

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 495**

51 Int. Cl.:

B32B 5/02	(2006.01) D06M 15/564	(2006.01)
B32B 5/22	(2006.01) D06M 11/74	(2006.01)
B32B 5/26	(2006.01) D06M 17/04	(2006.01)
B32B 7/14	(2006.01) D06M 23/04	(2006.01)
B32B 27/08	(2006.01) D06M 23/16	(2006.01)
B32B 27/12	(2006.01) A41D 31/00	(2006.01)
B32B 27/18	(2006.01)	
B32B 27/28	(2006.01)	
B32B 27/32	(2006.01)	
B32B 3/08	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2010 PCT/US2010/001265**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.11.2010 WO10126598**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2010 E 10717897 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2424396**

54 Título: **Materiales de protección contra quemaduras**

30 Prioridad:

29.04.2009 US 432436

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

18.10.2018

73 Titular/es:

**W.L. GORE & ASSOCIATES, INC. (100.0%)
555 Paper Mill Road, P.O. Box 9206
Newark DE 19714, US**

72 Inventor/es:

**PANSE, DATTATREYA y
MAPLES, ALLEN, B.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 686 495 T3

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

DESCRIPCIÓN

Materiales de protección contra quemaduras

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud es una continuación en parte de la solicitud con N.º de Serie 11/923.125, presentada el 24 de octubre de 2007.

Antecedentes de la invención

10 Para reducir las lesiones de quemaduras relacionadas con el fuego, se desea ropa protectora para profesionales que trabajan en entornos peligrosos, donde es posible la exposición de corta duración al fuego, tal como búsqueda y salvamento y policía. El equipo protector para trabajadores expuestos a estas condiciones debería proporcionar alguna protección mejorada para permitir al usuario abandonar rápidamente el peligro, en lugar de combatir el peligro.

15 Tradicionalmente, las prendas protectoras resistentes a las llamas han sido fabricadas con una capa más exterior de un conjunto (la capa que entra en contacto con la llama) que comprende tejido no combustible, que no se funde, por ejemplo de aramidas, polibenzimidazol (PBI), poli p-fenileno-2,6-bezobisoxazol (PBO), mezclas modacrilicas, poliaminas, carbono, poliacrilonitrilo (PAN), y mezclas y combinaciones de ellos. Estas fibras pueden ser inherentemente resistentes a la llama, pero tienen varias limitaciones. Específicamente, estas fibras pueden ser muy costosas, difíciles de teñir y de imprimir, y pueden no tener resistencia adecuada a la abrasión. Adicionalmente, estas fibras absorben más agua y ofrecen comodidad táctil insatisfactoria, comparadas con tejidos basados en nylon y poliéster.

20 Para un rendimiento óptimo para el usuario en entornos con exposición ocasional a destellos de fuego, se desea una prenda de peso ligero, transpirable, a prueba de agua o resistente al agua con protección mejorada contra las quemaduras. El coste de la ropa protectora a prueba de agua, resistente a la llama ha sido una consideración importante para un gran número de aplicaciones de exposición peligrosa fuera de la protección del fuego, excluyendo de esta manera el uso de textiles típicos, inherentemente resistentes a la llama, tales como los usados en el colectivo contra incendios.

25 La invención se refiere a un compuesto textil flexible y a un método para fabricar un laminado textil flexible de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas.

Sumario de la invención

30 En una forma de realización, se describe un material que es adecuado para uso en prendas, tal como la capa exterior de una prenda exterior, para trabajadores en entornos peligrosos, que es transpirable, a prueba de agua, y resistente a la llama, siendo al mismo tiempo de peso ligero, cómodo de llevar, flexible y razonable. En una forma de realización, se proporciona un método para reducir la pos-combustión de un material inflamable, fundible a menos de 20 segundos cuando se evalúa de acuerdo con el Ensayo de Llama Horizontal, que comprende proporcionar un textil exterior que comprende un material inflamable, fundible, y que comprende un lado interior y un lado exterior;

35 proporcionar un material reactivo térmico que comprende una mezcla de resina de polímero – grafito expansible, en la que el grafito expansible tiene una expansión de al menos 900 μm después de calentar a 280°C al aplicar la mezcla de resina de polímero – grafito expansible a la superficie interior del material textil exterior para formar el material reactivo térmico, en el que el lado exterior del textil exterior está expuesto a una llama.

40 En una forma de realización adicional, se forma un compuesto textil de dos capas que tiene un tiempo de pos-combustión bajo y una longitud carbonizada baja en un Ensayo de Ignición del Borde que comprende una capa textil exterior inflamable, fundible, una barrera de convección térmicamente estable y un material reactivo térmico entre las capas, donde el material reactivo térmico comprende una mezcla de resina de polímero-grafito expansible, y donde el grafito expansible tiene una expansión superior a 9 cc/g y una endoterma superior a 100 J/g.

Descripción de los dibujos

45 El funcionamiento de la presente invención debería ser evidente a partir de la siguiente descripción considerada en combinación con los dibujos que se acompañan, en los que:

La figura 1 es una ilustración esquemática de una vista de la sección transversal de una forma de realización descrita aquí.

50 La figura 2 es una ilustración esquemática de una vista de la sección transversal de otra forma de realización descrita aquí.

La figura 3 es una ilustración esquemática de una forma de realización descrita aquí.

La figura 4 es una ilustración esquemática de otra forma de realización descrita aquí.

La figura 5a es una ilustración esquemática de una mezcla de resina de polímero – grafito expansible aplicada como puntos discretos.

La figura 5b es una ilustración esquemática de una forma de realización de un patrón de mezcla de resina de polímero – grafito expansible aplicado en una rejilla.

