradan por el contacto con partículas a pH elevado. Debido a esto el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ es menos habitual que el ATH y el MDH.

Se conoce también en el estado de la técnica, el uso como retardante de llama de compuestos de fórmula general $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$.

Por ejemplo, el documento US 5.422.092 describe una carga retardante de llama más eficaz que el hidróxido de magnesio (lo que permite usarla en cantidades menos grandes), y también menos cara (lo que permite limitar los costes de producción de los polímeros). La carga según esta enseñanza es un hidróxido metálico compuesto de tipo solución sólida y de fórmula general $\text{Ca}_{1-x}\text{M}^{2+}_x(\text{OH})_2$ donde M es al menos uno de los metales Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn y donde x está comprendido entre 0,001 y 0,995.

El documento EP 0541329 es muy similar al documento US 5.422.092 descrito antes, pero la solución sólida obtenida es un hidróxido metálico compuesto de fórmula $\text{Ca}_{1-x}\text{M}^{2+}_x(\text{OH})_2$ donde M es un metal divalente entre Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn y donde x está comprendido entre 0,005 y 0,400.

El documento FR 2574083 describe una carga pulverulenta para materias plásticas, en particular para olefinas, basada en dolomías o calizas dolomíticas, de composición: $x\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot y\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot z\text{CaCO}_3$, habiéndose hidratado todo el MgO con presión. Por lo tanto, es una dolomía semicalcinada y totalmente hidratada. Los contenidos de CaCO_3 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ son muy variables y dependen del grado de calcinación de la dolomía.

La patente DE102009034700 describe en cuanto a esto la obtención, por procedimientos descritos como sencillos y económicos, de composiciones basadas en calcio y/o magnesio a partir de productos naturales basados en calcio y/o magnesio. Estas composiciones son submicrométricas incluso micrométricas (partículas primarias $<300 \text{ nm}$, incluso $<200 \text{ nm}$, incluso $<100 \text{ nm}$). La síntesis de dichas partículas submicrométricas incluso nanométricas, implica recurrir a condiciones de calcinación adaptadas de productos naturales (temperatura y duración de la calcinación). Por otra parte, en el caso particular de partículas de dolomía hidratadas, la hidratación de las partículas de óxido obtenidas por calcinación de los productos naturales en las condiciones particulares mencionadas antes, debe realizarse con presión con el fin de garantizar un contenido en MgO residual satisfactorio ($<10\%$ en masa).

El documento US 2006/0188428 describe un aditivo para plásticos obtenido por calcinación y después hidratación de una dolomía, y compuesto principalmente de carbonato de calcio (CaCO_3), carbonato de magnesio (MgCO_3), óxido de magnesio (MgO), hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Este aditivo se usa por

sus propiedades antimicrobianas y por su capacidad de captar el ácido clorhídrico que se libera durante la combustión de composiciones basadas en poli(cloruro de vinilo) (PVC). En este aditivo, la proporción de óxido de magnesio es siempre inferior a la de hidróxido de magnesio.

5 La posibilidad de combinar el uso de $Mg(OH)_2$ y de $Ca(OH)_2$ como cargas retardantes de llama en una matriz polimérica parece que presenta una serie de ventajas. En efecto, el componente de $Mg(OH)_2$ de dicha formulación tendría una función de retardante de llama alrededor de $300^\circ C$, daría lugar a la formación de una capa de carbonización, fenómeno bien conocido en el caso del uso de $Mg(OH)_2$ solo (MDH), y conduciría progresivamente a la formación de una capa protectora de MgO . En paralelo, el componente de $Ca(OH)_2$ empezaría a descomponerse
10 alrededor de $400^\circ C$, teniendo una segunda función de retardante de llama. Al contrario que el ATH, esta combinación debería poder usarse en un gran número de matrices poliméricas debido a las altas temperaturas de descomposición del $Mg(OH)_2$ y el $Ca(OH)_2$, con los equipos usados tradicionalmente para la extrusión de piezas poliméricas cargadas con MDH, y tendría un efecto de retardante de llama en un intervalo de temperaturas mayor que el cubierto solo por el MDH.

15 Por lo tanto, la presente invención tiene por objeto proponer cargas minerales que comprenden un compuesto cálcico y un compuesto magnésico, que permitan mejorar la resistencia al fuego de composiciones poliméricas, según los mecanismos clásicos de los retardantes de llama de tipo hidróxidos metálicos tales como el ATH y MDH, conservando o proporcionando características mecánicas aceptables para la composición polimérica que contiene la carga mineral. De forma ideal, esta carga mineral debería permitir además obtener un residuo de combustión susceptible de constituir una barrera de resistencia al fuego ventajosa.

20 Con este fin, la invención prevé, por lo tanto, una carga mineral pulverulenta que es ignífuga e ignifugante, que comprende un compuesto cálcico y un compuesto magnésico, que se caracteriza porque dicha carga mineral comprende una dolomía semihidratada que responde a la fórmula general $aCaCO_3.bCa(OH)_2.cMg(OH)_2.dMgO.eCaO$, siendo a, b, c, d y e fracciones molares, con $(a + b + e)/(c + d)$ comprendido entre 0,8 y 1,2, y siendo d/c superior a 1, y presentando valores tales que b representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso $\geq 15\%$, c representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso $\geq 1\%$, d representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso $\geq 1\%$, a y e representan respectivamente fracciones molares que corresponden a proporciones en peso siendo las dos $\geq 0\%$, estando dadas dichas proporciones en peso con respecto al peso total de dicha dolomía semihidratada, y porque dicha carga mineral comprende aglomerados de agregados de partículas.

30 Por los términos "partículas" en el sentido de la presente invención, se entiende la discontinuidad sólida más pequeña de la carga mineral observable por microscopio electrónico de barrido (MEB).

Por la expresión "agregados de partículas" se entiende, en el sentido de la presente invención, un conjunto cohesivo de partículas.

35 Por la expresión "aglomerados de partículas" se entiende, en el sentido de la presente invención, un conjunto suelto de agregados de partículas y/o de partículas, que se puede destruir fácilmente por medios mecánicos (ultrasonidos, agitación, cizalladura, vibración...).

40 Como se puede ver, la presente invención describe el uso no de mezclas físicas, sino de un compuesto único que aporta a la vez $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ y MgO . Este compuesto es un derivado dolomítico, llamado también dolomía semihidratada, obtenida por calcinación y después hidratación (extinción con agua) parcial de una dolomía natural. El uso de un compuesto único en lugar de mezclas físicas de dos compuestos presenta una ventaja considerable a nivel práctico, ya que el procedimiento de extrusión de un polímero cargado será más fácil puesto que se usa una carga única en lugar de dos, reduciendo, por ejemplo, el número de dosificadores de polvos en la línea de extrusión. Además, mejora la homogeneidad de la dispersión de $Ca(OH)_2$ y $Mg(OH)_2$ en la matriz polimérica cuando estos dos componentes se aportan mediante una carga única, que es ella misma perfectamente homogénea.

45 La carga mineral según la presente invención, de fórmula general $aCaCO_3.bCa(OH)_2.cMg(OH)_2.dMgO.eCaO$, presenta, por lo tanto, por una parte con respecto a una mezcla física, la ventaja de aportar un componente de $Ca(OH)_2$ y un componente de $Mg(OH)_2$ de forma estrechamente ligada, permitiendo así una incorporación perfectamente homogénea en la composición polimérica ignífuga. Por otra parte, con respecto a una dolomía completamente hidratada, presenta la ventaja de ser un producto mucho más fácil de obtener. En efecto, la dolomía totalmente hidratada, que se puede representar mediante la fórmula molar de tipo $xCaCO_3.yCa(OH)_2.zMg(OH)_2$ y que contiene restos no hidratados de CaO y/o MgO únicamente en cantidades de trazas (menos de 1%), a menudo expresada de forma simplificada por una fórmula $yCa(OH)_2.zMg(OH)_2$, es difícil de obtener, puesto que requiere una hidratación completa de la dolomía calcinada, realizado en general con presión. La dolomía totalmente hidratada de fórmula general $xCaCO_3.yCa(OH)_2.zMg(OH)_2$ sigue siendo actualmente todavía un producto especial.

55 La carga mineral según la presente invención es un producto comparable, esta vez equivalente a un producto de conveniencia. Se trata de la dolomía semihidratada cuya hidratación es controlada y fácil de llevar a cabo, lo que hace que sea un producto menos costoso que la dolomía totalmente hidratada. Según las propiedades de la fuente de dolomía natural y las condiciones de operación controladas de la calcinación y la hidratación de esta dolomía, la

dolomía semihidratada puede presentar una tasa de hidratación de MgO en Mg(OH)₂ variable, así como una granulometría y una composición química variables.

- Es gracias al control de estos parámetros que permiten la síntesis de la dolomía semihidratada, que se ha puesto de manifiesto según la invención una carga mineral particularmente ventajosa como carga mineral retardante de llama cuando se añade a una composición polimérica para obtener una composición polimérica ignífuga. Estas composiciones ignífugas que comprenden la carga mineral según la invención, presentan una ventaja no despreciable en comparación con las composiciones basadas en ATH o MDH, en cuanto que el residuo de combustión recogido al final de la combustión del polímero es cohesivo y se puede incluso calificar de ceramizado, de modo que el compuesto ignífugo (en inglés "flame retardant") es igualmente resistente al fuego (en inglés "fire resistant"). En efecto, durante la descomposición de la matriz polimérica son liberadas grandes concentraciones de CO₂ a la atmósfera de la zona de combustión. Este CO₂ va a reaccionar con el Ca(OH)₂ presente inicialmente en la carga de la composición según la invención o con la cal CaO procedente de una degradación parcial del Ca(OH)₂ para formar carbonato de calcio de fórmula CaCO₃. Este CaCO₃ 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 y MDH. Este efecto cohesivo es particularmente útil en el caso de piezas plásticas usadas en los campos eléctricos o electrónicos (equipo eléctrico o electrónico, cables eléctricos y/o de comunicaciones...); en particular para las cubiertas poliméricas de cables eléctricos, 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 evitar cortocircuitos.
- En este momento, parece que este efecto cohesivo, aunque muy buscado y apreciado, no se obtiene más que en presencia de formulaciones complejas que contienen ATH o MDH como carga retardante de llama, asociada con nanopartículas (arcillas, nanotubos de carbono, sílice...), borato de cinc... como agente 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.
- Igualmente, la captación del CO₂ durante la combustión desplaza el equilibrio de la combustión hacia la formación de CO₂ en detrimento del CO, disminuyendo la toxicidad de los humos. Esto constituye un efecto adicional positivo ligado al uso de las cargas según la invención.

- Cuando se calienta a 5°C/min con aire en un aparato de análisis térmico de tipo termogravimétrico, el componente hidratado (Mg(OH)₂ y Ca(OH)₂) de la carga mineral según la invención, se descompone entre 250 y 600°C, en particular, entre 250 y 560°C, más en particular entre 250 y 520°C. Esta descomposición se hace en dos etapas, primero con la descomposición del Mg(OH)₂ entre 250 y 450°C, en particular entre 250 y 420°C, más en particular entre 250 y 400°C, seguido de la descomposición de Ca(OH)₂ entre 450 y 600°C, en particular entre 420 y 560°C, más en particular entre 400 y 520°C. Otra forma de describir la descomposición de la carga en las mismas condiciones de calentamiento es usar la temperatura a la cual queda 95% de la masa inicial de la muestra, habiéndose perdido ya por deshidroxilación 5% de esta muestra. Esta temperatura se indica T95% y está comprendida entre 350 y 500°C, en particular entre 400 y 460°C.

- En una realización ventajosa de la carga mineral ignífuga o ignífugante, dichos agregados de partículas presentan un d₉₇ < 30 µm, preferiblemente < 20 µm, un d₉₀ < 15 µm, preferiblemente < 10 µm, un d₅₀ < 5 µm, preferiblemente < 4 µm y un d₃ > 0,3 µm, preferiblemente > 0,4 µm después de suspensión en metanol.
- En una realización ventajosa según la presente invención, dicho d₉₇ de los agregados de partículas es inferior a 15 µm, preferiblemente inferior a 10 µm, medido después de suspensión en metanol.

- Preferiblemente, dicho d₉₀ de los agregados de partículas es inferior a 7 µm, preferiblemente inferior a 5 µm medido después de suspensión metanol.

- De forma más preferida, dicho d₅₀ de los agregados de partículas es inferior a 3 µm medido después de suspensión metanol.