5 La figura 6 es una representación gráfica de la expansión de grafitos expansibles.

La figura 7 es una representación esquemática de muestras ensayadas por el Ensayo de Llama Horizontal descrito aquí.

La figura 8 es una ilustración esquemática de otra forma de realización descrita aquí.

La Figura 9a es una ilustración esquemática de un patrón aplicado en forma de puntos separados.

10 La Figura 9b es una ilustración esquemática de un patrón aplicado en forma de rejilla.

La Figura 9c es una ilustración esquemática de un patrón aplicado en forma de puntos separados.

Descripción detallada de la invención

15 En una forma de realización, se describe aquí un método para reducir la pos-combustión de un material inflamable, fundible. Con referencia a la figura 1, un compuesto textil (2) que comprende un textil exterior (10) que tiene un material inflamable, fundible es provisto con un material reactivo térmico (20) que comprende una mezcla de resina de polímero – grafito expansible. En una forma de realización, el material reactivo térmico (20) está dispuesto sobre un lado interior (11) del textil exterior (10). Después de la exposición del lado exterior (12) del textil exterior (10) a una llama, el textil exterior provisto con una capa de material reactivo térmico tiene una pos-combustión de menos de 20 segundos, cuando se ensaya de acuerdo con el método de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción previstos aquí.

20 En otra forma de realización de la presente invención, se adhiere un revés textil (14) térmicamente estable, por ejemplo por el material reactivo térmico, al lado interior (11) del textil exterior (10) del compuesto textil (2) (tal como se ilustra en la Figura 1) y, cuando se utiliza, el lado exterior (12) del textil exterior (10) se orienta para que entre en contacto con la llama. Después de la exposición a la llama, el textil exterior fundible se funde hacia el material reactivo térmico. A medida que el material reactivo térmico se expande, se cree que el revés textil térmicamente estable mantiene el material reactivo térmico en expansión en su lugar para facilitar la absorción de material fundido del textil exterior fundible.

25 Materiales adecuados para uso como un revés textil (14) térmicamente estable incluyen, por ejemplo, textiles que no son fundibles de acuerdo con el Ensayo de Fundición y Estabilidad Térmica como se presenta aquí. Ejemplos de reverses textiles térmicamente estables incluyen aramidas, algodones resistentes a la llama (FR), PBI, PBO, rayón FR, mezclas modacrílicas, poliaminas, carbono, fibra de vidrio, PAN, politetrafluoroetileno (PTFE), y mezclas y combinaciones de ellos. Textiles que no son térmicamente estables que son fundibles de acuerdo con el Ensayo de Fundición y Estabilidad Térmica no son adecuados como materiales de revés textil térmicamente estable para su uso aquí. Textiles que son fundibles de acuerdo con el Ensayo de Fundición y Estabilidad Térmica son adecuados como un textil exterior, que incluye, pero no está limitado a nylon 6, nylon 6,6, poliéster, y polipropileno.

30 En otra forma de realización, se proporciona un método para reducir el tiempo frangible de un compuesto textil. Con referencia a una forma de realización ilustrada en la figura 2, se proporciona un compuesto textil (2) que comprende un textil exterior (10) que tiene un material fundible que puede ser combustible o inflamable. Una barrera de convección (30) térmicamente estable se proporciona, además, cerca del lado interior (11) del textil exterior (10), y se proporciona un material reactivo térmico (20) entre ellos. En un método, se forma un compuesto textil (2) que tiene un tiempo frangible que se incrementa en al menos 20 segundos sobre un compuesto textil confeccionado sustancialmente de los mismos materiales, en el que no se incorpora material reactivo térmico, cuando se ensaya de acuerdo con el método de Ensayo de Llama Horizontal descrito aquí. Formas de realización que comprenden compuestos textiles se pueden fabricar de acuerdo con los métodos descritos aquí y que tienen un textil exterior (10), que comprende un material fundible y un material reactivo térmico (20), en el que el compuesto textil tiene un tiempo frangible incrementado que es mayor que 30 segundos cuando se ensaya de acuerdo con el método de Ensayo de Llama Horizontal descrito aquí.

35 En una forma de realización, se proporciona un método para producir un compuesto textil, en el que el compuesto textil que tiene un textil exterior (10) que comprende un material que es fundible e inflamable y que comprende, además, una barrera de convección (30) térmicamente estable y un material reactivo térmico (20) entre el textil exterior y la barrera de convección térmicamente estable, tiene un incremento en el tiempo frangible y un decremento en la poscombustión, cuando se compara con compuestos textiles sustancialmente iguales formados sin un material reactivo térmico. El tiempo frangible y el tiempo pos-combustión son ensayados de acuerdo con los métodos de ensayo para Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-extinción, respectivamente, proporcionados aquí. En tal forma de realización, un compuesto textil tiene un tiempo frangible que es mayor que 20 segundos y una

pos-combustión inferior a 20 segundos.

En otra forma de realización, como se ejemplifica en la figura 3, el compuesto textil (2) puede comprender una barrera de convección multicapas (30) térmicamente estable. La barrera de convección multicapas (30) térmicamente estable puede comprender dos o más capas de una película (34 y 34') térmicamente estable y, por ejemplo, una capa de polímero (35) entre ellas. La capa de polímero (35) puede ser a prueba de agua o impermeable al aire o ambas.

En otra forma de realización, tal como se ilustra en la figura 4, el compuesto textil (2) puede comprender, además, un revés textil (50) posicionado sobre un lado de la barrera de convección (30) térmicamente estable, que está opuesto al material reactivo térmico (20). El revés textil (50) se puede fijar al compuesto textil con un adhesivo (40). Con preferencia, el revés textil (50) es un revés textil térmicamente estable, tal como un material que pasa el Ensayo de Fundición y Estabilidad Térmica descrito aquí.