- En una realización ventajosa de la carga mineral ignífuga o ignífugante, dichos aglomerados de agregados de partículas presentan un d₉₇ < 150 µm, preferiblemente < 100 µm, un d₉₀ inferior a 30 µm, preferiblemente < 20 µm, un d₅₀ < 8 µm, preferiblemente < 5 µm y un d₃ > 0,4 µm, preferiblemente > 0,5 µm, medidos después de suspensión en metanol.

- Ventajosamente, dicho d₉₇ de los aglomerados de partículas es inferior a 80 µm, preferiblemente inferior a 50 µm, medido después de suspensión en metanol.

- Ventajosamente, dicho d₉₀ de los aglomerados de partículas es inferior a 15 µm, preferiblemente inferior a 10 µm medido después de suspensión metanol.

- Preferiblemente, en la carga mineral según la presente invención, dicha d₅₀ de los aglomerados de partículas es inferior a 4 µm medido después de suspensión en metanol.

La distribución de los tamaños de los aglomerados o agregados de partículas y por lo tanto los valores de d_{97} , d_{90} , d_{50} y d_3 , se miden por granulometría por difracción de rayo láser. Los valores de d_{97} , d_{90} , d_{50} y d_3 , representan respectivamente el diámetro de los aglomerados o agregados de partículas de modo que 97%, 90%, 50% y 3% respectivamente son de tamaño inferior.

- 5 Para la medición de los tamaños de los agregados de partículas, la carga mineral se somete previamente a ultrasonidos durante 1 min.

Ventajosamente, en la carga mineral, las fracciones molares son tales que la relación $(a + b + e)/(c + d)$ está comprendida en el intervalo de 0,90 a 1,15, preferiblemente de 0,95 a 1,10.

- 10 La dolomía cocida que permite la obtención de esta carga hidratada proviene de la calcinación de una dolomía cruda natural de fórmula $y\text{CaCO}_3 \cdot z\text{MgCO}_3$. Se admite habitualmente que las dolomías naturales contienen más de 90 a 95% en masa de dolomita, mineral de fórmula $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, siendo el resto de la composición la mayoría de los casos calcita y/o arcillas. Por esto las dolomías naturales en general tienen una relación molar de Ca/Mg comprendida entre 0,8 y 1,2. Esta relación molar no cambia durante las etapas de calcinación y de hidratación de la dolomía.

- 15 Preferiblemente, la carga mineral según la invención comprende de 1 a 20% en peso, preferiblemente menos de 18% en peso, de forma más preferida menos de 10% en peso, de forma todavía más preferida menos de 8% en peso y de forma todavía más preferida menos de 6% en peso de CaCO_3 con respecto al peso total de dicha dolomía semihidratada.

- 20 Este componente CaCO_3 proviene de una calcinación incompleta de la dolomía cruda antes de la hidratación. De forma preferida, contiene entre 2 y 6% en masa de CaCO_3 . Estos valores se determinan después de la pérdida de masa medida entre 600 y 900°C en aire o en nitrógeno, que corresponde al principio del CO_2 durante la descarbonatación del CaCO_3 . Ventajosamente, la carga mineral según la presente invención comprende menos de 15% en peso, preferiblemente menos de 10% en peso, de forma más preferida menos de 5% en peso, de forma todavía más preferida menos de 3%, en particular menos de 2% de CaO con respecto al peso total de dicha dolomía semihidratada. Este componente CaO es cal viva residual procedente de una hidratación incompleta de la parte cálcica de la dolomía calcinada. De forma preferida, la carga según la invención no contiene CaO residual.

Según la invención, la dolomía está semihidratada y contiene al menos 1% en peso de MgO.

- 30 La carga mineral según la invención contiene en una realización ventajosa al menos 5% en peso, y preferiblemente al menos 10%, ventajosamente al menos 15%, de forma preferida al menos 20% en peso de MgO con resto al peso total de dicha dolomía semihidratada y comprende preferiblemente menos de 41%, en particular menos de 30% en peso de MgO con respecto al peso total de dicha dolomía semihidratada.

- 35 En una realización ventajosa según la presente invención, la carga mineral comprende de 2 a 51% en peso, preferiblemente de 3 a 40% en peso, de forma más preferida de 6 a 30% en peso, de forma todavía más preferida de 8 a 25% en peso de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con respecto al peso total de dicha dolomía semihidratada. De forma ventajosa, la dolomía semihidratada según la invención contiene preferiblemente de 10 a 20% en peso de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con respecto al peso total de dicha dolomía semihidratada.

La relación molar d/c es superior a 1, preferiblemente al menos superior a 2, en particular superior a 4.

- 40 Puesto que estos valores se combinan con los valores de 1 a 20% de CaCO_3 y de 0 a 15% de CaO mencionados anteriormente, implican, siempre para una relación molar de Ca/Mg comprendida entre 0,8 y 1,2, que la proporción másica de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la carga de la composición según esta forma ventajosa de la invención, está comprendida entre 15 y 69%.

En otra realización ventajosa según la invención, la carga mineral comprende de 30 a 65% en peso, ventajosamente de 40 a 60% en peso, preferiblemente de 45 a 55% en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con respecto al peso total de dicha dolomía semihidratada.

- 45 Por otra parte, además de CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO y CaO, la carga mineral de la composición según la invención puede contener las impurezas presentes normalmente en las dolomías naturales, es decir fases derivadas de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO, P_2O_5 , K_2O y/o SO_3 , pero la suma de estas impurezas, expresadas en forma de óxidos precipitados, no supera 5%, preferiblemente 3%, preferiblemente 2% o incluso 1% en peso de la dolomía semihidratada. En particular, la carga de la composición según la invención contiene ventajosamente menos de 1,0% en masa de Fe_2O_3 , preferiblemente menos de 0,7% y preferiblemente menos de 0,5%, de forma que no se modifique significativamente el color de la composición polimérica ignífuga.

- 50 De forma particularmente ventajosa, la carga mineral según la invención presenta una superficie específica, medida por manometría de adsorción de nitrógeno y calculada según el método BET, comprendida entre 6 y 35 m^2/g , preferiblemente entre 7 y 20 m^2/g , de forma más preferida entre 8 y 13 m^2/g .

Preferiblemente, la carga mineral según la invención está exenta de halógenos añadidos, lo que significa que estos están en cantidad de trazas y en todo caso en un contenido inferior a 0,5% en peso.

Otras realizaciones de la carga mineral que siguen la invención se indican en las reivindicaciones adjuntas.

5 La presente invención se refiere también a una composición polimérica ignífuga que comprende una carga mineral según la presente invención y un polímero, incorporándose dicha carga mineral en un nivel de 1 a 80% en peso, ventajosamente de 40 a 75% en peso, en la composición polimérica ignífuga. El polímero puede ser de tipo termoplástico, termoendurecible o elastómero, de origen natural o sintético. Se puede seleccionar, por ejemplo, entre 10 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), un copolímero de etileno y acrilato de metilo (EMA), un copolímero de etileno y acrilato de etilo (EEA), un copolímero de etileno y acrilato de butilo (EBA), un copolímero de etileno y octeno, un polímero basado en etileno, un polímero basado en polipropileno, poliestireno, un polímero halogenado, una silicona o cualquier mezcla de estos compuestos. De forma ventajosa, la matriz polimérica de la composición polimérica de la presente invención comprende al menos un polímero del grupo anterior.

15 Además, la composición polimérica de la presente invención puede contener los aditivos usados habitualmente en las composiciones poliméricas (antioxidantes...).

20 En lo que se refiere al efecto de retardante de llama evaluado por el método del cono calorimétrico, una composición ignífuga según la invención que comprende de 1 a 80% en peso de la carga retardante de llama según la invención y el resto matriz polimérica, presenta un carácter ignífugo al menos equivalente al del mismo polímero cargado con la misma cantidad de ATH o MDH. Por carácter ignífugo equivalente, se entiende un tiempo de ignición al menos igual de largo y un máximo el HRR del mismo orden de magnitud o menor. El tiempo de ignición es el tiempo entre el inicio del calentamiento de la muestra y su ignición.

25 En lo que se refiere a la resistencia mecánica de los polímeros cargados con la carga según la invención, el alargamiento de rotura es más bajo, el módulo de Young es mayor y la resiliencia es más baja en comparación con los valores obtenidos con el polímero hospedante no cargado.

No obstante, este efecto negativo de las cargas minerales en la resistencia mecánica de los polímeros es conocido y aceptado.

30 Otra forma de calificar el efecto retardante de llama de la carga según la invención, es comparar el máximo de la curva de HRR del polímero hospedante no cargado con el máximo de la curva de HRR del polímero cargado con 40 a 75% en peso de la carga de la composición según la invención. La carga de la composición según la invención permite así reducir el máximo de la curva de HRR del polímero hospedante en 50 a 65%, preferiblemente en 65 a 80% y preferiblemente en 80 a 90%.

35 La composición según la presente invención se usa también para mejorar la resistencia al fuego de una formulación o de una pieza terminada o semiterminada según un ensayo de resistencia al fuego (LOI, cono calorimétrico, UL94,...), en particular en el que el máximo de la curva de HRR se reduce en 65%, preferiblemente en 80%.

Ventajosamente, la composición polimérica ignífuga según la presente invención comprende además un agente tensioactivo o un agente de acoplamiento tal como un silano o un ácido graso, para el tratamiento de superficie de dicha carga mineral. Puede contener también en una realización particular un agente de compatibilización, como un polietileno injertado con anhídrido maleico, por ejemplo.

40 Dicha dolomía semihidratada de la carga mineral se puede tratar en la superficie por uno o el otro método descritos en particular en WYPYCH G., *Handbook of fillers*, 3ª ed. 2010, Chemtec Publisher, ISBN 978-1-895198-41-6, en el capítulo 6 "Chemical properties of fillers and filled materials"; pág. 291 y siguientes y resumidos en la tabla 6.1 de esta referencia. En particular, este tratamiento se lleva a cabo mediante un agente tensioactivo o un agente de acoplamiento como por ejemplo un silano o un ácido graso.

45 En una variante según la presente invención, dicho polímero es un polímero orgánico termoplástico.

Además, dicha carga mineral se incorpora ventajosamente en una proporción de 50 a 60% en peso con respecto al peso total de dicha composición polimérica ignífuga.

50 En el caso de algunas matrices poliméricas, por ejemplo de polietileno, la dispersión de la carga según la invención en la matriz polimérica se hace difícil por la carga de superficie de la carga mineral de la composición según la invención, como es también el caso para el ATH y MDH. Como para el ATH y MDH, esta resistencia mecánica de matrices apolares de tipo polietileno cargadas según la invención, se puede mejorar por un tratamiento de superficie de la carga mineral por un agente de recubrimiento o un agente de acoplamiento. Las técnicas de compatibilización de carga/polímero por un tratamiento de superficie son conocidas, en particular las que recurren a los ácidos grasos y las que recurren a los silanos. En el caso de algunas otras matrices poliméricas, por ejemplo EVA, la carga según 55 la invención se puede usar como es sin tratamiento de superficie, a la vez que permite que la composición conserve

las propiedades mecánicas del mismo orden de magnitud que las de las composiciones similares basadas en ATH o MDH.

Otras realizaciones de la composición polimérica ignífuga que siguen la invención están indicadas en las reivindicaciones adjuntas.

- 5 La presente invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de una carga mineral según la presente invención.

Se conocen procedimientos de fabricación de cargas minerales en el estado de la técnica.

10 Por ejemplo, el documento US 5.422.092 describe una carga basada en hidróxido metálico compuesto de tipo solución sólida y de fórmula general $Ca_{1-x}M^{2+}_x(OH)_2$ donde M es al menos uno de los metales Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn y donde x está comprendido entre 0,001 y 0,995. Estas cargas compuestas se pueden obtener por coprecipitación por adición de una base a una solución que contiene iones Ca^{2+} y M^{2+} , por hidratación de una solución sólida de CaO y de MO, por reacción entre una suspensión de $Ca(OH)_2$ y una solución acuosa que contiene iones M^{2+} o también por vía sol-gel. Los productos obtenidos se someten en todos los casos a un tratamiento hidrotérmico después síntesis de 1 h en autoclave a 110-250°C, con el fin de favorecer el crecimiento cristalino e impedir la agregación.

15 El documento EP 0541329 es muy similar al documento US 5.422.092 descrito antes, pero solo describe dos métodos para la fabricación de esta solución sólida. Se trata bien de una reacción entre una base y una solución que contiene iones Ca^{2+} e iones M^{2+} , bien de una reacción entre una suspensión de CaO o $Ca(OH)_2$ y una solución acuosa que contiene iones M^{2+} .

20 Se conoce también la producción a partir de dolomía de cargas totalmente hidratadas de fórmula general $xCaCO_3 \cdot yCa(OH)_2 \cdot zMg(OH)_2$ y que contiene CaO y/o MgO no hidratados únicamente en cantidades de trazas (menos de 1% en peso), o de fórmula simplificada $yCa(OH)_2 \cdot zMg(OH)_2$, con una relación molar y/z comprendida entre 0,8 y 1,2. Esta producción es, no obstante, particularmente compleja. En efecto, una vez calcinada en CaO.MgO, la dolomía debe hidratarse. Sin embargo, el componente MgO de las dolomías cocidas es difícil de hidratar totalmente. En efecto, este componente MgO viene de la descarbonatación del $MgCO_3$ de la dolomía de partida. Esta descomposición en general se hace entre 600 y 800°C. La fracción de $CaCO_3$ de la dolomía natural solo se descarbonata a más de 800°C, por lo que la obtención de la dolomía calcinada CaO.MgO pasa obligatoriamente por un calentamiento de la dolomía cruda alrededor de 900°C o más, es decir, muy por encima de la temperatura de descomposición del $MgCO_3$. Esto tiene como resultado una sobrecocción del MgO que es sometido a fenómenos de crecimiento granular y sinterización por encima de su temperatura de descomposición, fenómenos que reducen su porosidad y su reactividad frente al agua.

25 Los métodos tradicionales usados para favorecer la hidratación del componente MgO de las dolomías calcinadas son el uso de excesos grandes de agua, agua a alta temperatura, incluso reactores que trabajan con presión y a altas temperaturas. Por estas razones, la dolomía totalmente hidratada, de fórmula general $xCaCO_3 \cdot yCa(OH)_2 \cdot zMg(OH)_2$ y que contiene CaO y/o MgO no hidratados únicamente en cantidades de trazas (menos de 1% en peso), o de fórmula simplificada $yCa(OH)_2 \cdot zMg(OH)_2$, sigue siendo actualmente todavía un producto especial.

30 Existe un producto comparable, equiparado esta vez a un producto de conveniencia, es decir la dolomía semihidratada. Este producto se puede describir con una fórmula simplificada del tipo $yCa(OH)_2 \cdot (z-n)Mg(OH)_2 \cdot nMgO$, siempre con una relación molar y/z comprendida entre 0,8 y 1,2, es decir que se trata de una dolomía cuyo componente cálcico se puede considerar en general como que se ha hidratado totalmente, y el componente magnesiano solo se ha hidratado parcialmente. Este tipo de dolomía semihidratada se obtiene por un procedimiento muy sencillo que recurre a hidratadores de cal clásicos, muy habituales en las industrias de calcinación de cal, y usando los mismos mecanismos de reacción que los conocidos en el caso de la extinción de la cal viva.

35 El procedimiento según la presente invención se caracteriza porque comprende las etapas de

- a) calcinación de una dolomía cruda natural de fórmula $sCaCO_3 \cdot tMgCO_3$ con obtención de una dolomía calcinada de fórmula general $xCaCO_3 \cdot yCaO \cdot zMgO$, siendo s, t, x, y y z las fracciones molares con las condiciones $x+y=s$ y $t=z$ y s/t comprendido entre 0,8 y 1,2,
- 50 b) una hidratación incompleta y controlada durante un periodo de tiempo predeterminado comprendido entre 5 minutos y 4 horas, de dicha dolomía calcinada de fórmula general $xCaCO_3 \cdot yCaO \cdot zMgO$ mediante una cantidad predeterminada de una fase acuosa, con formación de una carga mineral en forma de aglomerados de agregados de partículas de fórmula general $aCaCO_3 \cdot bCa(OH)_2 \cdot cMg(OH)_2 \cdot dMgO \cdot eCaO$, siendo a, b, c, d y e fracciones molares con $a=x$, $b+e=y$, $c+d=z$ y con $(a + b + e)/(c + d)$ comprendido entre 0,8 y 1,2, y presentando valores tales que b representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso $\geq 15\%$, c representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso $\geq 1\%$, d representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso $\geq 1\%$, a y e representan respectivamente las fracciones molares que corresponden a proporciones en peso

≥0%, estando dichas proporciones en peso dadas con respecto al peso total de dicha dolomía semihidratada.

En una forma ventajosa de la invención, el procedimiento comprende además un corte granulométrico y/o una trituración de dichos aglomerados de agregados de partículas a 150 μm, de forma que se conserva solo la fracción granulométrica de aglomerados de agregados de partículas que presenten un $d_{97} < 150 \mu\text{m}$.

- 5 Según las propiedades de la fuente de la dolomía natural y las condiciones de operación de la calcinación y la hidratación de esta dolomía, la dolomía semihidratada de forma controlada puede presentar un nivel de hidratación de MgO en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ variable, una granulometría y una composición química variables. Por lo tanto, controlando en particular las condiciones de hidratación y de calcinación, el procedimiento según la invención permite alcanzar una carga mineral en forma de aglomerados de agregados de partículas tal como se han definido anteriormente, de
- 10 fórmula general $a\text{CaCO}_3.b\text{Ca}(\text{OH})_2.c\text{Mg}(\text{OH})_2.d\text{MgO}.e\text{CaO}$, siendo a, b, c, d y e fracciones molares con $(a + b + e)/(c + d)$ comprendido entre 0,8 y 1,2, y presentando valores tales que b representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso ≥15%, c representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso ≥1%, d representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso ≥1%, a y e representan respectivamente las fracciones molares que corresponden a proporciones en peso ≥0%, estando dichas proporciones en peso dadas con
- 15 respecto al peso total de dicha dolomía semihidratada.

- En una realización particular del procedimiento según la invención, dicha hidratación incompleta se lleva a cabo por vía seca añadiendo a una unidad de masa de dicha dolomía calcinada dicha cantidad predeterminada de fase acuosa comprendida entre 0,2 y 0,8 unidades de masa, preferiblemente de 0,4 a 0,6 unidades de masa. En esta
- 20 realización particular del procedimiento según la invención, la carga mineral de fórmula general $a\text{CaCO}_3.b\text{Ca}(\text{OH})_2.c\text{Mg}(\text{OH})_2.d\text{MgO}.e\text{CaO}$, se obtiene en forma de aglomerados de agregados de partículas y/o en forma de agregados de partículas en forma pulverulenta.

- En una variante ventajosa según la presente invención, dicha hidratación incompleta se realiza por vía húmeda añadiendo a una unidad de masa de dicha dolomía calcinada dicha cantidad predeterminada de fase acuosa comprendida entre 2 y 10 unidades de masa, preferiblemente de 3 a 5 unidades de masa, más en particular 4
- 25 unidades de masa.

- En dicha realización particular, dicha carga mineral de fórmula general $a\text{CaCO}_3.b\text{Ca}(\text{OH})_2.c\text{Mg}(\text{OH})_2.d\text{MgO}.e\text{CaO}$, en forma de aglomerados de agregados de partículas y/o de agregados de partículas, se obtiene en forma de una suspensión. En este caso, la carga según la invención se puede obtener en forma pulverulenta por una etapa posterior de separación y secado, opcionalmente seguida de un corte granulométrico y/o una trituración.

- 30 En una realización particular del procedimiento según la invención, dicha hidratación incompleta se realiza por vía casi seca añadiendo a una unidad de masa de dicha dolomía calcinada dicha cantidad predeterminada de fase acuosa comprendida entre 0,9 y 1,9 unidades de masa, preferiblemente de 1,2 a 1,5 unidades de masa. En esta realización particular del procedimiento según la invención, la carga mineral de fórmula general $a\text{CaCO}_3.b\text{Ca}(\text{OH})_2.c\text{Mg}(\text{OH})_2.d\text{MgO}.e\text{CaO}$, se obtiene en forma de aglomerados de agregados de partículas con
- 35 humedad grande y/o en forma de pasta. En este caso, la carga según la invención se puede obtener en forma pulverulenta mediante una etapa posterior de separación y de secado, opcionalmente seguida de un corte granulométrico y/o una trituración. En una variante de la presente invención, la fase acuosa es agua.

- La presente invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de una composición polimérica ignífuga según la presente invención, que comprende una etapa de mezcla de dicha carga mineral ignífuga o ignífugante según la invención, con un polímero orgánico o una mezcla de polímeros orgánicos. En este procedimiento, la composición polimérica ignífuga se puede obtener por el procedimiento según la invención, directamente después de la producción de la carga mineral según la invención o más tarde, por ejemplo, después de adquirir la carga mineral por un intermediario que la obtendría de los autores de la invención.

- 40 Se pueden usar métodos clásicos de incorporación de cargas minerales en una matriz polimérica, por ejemplo, la mezcla en una mezcladora de laboratorio o la extrusión con diferentes tipos de equipos bien conocidos por el experto en la técnica como la extrusora de un solo tornillo, extrusora de doble tornillo, coamasadora (Buss), mezcladora de cámara interna o también amasadora de rodillos.

Otras realizaciones del procedimiento según la presente invención se mencionan en las reivindicaciones adjuntas.

- 45 La presente invención se refiere también al uso de una carga mineral como se ha descrito anteriormente. Más en particular, la presente invención se refiere a un uso de una dolomía semihidratada que responde a la fórmula general $a\text{CaCO}_3.b\text{Ca}(\text{OH})_2.c\text{Mg}(\text{OH})_2.d\text{MgO}.e\text{CaO}$ (siendo a, b, c, d y e fracciones molares con $(a + b + e)/(c + d)$ comprendido entre 0,8 y 1,2, y presentando valores tales que b representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso ≥15%, c representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso ≥1%, d representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso ≥1%, a y e representan respectivamente las fracciones molares que corresponden a proporciones en peso ≥0%, estando dichas proporciones en peso dadas con
- 50 respecto al peso total de dicha dolomía semihidratada) como agente retardante de llama en una composición polimérica ignífuga.

- Estas composiciones ignífugas que comprende la carga ignífuga o ignífuga mineral según la invención, presentan, por lo tanto, como se ha mencionado anteriormente, una ventaja no despreciable en comparación con composiciones basadas en ATH o MDH, en cuanto que el residuo de combustión recogido después de la combustión del polímero es cohesivo y se puede calificar incluso de ceramizado, sin haber recurrido a formulaciones complejas que contienen ATH o MDH como carga retardante de llama, asociadas con nanopartículas o borato de Zn como agente ceramizante. Estos agentes ceramizantes con caros, difíciles de incorporar al polímero y presentan, muchos de ellos, un perfil ecotóxico desfavorable que limita el uso y hace necesaria la búsqueda de sustitutos.
- 5
- Preferiblemente, en el uso según la invención, dicha composición polimérica ignífuga comprende un polímero orgánico, en particular un polímero orgánico termoplástico.
- 10
- En una variante del uso según la invención, dicho polímero orgánico es un polímero orgánico termoplástico apolar, preferiblemente de tipo polietilénico, en un nivel de 20 a 99%, ventajosamente de 40 a 60% en peso, preferiblemente en un nivel de aproximadamente 50% en peso, con respecto al peso total de dicha composición polimérica ignífuga y en la que dicha carga mineral está comprendida entre 1 y 80%, ventajosamente 40 y 60% en peso, con respecto al peso total de dicha composición polimérica ignífuga.
- 15
- En otra variante del uso según la invención, dicho polímero orgánico es un polímero orgánico termoplástico polar, preferiblemente de tipo poliolefínico, en particular de tipo etileno-acetato de vinilo (EVA), en un nivel de 20 a 99%, ventajosamente de 25 a 60% en peso, con respecto al peso total de dicha composición polimérica ignífuga y en la que dicha carga mineral está comprendida entre 1 y 80%, ventajosamente entre 40 y 75% en peso, con respecto al peso total de dicha composición polimérica ignífuga.
- 20
- En otra variante del uso según la invención, dicho polímero orgánico es una mezcla de un polímero orgánico termoplástico apolar, preferiblemente de tipo polietilénico, y un polímero orgánico termoplástico polar, preferiblemente de tipo poliolefínico, en particular de tipo etileno-acetato de vinilo (EVA), estando la proporción total de estos polímeros en un nivel de 20 a 99%, ventajosamente de 25 a 60% en peso, con respecto al peso total de dicha composición polimérica ignífuga y en la que dicha carga mineral está comprendida entre 1 y 80%, ventajosamente 40 y 75% en peso, con respecto al peso de dicha composición polimérica ignífuga.
- 25
- En el caso particular de matrices poliméricas basadas en acetato, hay una formación de ácido acético durante la descomposición del polímero. Puesto que el $Mg(OH)_2$ es soluble en ácido acético mientras que el MgO no lo es, la dolomía semihidratada según la presente invención presenta una ventaja en comparación con un MDH solo o con una dolomía totalmente hidratada de fórmula simplificada $yCa(OH)_2 \cdot zMg(OH)_2$ como se ha descrito antes. En efecto, cuando el $Mg(OH)_2$ se solubiliza pierde su efecto retardante de llama y principalmente su efecto barrera. Esta ventaja de la dolomía semihidratada, y más exactamente de la presencia en la carga de MgO residual, frente al MDH y compuestos totalmente hidratados de tipo $yCa(OH)_2 \cdot zMg(OH)_2$, es más marcada cuanto mayor es la proporción de acetato en la matriz polimérica.
- 30
- Otra ventaja de la dolomía semihidratada con respecto a la dolomía totalmente hidratada o al MDH, ligada a la presencia de MgO , es el efecto supresor de humos (*smoke suppressant* en inglés). En efecto, el MgO favorece la oxidación del gas de combustión, modifica el equilibrio CO/CO_2 y por ello conduce a una cantidad reducida de humos desprendidos.
- 35
- Se entiende que la carga mineral según la invención se puede usar como retardante de llama en combinación con las cargas clásicas de tipo ATH o MDH.
- 40
- Otras realizaciones de uso según la invención se mencionan en las reivindicaciones adjuntas.
- Otras características, detalles y ventajas de la invención saldrán de la descripción dada a continuación, de modo no limitante y que hace referencia a los ejemplos y las figuras.
- La figura 1 es una gráfica que representa los resultados de los ensayos de fuego por cono calorimétrico de los ejemplos 1 a 3.
- 45
- Las figuras 2A y 2B muestran el residuo de combustión obtenido después del ensayo de fuego por cono calorimétrico para la composición del ejemplo 2.
- La figura 3 es una gráfica que representa los resultados de los ensayos de fuego por cono calorimétrico del ejemplo 4.
- La figura 4 es una gráfica que representa los resultados de los ensayos de fuego por cono calorimétrico de los ejemplos 6 y 7.
- 50
- La figura 5 es una gráfica que representa los resultados de los ensayos de fuego por cono calorimétrico del ejemplo 9.
- La figura 6 muestra el residuo de combustión obtenido después del ensayo de fuego por cono calorimétrico para la composición del ejemplo 9.