También se proporciona un método para reducir el porcentaje previsto de cuerpo quemado después de exposición a la llama cuando se ensaya de acuerdo con ASTM F1930 Garment Flammability Test (Pyroman) descrito aquí. El método comprende proporcionar un compuesto textil que comprende un textil exterior que comprende un material fundible y una barrera de convección térmicamente estable, que tiene un material reactivo térmico entre el textil exterior y la barrera de convección térmicamente estable. El método comprende, además, confeccionar una prenda del compuesto textil, en la que el textil exterior está orientado fuera del cuerpo del maniquí y hacia la fuente de la llama y en contacto con la llama. Después de una exposición de 4 segundos durante el Ensayo de Inflamabilidad de la Prenda, se consigue una reducción en el cuerpo quemado, la pos-combustión y el goteo de fundición comparada con una prenda confeccionada similar y sustancialmente con los mismos materiales, pero sin un material reactivo térmico entre el textil exterior y la barrera de convección térmicamente estable. En ciertas formas de realización, no se observa goteo de fundición, la pos-combustión se reduce aproximadamente en 20 segundos y/o la prenda que tiene el material reactivo térmico tiene un porcentaje previsto de cuerpo quemado que es aproximadamente 5 puntos porcentuales inferior que una prenda confeccionada sin el material reactivo térmico.

La figura 6 es una representación gráfica de las tasas de expansión TMA de varios grafitos expansibles (A=Nyagrap 351 disponible de Nyacol Nano technologies, Inc. ; B=3626 disponible de Asbury Graphite Mills Inc., C=3494 Asbury Graphite Mills Inc. , D=Nyagrap 35 disponible de Nyacol Nano technologies, Inc. ; E=3538 disponible de Asbury Graphite Mills Inc.). Un grafito expansible más adecuado para uso en métodos descritos aquí tiene una tasa de expansión media de al menos $9 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ entre aproximadamente 180°C y 280°C . Dependiendo de las propiedades deseadas del compuesto textil, puede ser deseable utilizar un grafito expansible que tiene una tasa de expansión mayor que $9 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ entre aproximadamente 180°C y 280°C , o una tasa de expansión mayor que $12 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ entre aproximadamente 180°C y 280°C , o una tasa de expansión mayor que $15 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ entre aproximadamente 180°C y 280°C . Un grafito expansible adecuado para uso en ciertas formas de realización se expande al menos $900 \mu\text{m}$ en el Ensayo de Expansión TMA descrito aquí cuando se calienta hasta aproximadamente 280°C . Otro grafito expansible adecuado para uso en ciertas formas de realización se expande al menos $400 \mu\text{m}$ en el Ensayo de Expansión TMA descrito aquí cuando se calienta hasta aproximadamente 240°C . Si se ensaya utilizando el Ensayo de Expansión en Horno descrito aquí, el grafito expansible adecuado para su uso en los compuestos y métodos descritos aquí tiene una expansión media de al menos 9 cc/g a 300°C . En un ejemplo, el grafito expansible B (3626 que se puede adquirir de Asbury Graphite Mills, Inc.) tiene una expansión media de aproximadamente 19 cc/g a 300°C , mientras que el grafito expansible E (3538 que se puede adquirir de Asbury Graphite Mills, Inc.) tiene una expansión de solo aproximadamente 4 cc/g a 300°C , cuando se ensaya mediante el Ensayo de Expansión en Horno descrito aquí.

En determinadas formas de realización, se forman compuestos que comprenden grafito expansible que tiene una buena expansión y una endoterma de al menos aproximadamente 100 J/g cuando se ensaya de acuerdo con el método de Ensayo de Endoterma de DSC descrito aquí. En otras formas de realización, puede ser deseable utilizar grafito expansible con una endoterma superior o igual a aproximadamente 150 J/g , superior o igual a aproximadamente 200 J/g , o una endoterma superior o igual a aproximadamente 250 J/g . En una realización, se forma un textil compuesto que tiene un textil exterior fundible y un grafito expansible que tiene una expansión superior a $900 \mu\text{m}$ a 280°C y una endoterma superior a 100 J/g que tiene un valor de pos-combustión media de menos de 20 segundos, una longitud carbonizada media de menos de 20 cm, o ambas, cuando se ensaya de acuerdo con el Ensayo de Ignición del Borde descrito aquí. En una forma de realización, se forma un compuesto que tiene un textil exterior fundible, una barrera de convección térmicamente estable que comprende PTFE expandido o un revés textil térmicamente estable y un material reactivo térmico que comprende una mezcla de resina de polímero-grafito expansible entre el textil exterior fundible y la barrera de convección térmicamente estable o revés textil térmicamente estable. Se mezcla la resina de polímero y un grafito expansible que tiene una endoterma de al menos 100 J/g para formar una mezcla que se aplica en un patrón discontinuo a cada material de una interfase superficial. En otras formas de realización, se pueden formar compuestos textiles que comprenden mezclas de resina de polímero-grafito expansible, donde el textil tiene una pos-combustión media de menos de 10 segundos, o menos de 2 segundos; se pueden formar compuestos textiles que tienen una longitud carbonizada media de menos de 15 cm, o menos de 10 cm, cuando se ensaya de acuerdo con el Ensayo de Ignición del Borde.

El tamaño de las partículas de grafito expansible adecuado para la presente invención debería seleccionarse para

que la mezcla de resina de polímero – grafito expansible se pueda aplicar con el método de aplicación seleccionado. Por ejemplo, donde la mezcla de resina de polímero – grafito expansible se aplica por técnica de impresión de huecograbado, el tamaño de las partículas de grafito expansible debería ser suficientemente pequeño para encajar en las celdas de huecograbado.