A modo de comparación, la figura 7 muestra el residuo de combustión obtenido después del ensayo de fuego por cono calorimétrico de una composición similar a la del ejemplo 9 en la que la dolomía semihidratada nº 4 según la invención se ha sustituido por MDH (Magnifin H10) según la técnica anterior.

5 La presente invención se refiere por lo tanto a una carga mineral ignífuga o ignífugante que comprende un compuesto cálcico y un compuesto magnésico, a una composición polimérica ignífuga que comprende esta carga mineral, a sus procedimientos de obtención respectivos y al uso de dicha carga mineral. La carga mineral según la invención está en forma pulverulenta y comprende un compuesto cálcico y un compuesto magnésico en forma de una dolomía semihidratada, es decir, un compuesto único que responde a la fórmula general $a\text{CaCO}_3 \cdot b\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot c\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot d\text{MgO} \cdot e\text{CaO}$, siendo a, b, c, d y e fracciones molares con $(a + b + e)/(c + d)$ comprendido entre 0,8 y 1,2, y presentando valores tales que b representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso $\geq 15\%$, c representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso $\geq 1\%$, d representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso $\geq 1\%$, a y e representan respectivamente las fracciones molares que corresponden a proporciones en peso $\geq 0\%$, estando dichas proporciones en peso dadas con respecto al peso total de dicha dolomía semihidratada.

15 La distribución de tamaños de la carga mineral de la composición según la invención se determina por granulometría láser. Para esta medición, se dispersan 3 g de la carga mineral en 80 cm³ de metanol con agitación magnética, después se recogen algunas gotas de esta suspensión y se introducen en la celda de medición del granulómetro láser (Beckman Coulter LS 13 320 provisto de un dispositivo PIDS (Polarization Intensity Differential Scattering) para la medición de elementos submicrométricos). Se miden los elementos cuyo tamaño está comprendido entre 0,04 y 2000 μm . Los resultados se expresan en forma de percentiles indicados d_x , que representan el diámetro d en μm por debajo del cual se encuentran el x% de las partículas medidas. Se usa d_{97} , d_{90} , d_{50} y d_3 .

25 En un primer momento, la distribución de tamaños de la carga mineral según la invención se mide directamente después de suspender polvo en metanol. Por lo tanto, este método da indicaciones sobre el tamaño de los aglomerados de agrados de partículas de la carga mineral de la composición según la invención. Con este método de medición, dichos aglomerados tienen un d_{97} inferior a 150 μm , preferiblemente a 100 μm , preferiblemente a 80 μm , preferiblemente a 50 μm ; un d_{90} inferior a 30 μm , preferiblemente a 20 μm y preferiblemente a 15 μm incluso a 10 μm , un d_{50} inferior a 8 μm , preferiblemente a 5 μm , preferiblemente a 4 μm u un d_3 superior a 0,4 μm , preferiblemente a 0,5 μm .

30 Un segundo método ha permitido acercarse más al tamaño de las partículas individuales y/o agregados de estas liberándose de los problemas de aglomeración. Esta vez, la suspensión de polvo mineral en metanol se somete a un tratamiento de desaglomeración con ultrasonidos antes de la medición de granulometría láser. La desaglomeración se hace con ayuda de una sonda de ultrasonidos Sonics VC750 con una potencia de 750 W durante 1 min. Esta vez, el d_{97} de las partículas o agregados de partículas de la carga mineral según la invención es inferior a 30 μm , preferiblemente a 20 μm , de forma particular a 15 μm y preferiblemente a 10 μm , su d_{90} es inferior a 15 μm , preferiblemente a 10 μm , preferiblemente a 7 μm y de forma preferida a 5 μm , su d_{50} es inferior a 5 μm , preferiblemente a 4 μm y preferiblemente a 3 μm y su d_3 es superior a 0,3 μm , preferiblemente a 0,4 μm .

35 Se pueden obtener cargas que tienen dichas propiedades de distribución de tamaños de partículas directamente durante la reacción de hidratación de la dolomía, pero de forma ventajosa se obtienen por una separación granulométrica de la dolomía semihidratada (tamizado o separación con aire), incluso por una trituración de la dolomía semihidratada (trituración con chorro de aire, por ejemplo).

40 La presente carga mineral comprende, por lo tanto, aglomerados de agrados de partículas cuyo tamaño está esencialmente comprendido entre los valores de d_3 y d_{97} , es decir entre 0,4 y 150 μm , preferiblemente entre 0,5 y 100 μm , preferiblemente entre 0,5 y 80 μm y de forma más preferente entre 0,5 y 50 μm .

EJEMPLOS

45 Ejemplo 1

50 Uso como carga retardante de llama de una dolomía semihidratada nº 1 obtenida industrialmente por calcinación e hidratación (extinción) de una dolomía natural por vía seca, en una hidratadora industrial clásica. La dolomía procedente de la hidratadora después se separa por diferentes etapas de separación con aire, con el fin de obtener un primer grado granulométrico, indicado grado A. Las propiedades de esta dolomía semihidratada nº 1 de grado A se reúnen en la tabla 1.

55 Esta carga se incorpora en un nivel de 60% en masa en una matriz de copolímero de etileno y acetato de vinilo que contiene 28% de acetato de vinilo (EVA, Escorene UL328, producido por ExxonMobil Chemical). La mezcla entre la matriz polimérica y la carga mineral se lleva a cabo mediante una extrusora de doble tornillo. Después se preparan muestras de polímero cargado que miden 100 x 100 x 4 mm³ a partir de esta mezcla mediante una máquina de moldeo por inyección. Estas muestras se someten a los ensayos mecánicos (alargamiento de rotura y resistencia al impacto) y al ensayo de fuego por cono calorimétrico. Los resultados se comparan con los obtenidos para el polímero hospedante no cargado y para el mismo polímero cargado en las mismas condiciones y en las mismas proporciones de ATH (Albemarle Martinal OL 107 LEO) y de MDH (Albemarle Magnifin H10). Los resultados de

resistencia mecánica se presentan en la tabla 2. Los resultados de los ensayos de fuego por cono calorimétrico se representan en la figura 1.

De forma general, la adición de cargas minerales en una matriz polimérica debilita significativamente las propiedades mecánicas de esta última (disminución del alargamiento de rotura y de la resiliencia).

- 5 En lo que se refiere a la resistencia mecánica (tabla 2) del EVA cargado con 60% de la carga considerada en este ejemplo (dolomía semihidratada nº 1 grado A), aunque el alargamiento de rotura es más pequeño que el medido en el caso del EVA cargado con las cargas de referencia ATH y MDH, la resiliencia es en cambio comparable. Al ser el alargamiento de rotura superior a 40%, esta composición de EVA según la invención sigue siendo adecuada para su uso en la mayor parte de las aplicaciones previstas (en particular, para la fabricación de algunos cables).
- 10 En cuanto al efecto retardante de llama, la figura 1 muestra claramente que la incorporación de 60% de carga según la invención en la matriz de EVA disminuye claramente la energía liberada durante la combustión del polímero (el máximo de la curva de HRR es claramente más pequeño en comparación con el EVA no cargado). Esta disminución es comparable a la medida para la composición de EVA que contiene ATH. Además, es más marcada que la medida para la composición de EVA que contiene MDH. Por otra parte, la liberación de calor es extendida en el tiempo, lo
- 15 que permite evitar los puntos calientes que están en el origen de la propagación del fuego de una habitación a otra.

Como se ha explicado antes, la ventaja de la carga según la invención con respecto al MDH provendría de la presencia de MgO no hidratado en la carga mineral de la composición según la invención. En el caso de la dolomía semihidratada, si la fracción de $Mg(OH)_2$ es afectada por el ácido acético, la fracción de MgO, no soluble en ácido acético, sigue siendo eficaz, en particular para la formación de una capa protectora de carbonización.

- 20 Finalmente, el inicio de la combustión (tiempo de ignición) se retrasa en comparación con el polímero no cargado y el retraso observado es comparable al obtenido con la composición de EVA que contiene ATH.

Ejemplo 2

- 25 Uso como carga retardante de llama de una dolomía del mismo origen que la usada en el ejemplo 1 (dolomía semihidratada nº 1), pero esta vez, la granulometría de la dolomía procedente de la hidratadora se ha controlado mediante diferentes etapas de separación al aire con el fin de obtener un segundo grado granulométrico, indicado grado B, más fino que el grado A del ejemplo 1. Las propiedades de esta dolomía semihidratada nº 1 de grado B se reúnen también en la tabla 1.

- 30 Como en el ejemplo 1, esta carga se incorpora en el EVA en las mismas proporciones y con las mismas condiciones experimentales. Los resultados de resistencia mecánica se presentan en la tabla 2 a continuación. Los resultados de estos ensayos de fuego se representan en la figura 1.

- 35 La tabla 2 indica que la disminución del tamaño de las partículas en comparación con el grado A descrito en el ejemplo 1, permite mejorar la resistencia mecánica de la composición (aumento a la vez del alargamiento de rotura y de la resiliencia). Por otra parte, aunque el alargamiento de rotura para este ejemplo 2 sigue siendo inferior al medido para las composiciones basadas en ATH y MDH, la resiliencia en cambio es más alta para la carga según este ejemplo 2 que para las composiciones que contienen estas cargas de referencia ATH y MDH.

- 40 En cuanto al efecto retardante de llama (figura 1), la curva que representa la liberación de calor durante la combustión de la composición en función del tiempo sigue siendo claramente inferior a la del EVA no cargado o que contiene MDH. En cambio esta vez es ligeramente más alta que la que corresponde a la composición que contiene ATH o la composición del ejemplo 1. Esta diferencia se debe probablemente a la mayor reactividad del $Mg(OH)_2$ de la dolomía semihidratada de grado B en comparación con la del grado A, debido a que las partículas de $Mg(OH)_2$ son más finas. Por lo tanto, el $Mg(OH)_2$ es degradado más fácilmente por el ácido acético desprendido durante la combustión del EVA. No obstante, el efecto retardante de llama del presente ejemplo es satisfactorio.

- 45 La observación de los residuos de combustión obtenidos después del ensayo de fuego por cono calorimétrico, que se muestran en las figuras 2A y 2B, permite decir que después de su combustión, la composición de este ejemplo ha llevado a la formación de un residuo que es cohesivo en comparación con los residuos obtenidos para las composiciones basadas en el mismo EVA y MDH y ATH, cuyos residuos parecen un polvo o una ceniza. El residuo se presenta en forma de una capa única y no fisurada, ni siquiera en la superficie, que globalmente tiene la misma forma que la muestra antes de la combustión, a pesar, no obstante, de una hinchazón que ha tenido lugar durante la combustión de la composición. Este residuo presenta una cierta solidez, en particular una resistencia mecánica en
- 50 compresión elevada (del orden de 200 kPa en un ensayo de rotura que no se describe en la presente memoria).

Ejemplo 3

- 55 Uso como carga retardante de llama de una dolomía del mismo origen que la usada en los ejemplos 1 y 2 (dolomía semihidratada nº 1), pero esta vez, la dolomía procedente de la hidratadora después se separa por una separación con aire con el fin de cortar la curva granulométrica de los aglomerados a 80 μm , después la fracción <80 μm así obtenida se tritura en una trituradora de chorro de aire con el fin de obtener un tercer grado granulométrico, indicado

grado C, todavía más fino que el grado B descrito en el ejemplo 2. Las propiedades de esta dolomía semihidratada nº 1 de grado C se reúnen en la tabla 1.

5 Como en el ejemplo 1, esta carga se incorpora en el EVA en las mismas proporciones y con las mismas condiciones experimentales. Los resultados de resistencia mecánica se presentan en la tabla 2 a continuación. Los resultados de los ensayos del efecto retardante de llama, se representan en la figura 1. Estos resultados son similares a los obtenidos para la composición del ejemplo 2.

Ejemplo 4

La carga mineral usada en la composición de este ejemplo es la misma que la descrita en el ejemplo 2.

10 Esta vez, esta carga se incorpora en un nivel de 50% en peso en la matriz de polietileno de densidad media (MDPE 3802, grado para cable producido por Total) usando una mezcladora de tipo Brabender. A continuación placas preparadas con una prensa hidráulica que miden 100 x 100 x 4 mm³ en el ensayo de fuego (cono calorimétrico) y probetas, recortadas a partir de placas de 3 mm de espesor, se han sometido a los ensayos mecánicos (alargamiento de rotura y resistencia al impacto). Los resultados obtenidos para la composición según la invención se comparan con los resultados obtenidos para el polímero hospedante no cargado y para el mismo polímero
15 cargado en las mismas condiciones y con las mismas proporciones de ATH y de MDH. Los resultados de resistencia mecánica se presentan en la tabla 2. Los resultados de estos ensayos de fuego por cono calorimétrico se representan en la figura 3.

20 El uso de la dolomía semihidratada en el MDPE disminuye muy claramente el desprendimiento de calor durante la combustión en comparación con el MDPE no cargado (figura 3). Tanto los resultados mecánicos como el efecto retardante de llama medidos con esta composición según la invención son similares a los medidos para la composición de MDPE y ATH. La energía desprendida (HRR) con la composición de este ejemplo según la invención, es análoga a la de la composición de MDPE y MDH. Este desprendimiento de calor está muy extendido en el tiempo y la combustión se retarda con respecto al polímero no cargado.

Ejemplo 5

25 La composición de este ejemplo es similar a la del ejemplo 4 (MDPE cargado con 50% de dolomía semihidratada nº 1 de grado B), salvo que la carga mineral se trata en superficie con 4% de estearato de calcio antes de incorporarla en la matriz polimérica.

30 Este tratamiento de superficie se lleva a cabo introduciendo con agitación en una mezcladora de tipo Lödige M20 previamente calentada a 60°C, 2 kg de una mezcla de dolomía semihidratada nº 1 de grado B y estearato de calcio sólido en polvo (4% con respecto a la masa de dolomía). La temperatura a continuación se sube a 200°C (hacen falta aproximadamente 17 minutos para pasar de 60 a 200°C). Cuando esta se ha estabilizado, la mezcla se queda a esta temperatura durante 10 minutos con agitación antes de enfriarla y sacarla de la mezcladora.

35 Los resultados mecánicos correspondientes a esta composición se reúnen en la tabla 2. El tratamiento de superficie de la dolomía semihidratada nº 1 de grado B con 4% de estearato de calcio permite mejorar las propiedades mecánicas de la composición de MDPE.

Ejemplo 6

40 Uso como carga retardante de llama de una dolomía semihidratada nº 2 obtenida industrialmente por calcinación e hidratación de una dolomía natural. Esta dolomía natural procede de otro yacimiento que la dolomía natural usada en los ejemplos 1 a 5 para la obtención de la dolomía semihidratada nº 1 de grado A, B y C. En cambio, los procedimientos de calcinación e hidratación que permiten pasar de la dolomía natural a la dolomía semihidratada son comparables. De nuevo, la hidratación se lleva a cabo por vía seca en una hidratadora clásica. A continuación la granulometría de la dolomía procedente de la hidratadora se controla por diferentes etapas de separación con aire, con el fin de obtener un grado granulométrico adaptado al uso de esta dolomía semihidratada como carga retardante de llama. Las principales propiedades de esta dolomía semihidratada nº 2 se encuentran en la tabla 3.

45 De forma similar a la descrita en los ejemplos 1 a 3, esta carga se incorpora en un nivel de 60% en masa en la matriz de EVA. Esta muestra se somete al ensayo de fuego (cono calorimétrico). Los resultados obtenidos para la composición según la invención se comparan en la figura 4 con los resultados obtenidos para el polímero hospedante no cargado y para el mismo polímero cargado en las mismas condiciones y con las mismas proporciones de ATH y de MDH. El uso de la dolomía semihidratada nº 2 en el EVA (figura 4) disminuye muy
50 claramente el desprendimiento de calor durante la combustión en comparación con el EVA no cargado.

Ejemplo 7

Uso como carga retardante de llama de una dolomía semihidratada nº 3 obtenida por hidratación en laboratorio de una dolomía calcinada procedente de una calcinación en condiciones clásicas en un horno industrial. La dolomía natural a partir de la cual se obtienen la dolomía calcinada y después la dolomía semihidratada nº 3, provienen del

mismo yacimiento que la dolomía natural usada para la producción de la dolomía semihidratada nº 1 de grado A, B o C, usada en los ejemplos 1 a 5. El horno usado para la calcinación de esta dolomía también es idéntico, pero esta vez, al contrario que en los ejemplos 1 a 5, la hidratación ya no se hace de forma industrial en una hidratadora por vía seca clásica, sino por vía húmeda en el laboratorio añadiendo 200 g de dolomía calcinada en 670 g de agua desmineralizada a 40°C con agitación, en un recipiente isoterma y continuando la reacción de hidratación hasta que la temperatura de la suspensión se estabiliza a 55°C ($\pm 0,5^\circ\text{C}$). Después de la hidratación, la dolomía semihidratada se filtra en un Büchner y después se seca durante 1 noche a 150°C antes de ser desaglomerada de forma grosera y después finalmente triturada. Las principales propiedades de la dolomía semihidratada nº 3 se encuentran en la tabla 3.

10 Esta dolomía semihidratada nº 3 después se incorpora en la matriz de EVA según el modo de operación descrito en el ejemplo 1. El efecto retardante de llama de esta composición se ilustra en la figura 4.

El uso de la dolomía semihidratada nº 3 en el EVA (figura 4) disminuye muy claramente el desprendimiento de calor durante la combustión en comparación con el EVA no cargado.

Ejemplo 8 - LOI

15 Se prepararon probetas que corresponden a las composiciones de los ejemplos 1 y 2 (EVA + 60% en peso de la dolomía nº 1 de grado A y de grado B respectivamente), después se cortaron con una embutidora en la forma necesaria para la medición del LOI. El LOI se midió según la norma ASTM D2863 y los valores obtenidos se presentan en la tabla 4.

20 Siendo la tasa de oxígeno de 21% en la atmósfera, este resultado muestra que el polímero de referencia que tiene un LOI de 21% es "combustible". En cambio, la formulación según la invención tiene un LOI superior a 21% y por lo tanto se convierte en autoextinguible.

Ejemplo 9

Uso de una dolomía semihidratada nº 4 durante la preparación a una escala piloto de una composición polimérica ignífuga.

25 La dolomía semihidratada usada como carga en este ejemplo es un producto industrial comparable a la dolomía semihidratada de grado B usado en la composición del ejemplo 2 y descrita en la tabla 1. No obstante, para este ejemplo, se tomaron muestras de una cantidad claramente mayor de esta dolomía (aproximadamente 800 kg) en el sitio de producción, y después se ha controlado la granulometría mediante una etapa de separación con aire con el fin de obtener un grado granulométrico fino equivalente al grado B del ejemplo 2. Las principales características de esta dolomía promediadas de varias tomas de muestra, se dan en la tabla 5.

30 Esta dolomía semihidratada nº 4 se ha incorporado en un nivel de 60% en masa en una composición polimérica descrita en la tabla 6. Los diferentes polímeros (Exact 8203, Alcudia PA440, Fusabond E226 y Antioxydant AO25) en un primer momento se mezclaron en proporciones adaptadas a la formulación de la tabla 6. Esta mezcla polimérica se puso a continuación en una tolva dosificadora. En cuanto a la dolomía semihidratada nº 4, se introdujo en una
35 segunda tolva dosificadora. Estas dos tolvas se conectaron en las entradas de una coamasadora (tipo Bus) equipada con un tornillo de 47 mm de diámetro y que presenta una relación de longitud/diámetro del tornillo de 11. El caudal de producción se fijó en 15 kg/hora). La temperatura media a lo largo de la coamasadora es del orden de 160°C aproximadamente, más o menos elevada en las diferentes zonas de alimentación/mezcla/transporte que se suceden a lo largo de la longitud del tornillo. A la salida de la coamasadora, el producto llega en un monotornillo que lo transporta hasta una hilera, a la altura de la cual la materia es empujada a través de 6 agujeros de 3 mm de diámetro cada uno. Una cuchilla gira de forma continua cerca de los agujeros para cortar los hilos de 3 mm de diámetro en gránulos cilíndricos de 3 mm de diámetro y 3 mm de altura aproximadamente. La zona de extrusión/granulación es enfriada continuamente mediante agua. Después los gránulos se separan del agua de enfriamiento y después se secan aproximadamente 1 h a 50°C.

45 En un segundo momento los gránulos así preparados se extruyeron para formar una banda de aproximadamente 10 cm de longitud por 2 mm de espesor mediante una extrusora de monotornillo a 160°C.

Se recortaron 5 probetas en esta banda con el fin de llevar a cabo las mediciones de alargamiento de rotura. La media de estas 5 medidas es del orden de 170%, y se compara con un alargamiento de rotura del orden de 350% para la misma formulación extruida en condiciones exactamente similares, pero en la que la carga mineral es MDH Magnifin H10 de Albemarle en sustitución de la dolomía semihidratada nº4.

55 Se llevaron a cabo ensayos de fuego por cono calorimétrico en los gránulos. Los resultados de estos ensayos se ilustran en la figura 5 (curva C), donde se comparan con los resultados del ensayo de cono calorimétrico de la misma composición polimérica no cargada (curva A) y de una composición idéntica cargada con 60% de masa de (Magnifin H10) (curva B). Estas curvas confirman una vez más el efecto retardante de llama muy claro de la dolomía semihidratada, efecto prácticamente similar al del MDH (según el máximo de la curva de HRR) a pesar del tiempo de ignición más corto que el observado para la composición basada en MDH (según la técnica anterior).