- 5 Las resinas de polímeros que tienen una temperatura de fusión o de ablandamiento inferiores a 280°C son adecuadas para uso en las formas de realización descritas. En una forma de realización, las resinas de polímeros utilizadas en métodos descritos aquí son suficientemente fluidas o deformables para permitir que el grafito expansible de expanda sustancialmente después de la exposición al calor a o por debajo de 300°C, con preferencia a o por debajo de 280°C. Otras resinas de polímero adecuadas para su uso en el material reactivo térmico permiten que el grafito expansible se expanda lo suficiente a temperaturas por debajo de la temperatura de pirólisis del textil exterior fundible. Puede ser deseable que la viscosidad extensional de una resina de polímero sea suficientemente baja para permitir la expansión del grafito expansible y suficientemente alta para mantener la integridad estructural del material reactivo térmico después de la expansión de la mezcla de resina de polímero y el grafito expansible. En otra forma de realización, se utiliza una resina de polímero que tiene un módulo de almacenamiento entre 10^3 y 10^8 10^{-5} N/cm²) y Tan delta entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10 a 200°C. En otra forma de realización, se utiliza una resina de polímero que tiene un módulo de almacenamiento entre 10^3 y 10^6 10^{-5} N/cm²). En otra forma de realización, se utiliza una resina de polímero que tiene un módulo de almacenamiento entre 10^3 y 10^4 10^{-5} N/cm²). Las resinas de polímeros adecuadas para uso en algunas formas de realización tienen un módulo y alargamiento de alrededor de 300°C o menos, adecuado para permitir que el grafito se expanda. Las resinas de polímeros adecuadas para uso en algunas formas de realización son elastoméricas. Otras resinas de polímeros adecuadas para uso en algunas formas de realización son reticulables, tal como poliuretano reticulable, tal como Mor-melt R7001E (de Rohm & Has). En otras formas de realización, las resinas de polímeros adecuadas son termoplásticas que tienen una temperatura de fusión entre 50°C y 250°C., tal como Desmomelt VP KA 8702 (de Bayer Material Science LLC). Las resinas de polímeros adecuadas para uso en formas de realización descritas aquí comprenden polímeros que incluyen, pero no están limitados a poliésteres, poliuretanos termoplásticos y poliuretanos reticulables, y combinaciones de ellos. Otras resinas de polímeros pueden comprender uno o más polímeros seleccionados de poliéster, poliamida, acrílico, polímero de vinilo, poliolefina. Otras resinas de polímeros pueden comprender silicona o epóxido. Se pueden incorporar opcionalmente materiales retardadores de la llama en la resina de polímero, tales como melamina, fósforo, y compuestos bromados, hidróxidos de metal tales como alúmina trihidratada (ATH), boratos y combinaciones de estos.

En algunas formas de realización de la mezcla de resina de polímero – grafito expansible, la mezcla, después de la expansión, forma una pluralidad de zarcillos que comprenden grafito expandido. El área total de la superficie de la mezcla de resina de polímero – grafito expansible se incrementa de forma significativa cuando se compara con la misma mezcla antes de la expansión. En una forma de realización, el área de la superficie de la mezcla se incrementa al menos cinco veces después de la expansión. En otra forma de realización, el área de la superficie de la mezcla de incrementa al menos diez veces después de la expansión. Además, los zarcillos se extenderán a menudo hacia fuera desde la mezcla expandida. Donde la mezcla de resina de polímero – grafito expansible está situada sobre un sustrato en una forma discontinua, los zarcillos se extenderán hasta llenar al menos parcialmente las áreas abiertas entre los dominios discontinuos. En otra forma de realización, los zarcillos se habrán alargado, con una relación de aspecto entre la longitud y la anchura de al menos 5 a 1. En una forma de realización, donde un compuesto comprende un textil exterior fundible, un revés textil térmicamente estable o una barrera de convección térmicamente estable y un material reactivo térmico que comprende una mezcla de resina de polímero-grafito expansible aplicada en un patrón de formas discontinuas, el material reactivo térmico se expande formando zarcillos que están poco compactados tras la expansión, lo que crea vacíos entre los zarcillos, así como espacio entre el patrón de la mezcla expansible-resina de polímero expandida. Después de la exposición a una llama, el textil exterior fundible se funde y generalmente se aparta de las áreas abiertas entre las formas discontinuas del material reactivo térmico. El revés textil térmicamente estable (o barrera de convección) soporta el material reactivo térmico durante la expansión y el material fundido del textil exterior fundible es absorbido y retenido por el material reactivo térmico en expansión durante la fundición. Mediante la absorción y retención del material fundido, se pueden formar compuestos que muestren ausencia de goteo de fundición y se suprime la inflamabilidad. Se cree que cuando el revés textil térmicamente estable (o barrera de convección) soporta el material en expansión durante la absorción de material fundido, el revés textil térmicamente estable (o barrera de convección) se protege de la apertura y la formación de agujeros. La mayor área superficial del material reactivo térmico después de la expansión permite la absorción del material fundido a partir del textil fundible por parte del material reactivo térmico expandido después de la exposición a la llama.