5 Los residuos obtenidos después de estos ensayos de cono calorimétrico se presentan en las figuras 6 y 7 para las composiciones basadas en dolomía semihidratada n° 4 y basadas en MDH, respectivamente. La figura 6 como las figuras 2A y 2B, ilustran la formación de un residuo cohesivo e hinchado después de la combustión de la composición cargada con dolomía semihidratada. Al contrario, el residuo de combustión de la composición basada en MDH según la técnica anterior (figura 7) no es cohesivo y se rompe en trozos. El residuo obtenido a partir de la composición basada en dolomía semihidratada es también claramente más blanco que el obtenido en el caso de la composición con MDH.

| Tabla 1 | | Dolomía semihidratada nº 1 grado A (ejemplo 1) | | Dolomía semihidratada nº 1 grado B (ejemplos 2, 4 y 5) | | Dolomía semihidratada nº 1 grado C (ejemplo 3) | |
|---|-------------|--|-------------|--|-------------|--|--|
| | % en masa | Número de moles | % en masa | Número de moles | % en masa | Número de moles | |
| CaCO ₃ | 5,7 | a = 0,057 | 4,8 | a = 0,048 | 15,1 | a = 0,151 | |
| Ca(OH) ₂ | 52,5 | b = 0,708 | 55,3 | b = 0,747 | 47,6 | b = 0,642 | |
| Mg(OH) ₂ | 10,9 | c = 0,186 | 11,1 | c = 0,190 | 16,1 | c = 0,277 | |
| MgO | 24,9 | d = 0,618 | 24,6 | d = 0,610 | 18,8 | d = 0,467 | |
| CaO | 3,4 | e = 0,061 | 1,8 | e = 0,032 | 0,0 | e = 0,000 | |
| Ca/Mg (mol) | | 1,03 | | 1,03 | | 1,07 | |
| Algunas impurezas ⁽¹⁾ | 2,19 ± 0,15 | | 2,45 ± 0,15 | | 1,50 ± 0,15 | | |
| Fe ₂ O ₃ | 0,56 ± 0,05 | | 0,45 ± 0,05 | | 0,41 ± 0,05 | | |
| Humedad 150°C | 0,50 ± 0,02 | | 0,80 ± 0,02 | | 1,50 ± 0,02 | | |
| Surface BET (m ² /g) | 10,0 | | 11,3 | | 11,0 | | |
| Granulometría 1 ⁽²⁾ | | | | | | | |
| d ₃ (µm) | 0,6 | | 0,6 | | 0,7 | | |
| d ₁₀ (µm) | 1,2 | | 1,1 | | 1,0 | | |
| d ₅₀ (µm) | 4,7 | | 3,2 | | 2,4 | | |
| d ₉₀ (µm) | 13,0 | | 7,4 | | 6,2 | | |
| d ₉₇ (µm) | 36,2 | | 9,8 | | 30,1 | | |
| d ₁₀₀ (µm) | 92,1 | | 76,4 | | 69,6 | | |
| Granulometría 2 ⁽²⁾ | | | | | | | |
| d ₃ (µm) | 0,5 | | 0,5 | | 0,5 | | |
| d ₁₀ (µm) | 1,0 | | 0,9 | | 0,8 | | |
| d ₅₀ (µm) | 3,2 | | 2,7 | | 1,7 | | |
| d ₉₀ (µm) | 7,4 | | 6,2 | | 3,5 | | |
| d ₉₇ (µm) | 9,4 | | 7,4 | | 4,7 | | |
| d ₁₀₀ (µm) | 15,7 | | 11,8 | | 8,2 | | |
| T descomposición Mg(OH) ₂ (°C) | 250-420°C | | 250-420°C | | 250-400°C | | |
| T descomposición Ca(OH) ₂ (°C) | 420-600°C | | 420-600°C | | 400-540°C | | |
| T 95% (°C) | 440°C | | 443°C | | 380°C | | |

⁽¹⁾: SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ + MnO + P₂O₅ + K₂O + SO₃

⁽²⁾: medición del tamaño de los aglomerados por granulometría láser en el polvo no desaglomerado

⁽³⁾: medición del tamaño de los agregados por granulometría láser en el polvo desaglomerado por ultrasonidos

Tabla 2

| Ejemplo | Matriz polimérica | Carga mineral | % másico de carga mineral en la composición | Alargamiento de rotura (%) | | Resiliencia (kJ/m ²) | |
|---------|-------------------|---|---|----------------------------|-----------|----------------------------------|-----------|
| | | | | Valor | Error (±) | Valor | Error (±) |
| | EVA | - | - | 300 | 35 | 6 | 1 |
| | EVA | ATH Martinal OL 107 LEO | 60 | 113 | 20 | 20 | 1 |
| | EVA | MDH Magnifin H10 | 60 | 167 | 24 | 24 | 3 |
| 1 | EVA | Dolomia semihidratada nº 1 grado A | 60 | 44 | 3 | 24 | 2 |
| 2 | EVA | Dolomia semihidratada nº 1 grado B | 60 | 62 | 4 | 28 | 2 |
| 3 | EVA | Dolomia semihidratada nº 1 grado C | 60 | 61 | 6 | 28 | 2 |
| | MDPE | - | - | 716 | 14 | 61 | 4 |
| | MDPE | ATH Martinal OL 107 LEO | 50 | 7 | 2 | 2 | 1 |
| | MDPE | MDH Magnifin H10 | 50 | 12 | 9 | 10 | 1 |
| 4 | MDPE | Dolomia semihidratada nº 1 grado B | 50 | 6 | 1 | 4 | 1 |
| 5 | MDPE | Dolomia semihidratada nº 1 grado B tratada con 4 % de estearato de Ca | 50 | 14 | 3 | 4 | 1 |

ES 2 658 944 T3

| Tabla 3 | Dolomía semihidratada nº 2 (ejemplo 6) | | Dolomía semihidratada nº 3 (ejemplo 7) | |
|--|---|-----------------|---|-----------------|
| | % en masa | Número de moles | % en masa | Número de moles |
| CaCO ₃ | 10,1 | 0,101 | 6,0 | 0,060 |
| Ca(OH) ₂ | 51,5 | 0,695 | 42,6 | 0,575 |
| Mg(OH) ₂ | 3,2 | 0,055 | 3,9 | 0,067 |
| MgO | 27,5 | 0,682 | 29,4 | 0,730 |
| CaO | 1,0 | 0,018 | 13,1 | 0,233 |
| Ca/Mg (mol) | | 1,10 | | 1,09 |
| Algunas impurezas ⁽¹⁾ | 2,24 | | 4,92 | |
| Fe ₂ O ₃ | 0,83 | | 1,09 | |
| Humedad 150°C | 0,73 | | 0,50 | |
| Superficie BET (m ² /g) | 10,7 | | 10,3 | |
| Granulometría 1 ⁽²⁾ | | | | |
| d ₃ (µm) | 0,7 | | 0,6 | |
| d ₁₀ (µm) | 1,0 | | 1,0 | |
| d ₅₀ (µm) | 2,2 | | 2,9 | |
| d ₉₀ (µm) | 5,6 | | 9,8 | |
| d ₉₇ (µm) | 7,4 | | 30,1 | |
| d ₁₀₀ (µm) | 13,0 | | 83,9 | |
| Granulometría 2 ⁽³⁾ | | | | |
| d ₃ (µm) | 0,5 | | 0,5 | |
| d ₁₀ (µm) | 0,7 | | 0,9 | |
| d ₅₀ (µm) | 1,8 | | 2,4 | |
| d ₉₀ (µm) | 5,6 | | 6,8 | |
| d ₉₇ (µm) | 7,4 | | 8,9 | |
| d ₁₀₀ (µm) | 14,3 | | 15,7 | |
| T descomposición Mg(OH) ₂ (°C) | 250-400 | | 250-400 | |
| T descomposición Ca(OH) ₂ (°C) | 400-600 | | 400-600 | |
| T 95% (°C) | 455 | | 488 | |

⁽¹⁾: SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ + MnO + P₂O₅ + K₂O + SO₃

⁽²⁾: medición del tamaño de los aglomerados por granulometría láser en el polvo no desaglomerado

⁽³⁾: medición del tamaño de los agregados por granulometría láser en el polvo desaglomerado por ultrasonidos

Tabla 4

| | |
|---|-----|
| Material | LOI |
| EVA | 21 |
| Composición del ejemplo 1 (EVA + 60% de dolomía nº1 de grado A) | 25 |
| Composición del ejemplo 2 (EVA + 60% de dolomía nº1 de grado B) | 24 |

| Tabla 5 | Dolomía semihidratada nº 4 (ejemplo 9) | |
|--|--|-----------------|
| | % en masa | Número de moles |
| CaCO ₃ | 7,6 | 0,076 |
| Ca(OH) ₂ | 53,1 | 0,717 |
| Mg(OH) ₂ | 9,5 | 0,163 |
| MgO | 25,5 | 0,623 |
| CaO | 2,5 | 0,048 |
| Ca/Mg (mol) | | 1,07 |
| Algunas impurezas ⁽¹⁾ | 1,8 | |
| Fe ₂ O ₃ | 0,4 | |
| Humedad 150 °C | 1,2 | |
| Granulometría 1 ⁽²⁾ | | |
| d ₃ (µm) | 0,7 | |
| d ₁₀ (µm) | 1,2 | |
| d ₅₀ (µm) | 4,4 | |
| d ₉₀ (µm) | 9,2 | |
| d ₉₇ (µm) | 11,2 | |
| d ₁₀₀ (µm) | 17,2 | |
| Granulometría 2 ⁽³⁾ | | |
| d ₃ (µm) | 0,7 | |
| d ₁₀ (µm) | 1,0 | |
| d ₅₀ (µm) | 3,6 | |
| d ₉₀ (µm) | 7,7 | |
| d ₉₇ (µm) | 9,3 | |
| d ₁₀₀ (µm) | 14,3 | |
| T descomposición Mg(OH) ₂ (°C) | 250-420 | |
| T descomposición Ca(OH) ₂ (°C) | 420-600 | |
| T 95% (°C) | 452 | |

⁽¹⁾: SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ + MnO + P₂O₅ + K₂O + SO₃

⁽²⁾: medición del tamaño de los aglomerados por granulometría láser en el polvo no desaglomerado

⁽³⁾: medición del tamaño de los agregados por granulometría láser en el polvo desaglomerado por ultrasonidos

Tabla 6

| Productos | Proporciones máxicas en la composición |
|--|--|
| Copolímero de etileno y octeno (Exact 8203, Borealis) | 17,7 |
| EVA (Alcudia PA440, Repsol) | 15,0 |
| Polietileno injertado con anhídrido maleico (Fusabond E226, Du Pont) | 4,0 |
| Antioxidante (AO 25, Shulman) | 3,3 |
| Dolomía semihidratada nº4 | 60,0 |

5

Se entiende que la presente invención no está de ninguna manera limitada a las formas de realización descritas antes y que se pueden aportar modificaciones sin salirse del marco de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Carga mineral pulverulenta que comprende un compuesto cálcico y un compuesto magnésico, caracterizada porque dicha carga mineral comprende una dolomía semihidratada que responde a la fórmula general $a\text{CaCO}_3 \cdot b\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot c\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot d\text{MgO} \cdot e\text{CaO}$, siendo a, b, c, d y e fracciones molares con $(a + b + e)/(c + d)$ comprendido entre 0,8 y 1,2, y siendo d/c superior a 1, y presentando valores tales que b representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso $\geq 15\%$, c representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso $\geq 1\%$, d representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso $\geq 1\%$, a y e representan respectivamente fracciones molares que corresponden a proporciones en peso siendo las dos $\geq 0\%$, estando dadas dichas proporciones en peso con respecto al peso total de dicha dolomía semihidratada, y porque dicha carga mineral comprende aglomerados de agregados de partículas.
2. Carga mineral según la reivindicación 1, en la que dichos agregados de partículas presentan un $d_{97} < 30 \mu\text{m}$, preferiblemente $< 20 \mu\text{m}$, un $d_{90} < 15 \mu\text{m}$, preferiblemente $< 10 \mu\text{m}$, un $d_{50} < 5 \mu\text{m}$, preferiblemente $< 4 \mu\text{m}$ y un $d_3 > 0,3 \mu\text{m}$, preferiblemente $> 0,4 \mu\text{m}$ después de suspensión en metanol.
3. Carga mineral según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que dichos aglomerados de agregados de partículas presentan un $d_{97} < 150 \mu\text{m}$, preferiblemente $< 100 \mu\text{m}$, un d_{90} inferior a $30 \mu\text{m}$, preferiblemente $< 20 \mu\text{m}$, un $d_{50} < 8 \mu\text{m}$, preferiblemente $< 5 \mu\text{m}$ y un $d_3 > 0,4 \mu\text{m}$, preferiblemente $> 0,5 \mu\text{m}$, medidos después de suspensión en metanol.
4. Carga mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que las fracciones molares son tales que $(a + b + e)/(c + d)$ está comprendido en el intervalo de 0,90 a 1,15, preferiblemente de 0,95 a 1,10.
5. Carga mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende de 1 a 20% en peso, preferiblemente menos de 18% en peso, de forma más preferida menos de 10% en peso, de forma todavía más preferida menos de 8% en peso, en particular menos de 6% en peso, más en particular de 2 a 6% en peso de CaCO_3 con respecto al peso total de dicha dolomía semihidratada.
6. Carga mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende menos de 15% en peso de CaO , preferiblemente menos de 10% en peso, de forma más preferida menos de 5%, en particular menos de 3% en peso, más en particular menos de 2% en peso con respecto al peso total de dicha dolomía semihidratada.
7. Carga mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende más de 5% en peso, preferiblemente más de 10% en peso, ventajosamente más de 15%, de forma preferida más de 20% de MgO con respecto al peso total de dicha dolomía semihidratada y comprende menos de 41% en peso, preferiblemente menos de 30% en peso de MgO con respecto al peso total de dicha dolomía semihidratada.
8. Carga mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende de 2 a 51% en peso, preferiblemente de 3 a 40% en peso, de forma preferida de 6 a 30% en peso, de forma todavía más preferida de 8 a 25% en peso y en particular de 10 a 20% en peso de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con respecto al peso total de dicha dolomía semihidratada.
9. Carga mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende de 15 a 69% en peso, ventajosamente de 30 a 65%, preferiblemente de 40 a 60%, en particular de 45 a 55% en peso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con respecto al peso total de dicha dolomía semihidratada.
10. Carga mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que presenta una superficie específica medida por manometría de adsorción de nitrógeno y calculada según el método BET, comprendida entre 6 y 35 m^2/g , preferiblemente de 7 a 20 m^2/g .
11. Composición polimérica ignífuga que comprende una carga mineral ignífuga o ignifugante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y un polímero, incorporándose dicha carga mineral en un nivel de 1 a 80%, ventajosamente de 40 a 75% en peso en la composición polimérica ignífuga.
12. Composición polimérica ignífuga según la reivindicación 11, que comprende además un agente tensioactivo o un agente de acoplamiento tal como un silano o un ácido graso para el tratamiento de superficie de dicha carga mineral.
13. Composición polimérica ignífuga según la reivindicación 12, en la que dicho polímero es un polímero orgánico termoplástico.
14. Procedimiento de fabricación de una carga mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las etapas de
- a) calcinación de una dolomía cruda natural de fórmula $s\text{CaCO}_3 \cdot t\text{MgCO}_3$ con obtención de una dolomía calcinada de fórmula general $x\text{CaCO}_3 \cdot y\text{CaO} \cdot z\text{MgO}$, siendo s, t, x, y y z las fracciones molares con las condiciones $x+y=s$ y $t=z$ y s/t comprendido entre 0,8 y 1,2,

- b) una hidratación incompleta y controlada durante un periodo de tiempo predeterminado comprendido entre 5 minutos y 4 horas, de dicha dolomía calcinada de fórmula general $x\text{CaCO}_3.y\text{CaO.zMgO}$ mediante una cantidad predeterminada de una fase acuosa, con formación de una carga mineral en forma de aglomerados de agregados de partículas de fórmula general $a\text{CaCO}_3.b\text{Ca}(\text{OH})_2.c\text{Mg}(\text{OH})_2.d\text{MgO.eCaO}$, siendo a, b, c, d y e fracciones molares con $a=x$, $b=e=y$, $c+d=z$ y con $(a + b + e)/(c + d)$ comprendido entre 0,8 y 1,2, y presentando valores tales que b representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso $\geq 15\%$, c representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso $\geq 1\%$, d representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso $\geq 1\%$, a y e representan respectivamente las fracciones molares que corresponden a proporciones en peso $\geq 0\%$, estando dichas proporciones en peso dadas con respecto al peso total de dicha dolomía semihidratada.
- 5 15. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 14, que comprende además un corte granulométrico y/o una trituración de dichos aglomerados de partículas a $150 \mu\text{m}$, de forma que se conserva solo la fracción granulométrica de los aglomerados de agregados de partículas que presentan un $d_{97} < 150 \mu\text{m}$.
- 10 16. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 14 o 15, en el que dicha hidratación incompleta se lleva a cabo por vía seca añadiendo a una unidad de masa de dicha dolomía calcinada dicha cantidad predeterminada de fase acuosa comprendida entre 0,2 y 0,8 unidades de masa, preferiblemente de 0,4 a 0,6 unidades de masa.
- 15 17. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 14 o 15, en la que dicha hidratación incompleta se lleva a cabo por vía casi seca añadiendo a una unidad de masa de dicha dolomía calcinada dicha cantidad predeterminada de fase acuosa comprendida entre 0,9 y 1,9 unidades de masa, preferiblemente de 1,2 a 1,5 unidades de masa.
- 20 18. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 14 o 15, en la que dicha hidratación incompleta se lleva a cabo por vía húmeda añadiendo a una unidad de masa de dicha dolomía calcinada dicha cantidad predeterminada de fase acuosa comprendida entre 1,1 y 6 unidades de masa, preferiblemente de 2 a 5 unidades de masa, más en particular 4 unidades de masa.
- 25 19. Procedimiento de fabricación de una composición polimérica ignífuga según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, que comprende una etapa de mezcla de dicha carga mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, con un polímero orgánico.
20. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 19, en la que dicha carga mineral se obtiene por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18.
- 30 21. Uso de una carga mineral según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, como agente retardante de llama en una composición polimérica ignífuga.
22. Uso según la reivindicación 21, en el que dicha composición polimérica ignífuga comprende un polímero orgánico, en particular, un polímero orgánico termoplástico.
- 35 23. Uso según la reivindicación 21 o 22, en el que dicho polímero es de tipo polietilénico, en un nivel de 20 a 99%, ventajosamente de 40 a 60% en peso, preferiblemente en un nivel de aproximadamente 50% en peso, con respecto al peso total de dicha composición polimérica ignífuga, y en el que dicha carga mineral está comprendida entre 1 y 80%, ventajosamente 40 y 60% en peso, con respecto al peso total de dicha composición polimérica ignífuga.
- 40 24. Uso según la reivindicación 21 o 22, en el que dicho polímero es de tipo poliolefínico, en particular de tipo etileno-acetato de vinilo (EVA), en un nivel de 20 a 99%, ventajosamente de 25 a 60% en peso, con respecto al peso total de dicha composición polimérica ignífuga, y en el que dicha carga mineral está comprendida entre 1 y 80%, ventajosamente 40 y 75% en peso, con respecto al peso total de dicha composición polimérica ignífuga.