La mezcla de resina de polímero – grafito expansible puede ser producida por un método que proporciona una mezcla íntima de resina y grafito expansible, sin causar expansión sustancial del grafito expansible. Métodos de mezcla adecuados incluyen, pero no están limitados a mezcladora de palas, combinación y otras técnicas de mezcla de bajo cizallamiento. En un método, la mezcla íntima de resina de polímero y partículas de grafito expansible se consigue mezclando el grafito expansible con un monómero o prepolímero antes de la polimerización de la resina de polímero. En otro método, el grafito expansible puede ser mezclado con un polímero disuelto, en el que el disolvente es retirado después de la mezcla. En otro método, se mezcla grafito expansible con un polímero fundido caliente a una temperatura por debajo de la temperatura de expansión del grafito y por encima de la temperatura de fundición

del polímero. En métodos que proporcionan una mezcla íntima de la resina de polímero y las partículas de grafito expansible o aglomerados de grafito expansible, el grafito expansible es revestido o encapsulado por la resina de polímero antes de la expansión del grafito. En otras formas de realización, la mezcla íntima se consigue antes de aplicar la mezcla de resina y grafito expansible a un sustrato.

5 La mezcla de resina de polímero – grafito expansible comprende menos o igual a aproximadamente 50 % en peso, o menos o igual a aproximadamente 40 % en peso, o menos o igual a aproximadamente 30 % en peso de grafito expansible basado en el peso total de la mezcla de resina de polímero – grafito expansible, y el resto comprende sustancialmente la resina de polímero. En otras formas de realización, el grafito expansible comprende menos o igual a aproximadamente 20 % en peso, o menos o igual a aproximadamente 10 % en peso, o menos o igual a aproximadamente 5 % en peso de la mezcla, y el resto comprende sustancialmente la resina de polímero. En general, se desea desde aproximadamente 5 % en peso hasta aproximadamente 50 % en peso de grafito expansible basado en el peso total de la mezcla de resina de polímero – grafito expansible. En algunas formas de realización, la actuación de resistencia a la llama deseable se puede conseguir con cantidades todavía inferiores de grafito expansible. Cargas tan bajas como 1 % pueden ser útiles. Dependiendo de las propiedades deseadas y la construcción de los compuestos textiles resultantes, pueden ser adecuados también otros niveles de grafito expansible para otras formas de realización. También se pueden añadir otros aditivos, tales como pigmentos, agentes de relleno, agentes antimicrobios, adyuvantes de procesamiento y estabilizadores a la mezcla.

La mezcla de resina de polímero – grafito expansible se puede aplicar al textil exterior (10) del compuesto textil para formar el material reactivo térmico (20), tal como se ejemplifica en la figura 1. El material reactivo térmico se puede aplicar como una capa continua. No obstante, donde se desean transpiración y manipulación mejoradas, la mezcla de resina de polímero – grafito expansible se puede aplicar de forma discontinua para formar una capa de material reactivo térmico que tiene una cobertura de la superficie inferior al 100 %.

Una aplicación discontinua puede proporcionar menos del 100 % de cobertura de la superficie por formas que incluyen, pero no están limitadas a puntos, retículos, líneas y combinaciones de ellos. En algunas formas de realización con cobertura discontinua, la distancia media entre áreas adyacentes del patrón discontinuo es inferior al tamaño de una llama incidente. En alguna forma de realización con cobertura discontinua, la distancia media entre áreas adyacentes del patrón discontinuo es inferior a 10 mm, o inferior a 5 mm, o preferentemente inferior a 3.5 mm, o de 2.5 mm o inferior, o de 1.5 mm o inferior, o de 0.5 mm o inferior. Por ejemplo, en un patrón de puntos impresos sobre un sustrato, se medirá el espaciamiento entre los puntos. Una distancia media entre áreas adyacentes del patrón discontinuo puede ser superior a 40 μm , o superior a 50 μm , o superior a 100 μm , o superior a 200 μm , dependiendo de la aplicación. Un espaciamiento de puntos medio que se haya medido que sea superior a 200 μm e inferior a 500 μm es útil en algunos compuestos descritos aquí.

La separación también se puede utilizar, por ejemplo, combinada con la cobertura de superficie como una forma para describir la colocación de un patrón impreso. En general, la separación se define como las distancias de centro a centro medias entre formas adyacentes tales como puntos, líneas o cuadrículas del patrón impreso. Se utiliza la media, por ejemplo, para tener en cuenta patrones impresos con espaciado irregular tales como los mostrados en las Figs. 9b y 9c. En una forma de realización, la mezcla de resina de polímero-grafito expansible (20) se puede aplicar de forma discontinua en un patrón con una separación y una cobertura de superficie que proporcione un rendimiento de retardo de la llama superior, en comparación con una aplicación continua de mezcla de material reactivo térmico que tenga una colocación de peso equivalente de la mezcla de resina de polímero-grafito expansible. Por ejemplo, tal como se muestra en las Figs. 9a, 9b y 9c, la separación se define como la media de las distancias de centro a centro (101 y 102) entre puntos o cuadrículas adyacentes. En algunas formas de realización, la separación es superior a 500 μm , o superior a 1000 μm , o superior a 2000 μm , o superior a 5000 μm . Un patrón de material reactivo térmico que tenga una separación de entre 500 μm y 6000 μm es adecuado para su uso en la mayoría de compuestos descritos aquí.

En formas de realización, donde propiedades tales como manipulación, transpiración y/o peso textil son importantes, se puede utilizar una cobertura de la superficie de más de aproximadamente 25 %, y menos de aproximadamente 90 %, o de menos de aproximadamente 80 %, o de menos de aproximadamente 70 %, o de menos de aproximadamente 60 %, o de menos de aproximadamente 50 %, o de menos de aproximadamente 40 %, o de menos de aproximadamente 30 %. En determinadas formas de realización donde, por ejemplo, se requieren propiedades de resistencia a la llama superiores, puede que se desee tener una cobertura de superficie de entre aproximadamente 30% y 80% del material reactivo térmico sobre una superficie de una capa de compuesto con una separación de entre 500 μm y 6000 μm .

Un método para conseguir una cobertura de menos del 100 % comprende aplicar la mezcla de resina de polímero – grafito expansible por impresión de la mezcla sobre una superficie de la estructura, por ejemplo por impresión de huecogrado. Las figuras 5a y 5b ilustran ejemplos, en los que la capa de material reactivo térmico (20) es proporcionada por patrones de puntos (5A) y retículos (5B) a medida que se aplica la mezcla de resina de polímero – grafito expansible 20 de forma discontinua para formar un material reactivo térmico, por ejemplo, a un sustrato (10), tal como una barrera de convección térmicamente estable o al lado interior de un textil exterior. La mezcla de resina de polímero – grafito expansible se puede aplicar para conseguir un peso de colocación desde entre aproximadamente 10gsm hasta aproximadamente 100gsm de la mezcla. En algunas formas de realización, la

mezcla se aplica al sustrato para conseguir un peso de colocación de menos de 100gsm, o de menos de 75gsm, o de menos de 50gsm, o de menos de 25gsm.

En una aplicación discontinua, tal como la aplicación de puntos discretos (20) en la figura 5A, la mezcla de resina de polímero – grafito expansible se aplica a un sustrato que forma una capa de material reactivo térmico (20) en forma de una pluralidad de estructuras de pre-expansión discretas que comprenden la mezcla de resina de polímero – grafito expansible. Después de la expansión, los puntos discretos forman una pluralidad de estructuras expandidas discretas, que tiene integridad estructural, proporcionando de esta manera protección suficiente a un compuesto textil para conseguir las propiedades mejoradas descritas aquí. Por integridad estructural se entiende que el material reactivo térmico después de la expansión resiste la flexión o pliegue sin desintegrar o desconchar sustancialmente el sustrato, y resiste la compresión después de la medición del espesor cuando se mide de acuerdo con el Ensayo de Cambio de Espesor descrito aquí.

La mezcla de resina de polímero – grafito expansible se puede aplicar en otras formas además de puntos, líneas o retículos. Otros métodos para aplicar la mezcla de resina de polímero – grafito expansible pueden incluir impresión con tamiz, o pulverización o revestimiento por dispersión o revestimiento con cuchilla, con tal que la mezcla de resina de polímero – grafito expansible se pueda aplicar de una manera en la que se consiguen las propiedades deseada después de exposición a calor o llama.

En una forma de realización que comprende una barrera de convección térmicamente estable, como se ejemplifica en la figura 2, la capa de material reactivo térmico (20) puede disponerse sobre el textil exterior (10) o sobre a barrera de convección térmicamente estable (30). En un método preferido, la mezcla de resina de polímero – grafito expansible se aplica de una manera, en la que la mezcla proporciona una buena unión entre la barrera de convección térmicamente estable y el textil exterior. En formas de realización, donde el compuesto textil comprende una construcción de laminado, la mezcla de resina de polímero – grafito expansible se aplica como un adhesivo, por ejemplo, para adherir el lado interior de la capa textil exterior (10) y la barrera de convección (30) térmicamente estable que forma una capa de material reactivo térmico entre la capa textil exterior (10) y la barrera de convección (30) térmicamente estable. En otro método, la mezcla de resina de polímero – grafito expansible se aplica al compuesto formando una capa de material reactivo térmico, que se puede disponer opcionalmente al menos parcialmente dedeo de poros de la superficie o de huecos de la superficie de una o de las dos capas (10 y 30).

Los métodos descritos proporcionan propiedades mejoradas que son particularmente beneficiosas para compuestos textiles que comprenden un textil exterior (10) que comprende materiales que comprenden materiales fusibles no inflamables o materiales fusibles inflamables. Los materiales fundibles son materiales que son fusibles cuando se ensayan de acuerdo con el Ensayo de Fundición y de Estabilidad Térmica. Los materiales son ensayados con el Ensayo de Llama Vertical para Textiles para determinar si son inflamables o no inflamables. En ciertas formas de realización, el textil exterior comprende una poliamida, tal como nylon 6 o nylon 6,6, y poliéster, polietileno, y combinaciones de ellos. Compuestos textiles preferidos están compuestos de textiles exteriores que están tricotados o tejidos, y el textil exterior tiene un peso de menos de 339 g/m² (10,0 oz/yd²), con preferencia entre 33,9 g/m² (1oz/yd²) a 339 g/m² (10,0 oz/yd²). Alternativamente, el peso del textil exterior está entre 33,9 g/m² (1oz/yd²) a 169,5 g/m² (5,0 oz/yd²).

Los textiles no inflamables fundibles incluyen, por ejemplo, poliéster modificado con fosfinato (tal como materiales comercializados con el nombre comercial Trevira[®] CS y Avora[®] FR). Algunos textiles no inflamables fundibles no están destinados habitualmente a su uso en laminados resistentes a la llama destinados a aplicaciones de prendas, ya que cuando se constriñen en forma de laminado tradicional, el textil no se puede separar fácilmente de las llamas, lo que da como resultado una combustión continuada. Sin embargo, se ha descubierto que cuando se conforman como un compuesto textil que comprende además un textil térmicamente estable o una barrera de convección térmicamente estable y un material reactivo térmico entre las capas, los compuestos textiles son adecuados para su uso en aplicaciones de laminados resistentes a la llama. En una forma de realización, un compuesto textil en forma de un laminado que comprende un textil exterior no inflamable fundible y un textil térmicamente estable o barrera de convección térmicamente estable que comprende un patrón discontinuo de material reactivo térmico entre las capas, tiene una pos-combustión de menos de 5 segundos, una longitud carbonizada de menos de 10 cm, cuando se ensaya de acuerdo con el Ensayo de Ignición del Borde.