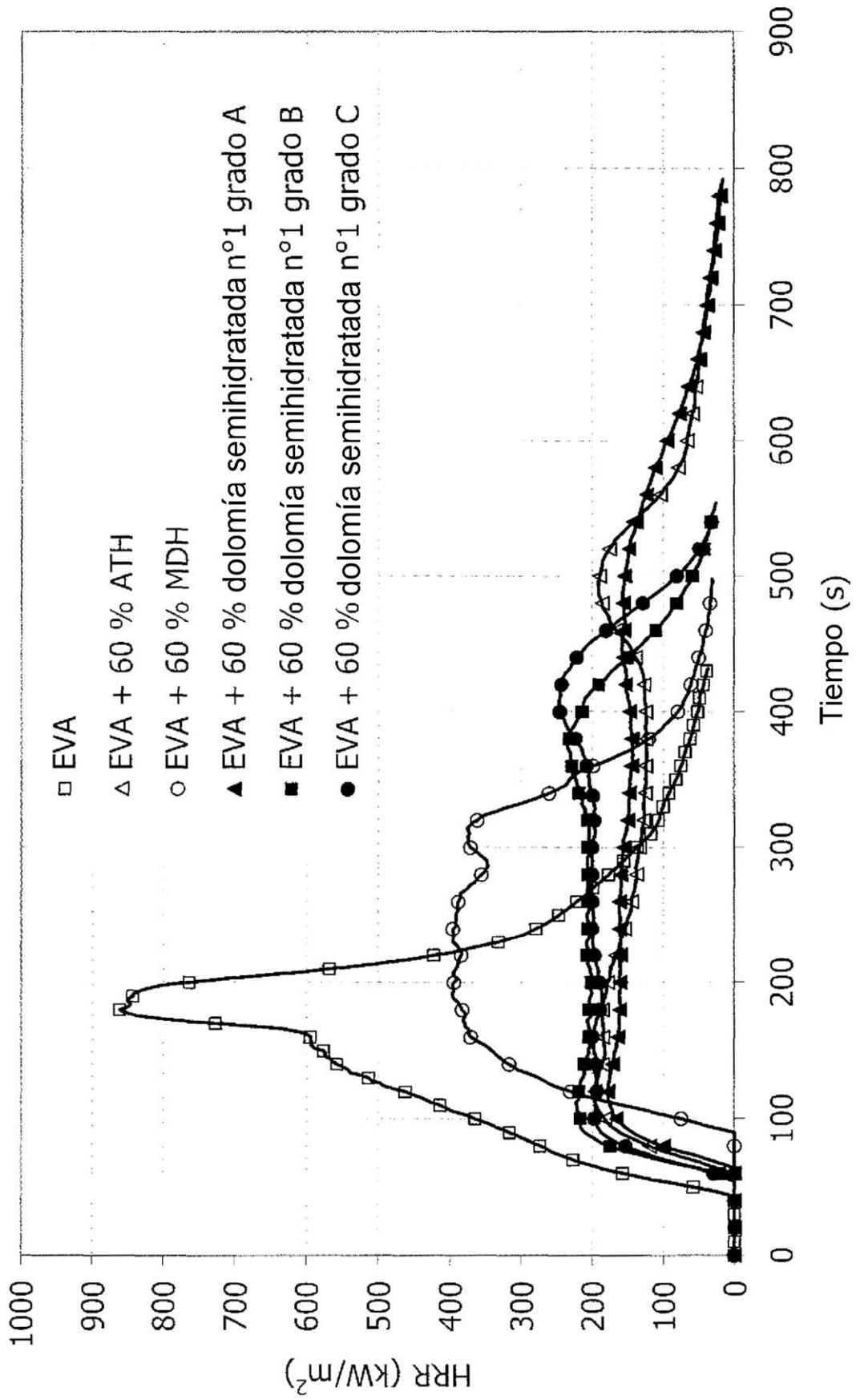


Fig. 1



Fig. 2A

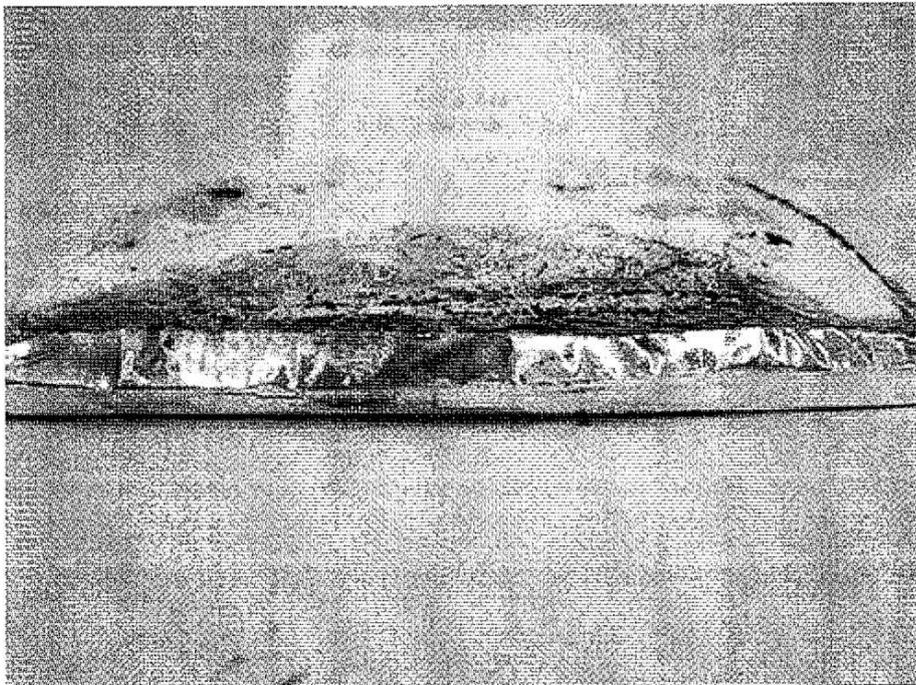


Fig. 2B

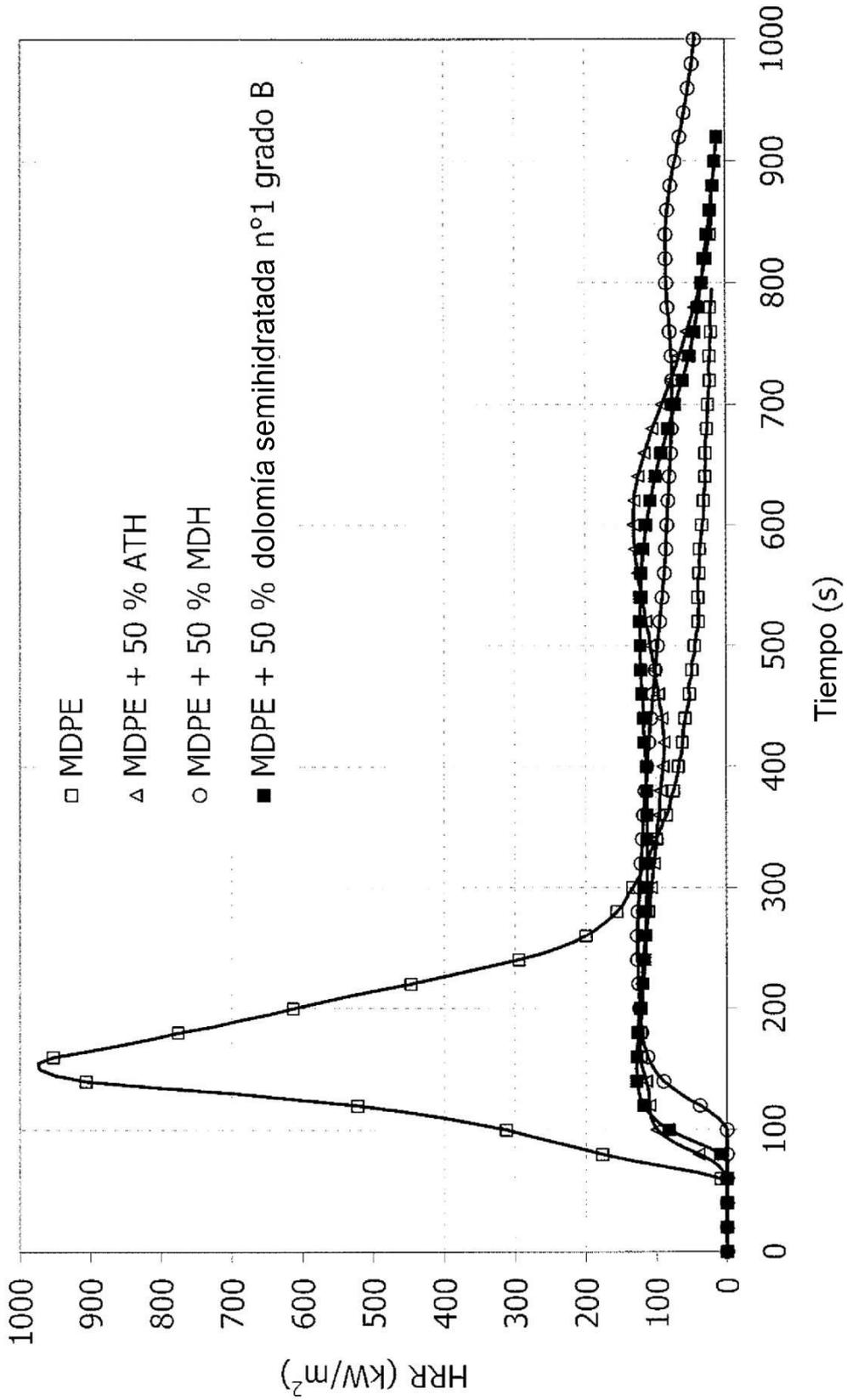


Fig. 3

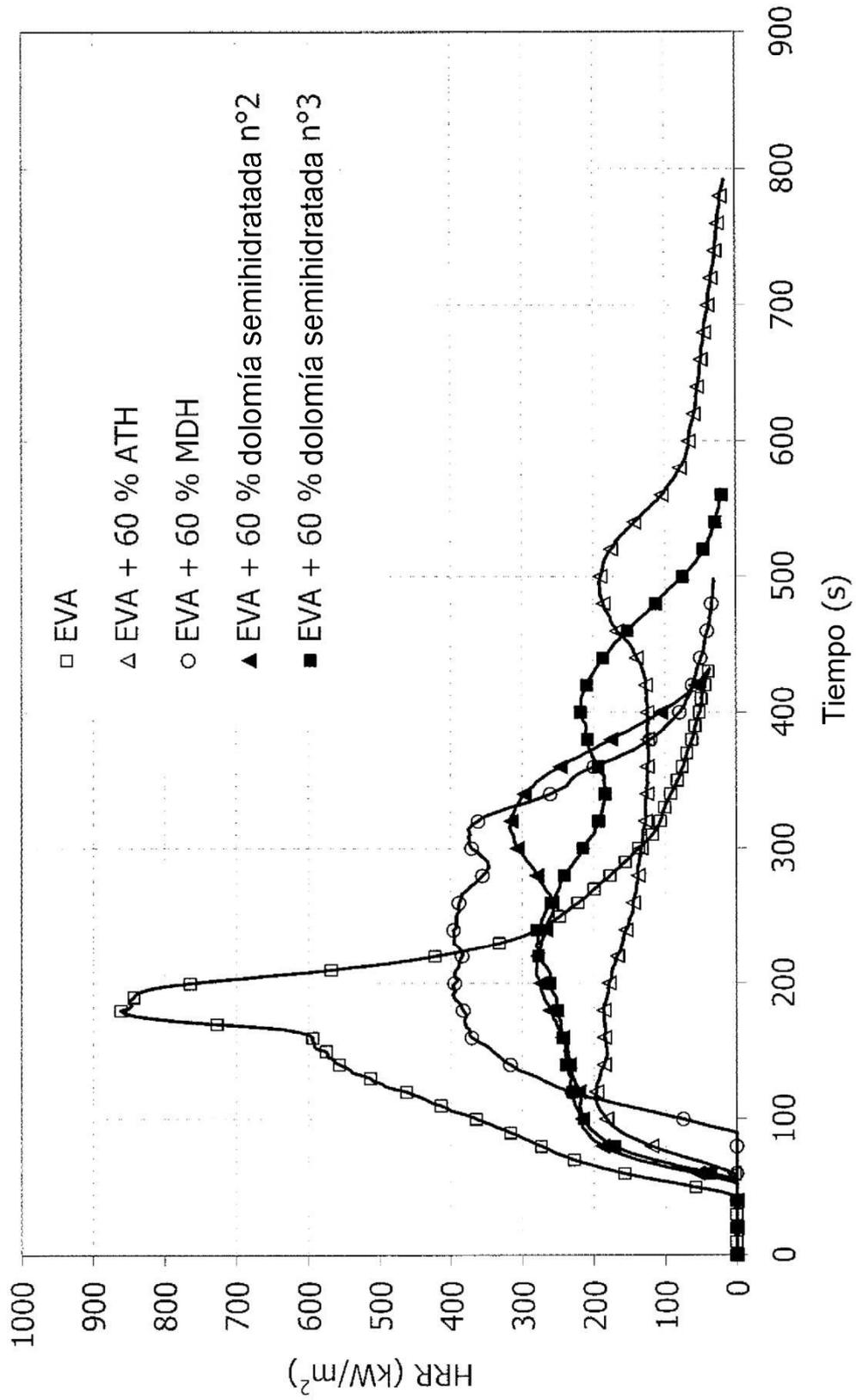


Fig. 4

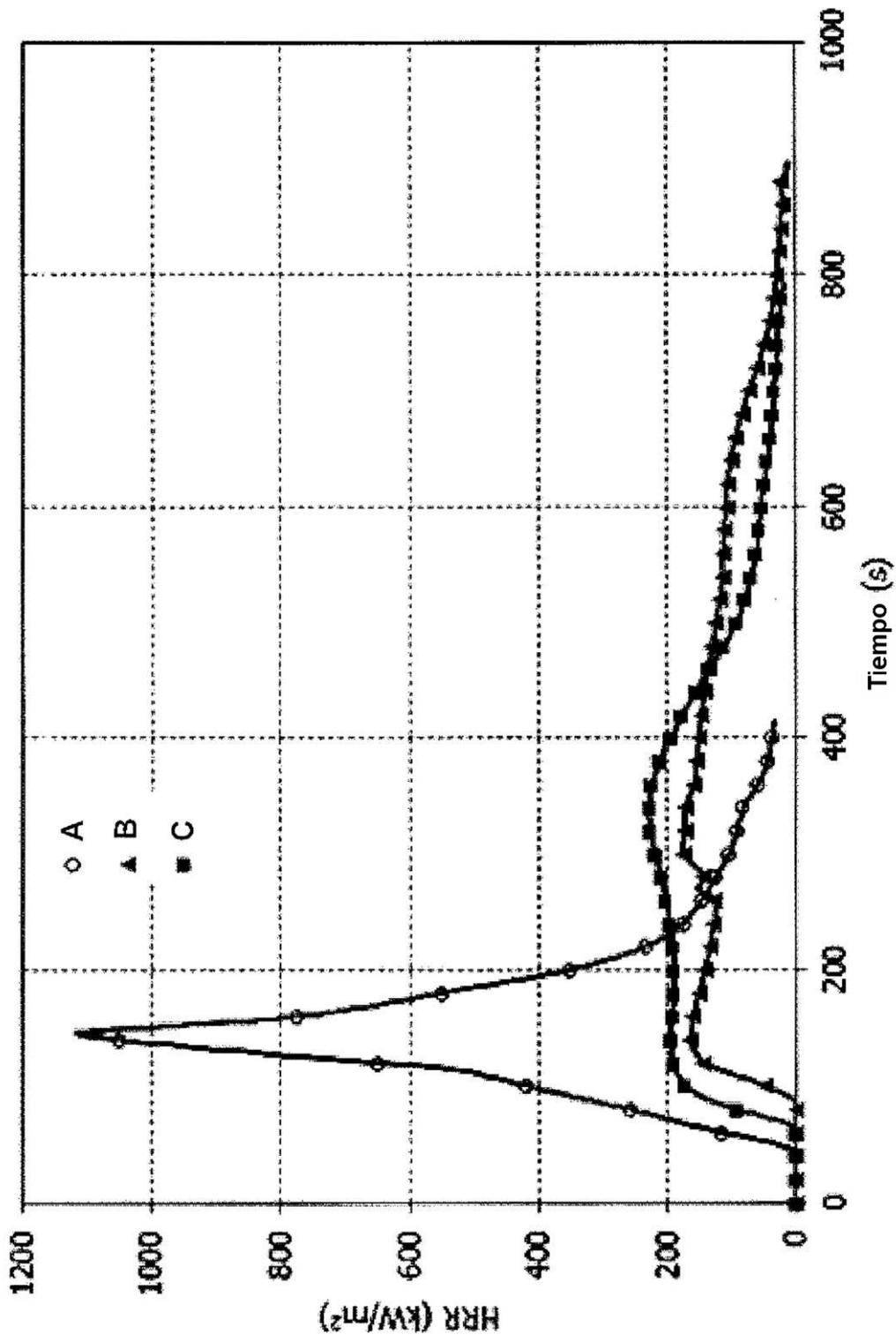


Fig. 5



Fig. 6

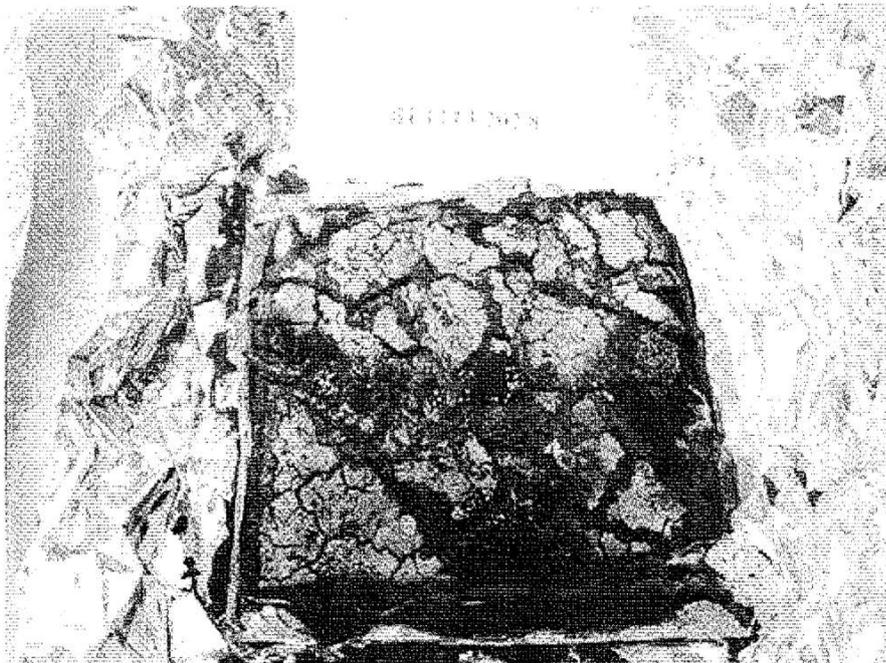


Fig. 7