Los materiales de barrera de convección térmicamente estables pueden proporcionarse al compuesto textil para mejorar adicionalmente el rendimiento del compuesto textil después de la exposición a llama o calor. En algunas formas de realización, se puede seleccionar una barrera de convección térmicamente estable que tenga un espesor de menos de 1 mm y una manipulación de menos de 100, cuando se mide con el Ensayo de Medición de Flexibilidad o Manipulación descrito aquí, para lograr una delgadez y una manipulación particulares del compuesto resultante. Los materiales de barrera de convección térmicamente estables comprenden materiales, tales como una película estable al calor, e incluyen materiales tales como poliimida, silicona, PTFE, tales como PTFE denso o PTFE expandido. La barrera de convección térmicamente estable previene la transferencia de calor por convección a las capas detrás del mismo, cuando se exponen a una fuente de calor por convección. Además, el textil térmicamente estable y la barrera de convección térmicamente estable facilita la absorción del material fundido. Los materiales de barrera no adecuados para su uso en los compuestos descritos aquí incluyen películas que carecen de la suficiente estabilidad térmica, tales como muchas películas de poliuretano transpirables y películas de poliéster transpirables

(tales como Sympatex[®], en particular termoplásticas). Las barreras de convección para uso en formas de realización descritas aquí tienen una permeabilidad máxima al aire de menos de aproximadamente 5 Frazier después de la exposición térmica cuando se ensayan según el método de Ensayo de Estabilidad Térmica de la Barrera de Convección descrito aquí. Con preferencia, una barrera de convección tiene una permeabilidad al aire después de exposición térmica de menos de 3 Frazier.

Los compuestos textiles fabricados de acuerdo con el método descrito aquí tienen con preferencia un MVTR mayor que aproximadamente 1000, mayor que aproximadamente 3000, o mayor que aproximadamente 5000, o mayor que aproximadamente 7000, o mayor que aproximadamente 9000, o mayor que aproximadamente 10000, o más. Compuestos textiles preferidos tiene un tiempo frangible mayor que aproximadamente 50 segundos, mayor que aproximadamente 60 segundos, o incluso mayor que 120 segundos, cuando se ensaya de acuerdo con los métodos de Ensayo de Llama Horizontal descritos aquí. Compuestos textiles preferidos tienen también una pos-combustión de menos de 20 segundos cuando se ensaya de acuerdo con los métodos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción descritos aquí. Compuestos textiles más preferidos tienen una pos-combustión de menos de 15 segundos o de menos de 10 segundos, o de menos de 5 segundos, cuando se ensaya mediante el Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción. Compuestos textiles preferidos no muestran sustancialmente comportamiento de goteo de fundición cuando se ensayan en el Ensayo de Llama Horizontal.

Un compuesto textil flexible es un compuesto que es adecuado, por ejemplo, en aplicaciones de vestimenta o prendas tales como cubretodos protectores, trajes, chaquetas y guantes para materiales peligrosos, y tiendas. Se pueden producir compuestos textiles flexibles para uso en ropa, por ejemplo, que tengan una Manipulación de menos de 2000, cuando se mide de acuerdo con el ensayo descrito aquí para la Medición de Flexibilidad o Manipulación. En otras formas de realización, se forma un compuesto textil de acuerdo con los métodos descritos aquí, que tiene una manipulación inferior a aproximadamente 500, o inferior a 300, o inferior a aproximadamente 250, o inferior a aproximadamente 200, y que tienen una pos-combustión inferior a aproximadamente 20 segundos, o inferior a aproximadamente 15 segundos o inferior a aproximadamente 10 segundos, o una pos-combustión de aproximadamente cero, cuando se mide de acuerdo con los ensayos descritos aquí para Flexibilidad y Manipulación, y el Ensayo de Llama Horizontal y el Ensayo de Auto-Extinción. En una forma realización, se forma un compuesto textil que tiene una pos-combustión de menos de 20 segundos y una longitud carbonizada de menos de 20 cm cuando se ensaya mediante el Ensayo de Ignición del Borde. En otra forma de realización, se forma un compuesto textil que tiene una pos-combustión de menos de 20 segundos y que no presenta formación de agujeros cuando se ensaya mediante el Ensayo de Llama Incidente Superficial descrito aquí. En algunas formas de realización, se forman compuestos textiles de peso ligero que tienen un peso de aproximadamente menos de 508,8 g/m² (15 oz/yard²), o de menos de aproximadamente 339 g/m² (10 oz/yard²), o de menos de aproximadamente 271 g/m² (8 oz/yard²), o de menos de aproximadamente 169 g/m² (5 oz/yard²).

En algunas formas de realización, se producen compuestos textiles de acuerdo con los métodos descritos aquí que tienen la capacidad de suprimir la pos-combustión incluso cuando se contaminan con contaminantes líquidos inflamables tales como aceites, combustibles o disolventes basados en hidrocarburos. En una forma de realización, se forma un compuesto textil que tiene un textil exterior fundible que cuando se contamina con contaminante líquido inflamable tiene una pos-combustión de menos de 10 segundos, no presenta formación de agujeros, o ambas cosas, cuando se ensaya de acuerdo con el Ensayo de Llama Incidente Superficial descrito aquí. En otra forma de realización, se forma un compuesto que tiene un textil exterior inflamable fundible que tiene una pos-combustión de menos de 5 segundos, o de menos de 2 segundos tras la contaminación con líquido inflamable. Se cree que la propiedad de absorción de material fundido de los compuestos textiles fundibles de esta invención da lugar a una supresión de la pos-combustión en un compuesto textil fundible contaminado con líquido inflamable. Sin pretender ceñirse a ninguna teoría, se cree que el textil fundible adsorbe el líquido inflamable y lo transporta al material reactivo térmico en expansión, lo que da lugar así a la supresión de la pos-combustión.

En una forma de realización de la presente invención, los materiales fusibles, por ejemplo un textil exterior (10), descritos se pueden combinar con el material reactivo térmico (20) en expansión durante la exposición a calor y/o llama, que es suficiente para fundir los materiales fusibles para forman un compuesto expandido. En algunas formas de realización, el material fusible se puede entremezclar suficientemente o puede ser absorbido sobre al menos una porción del material reactivo térmico en expansión. El compuesto expandido resultante puede comprender los zarcillos alargados del material reactivo térmico y el material fusible. En algunas formas de realización, el compuesto expandido tiene estabilidad estructural cuando se ensaya de acuerdo con el Ensayo de Cambio de Espesor. En una forma de realización, el compuesto textil de la presente invención cambia de espesor después de la exposición a calor. El espesor del compuesto textil después de la expansión es al menos 1 mm mayor que el espesor del compuesto textil antes de la expansión.

En una forma de realización, se describe un material que es adecuado para uso en ropa para trabajadores en entornos peligrosos, que es transpirable, a prueba de agua, y resistente a la llama, siendo al mismo tiempo de peso ligero, flexible y cómodo de llevar.

Sin tratar de limitar el alcance de la presente invención, los ejemplos siguientes ilustran cómo se puede realizar y usar la presente invención.

MÉTODOS DE ENSAYO

Ensayo de Llama Horizontal

Este ensayo es modelado, en general, según MIL-C 83429B. Se sujetó una muestra de compuesto textil de 75 mm por 250 mm (3 pulgadas por 10 pulgadas) en un accesorio de acero (400 mm de largo por 75 mm de ancho con una ventana central de aproximadamente 350 mm de largo y 50 mm de ancho) utilizando clips de unión. La muestra fue retenida de tal manera que aseguraba los bordes del compuesto textil sin obstruir el área del compuesto textil presente en la ventana del accesorio de sujeción de acero. La muestra en el accesorio se colocó horizontalmente a una altura de aproximadamente 40mm en una llama de 90mm (basada en butano a 13,8 kPa (2 psi) utilizando un quemador Meeke. La figura 7 ilustra la orientación de la construcción de compuesto textil 2, en la que el textil exterior fusible 10 está orientado adyacente a la llama durante el ensayo. La muestra se expone a la llama y se registra el tiempo hasta que se rompe la barrera de convección (o se forma un agujero en el textil frontal en el caso de que no se utilice barrera de convección), o por grieta o la formación de un agujero, y la luz de la llama es evidente cuando se ve a través de la grieta o abertura en el material. La muestra es retirada posteriormente de la llama. El tiempo registrado se refiere como el tiempo frangible de la llama horizontal. Se observa la llama para goteo de fundición o caída de gotitas. Se considera que un compuesto textil presenta “ausencia de goteo de fundición” cuando no se observa caída de gotitas de material fundido durante o después de la finalización del ensayo.

Ensayo de Auto-Extinción

Después de retirar la muestra de material de la llama en el Ensayo de Llama Horizontal, anterior, se observa el material por si existe pos-combustión y se registra el tiempo de pos-combustión. Si la muestra exhibe goteo de fundición o caída de gotitas, también se registra. Si no se observa pos-combustión, o si se observa pos-combustión después de la retirada, pero se extingue dentro de cinco (5) segundos después de la retirada de la llama, se dice que el material es auto-extinguible.

Ensayo de Llama Vertical para Textiles

Muestras de material textil exterior se ensayaron de acuerdo con la norma de ensayo ASTM D6413. Las muestras se expusieron a la llama durante 12 segundos. El tiempo de pos-combustión se promedió para tres (3) muestras. Los textiles con pos-combustión de más de dos (2) segundos se consideraron como inflamables. Los textiles que tienen una pos-combustión inferior a dos (2) segundos, se consideran no inflamables.

Ensayo de Ignición del Borde

Se ensayaron muestras de textiles y compuestos textiles de acuerdo con la norma de ensayo ASTM D6413. Las muestras se expusieron a una llama durante 12 segundos. Se registró el tiempo de pos-combustión y la longitud carbonizada para un promedio de cinco (5) muestras. Se considera que un compuesto textil presenta “ausencia de goteo de fundición” cuando no se observa caída de gotitas o goteo de fundición durante o después de la finalización del ensayo.

Ensayo de Llama Incidente Superficial

El ensayo se basa en la norma de ensayo CAN/CGSB-4.2 titulada “Flame Resistance – Vertically Oriented Textile Fabric or Fabric Assembly Test”. Una modificación del equipo de ensayo fue que el ángulo del quemador era de 45 grados respecto a la vertical. La llama se hizo incidir en la superficie del textil exterior de la muestra durante 12 segundos y la muestra se observó en cuanto al tiempo de pos-combustión, goteo de fundición y evidencia de formación de agujeros en la muestra. Los resultados presentados fueron la media de 3 muestras.

40 Procedimiento de Contaminación con Líquido Inflamable

Una muestra de compuesto textil que medía aproximadamente (20,3 cm x 20,3 cm) (8 pulgadas x 8 pulgadas) se situó en una superficie horizontal plana con el textil fundible exterior hacia arriba. Se utilizó una pipeta para depositar de manera uniforme aproximadamente 15 gotas de un contaminante líquido inflamable en un área rectangular central que medía aproximadamente 2,54 cm x 10,1 cm (1 pulgada x 4 pulgadas). En esta aplicación, se utilizó aceite de motor SAE 15W-40 (Mobil Delvac 1300 Super). Se colocó una placa de vidrio (15,2 cm x 15,2 cm) (6 pulgadas x 6 pulgadas) sobre el área contaminada de la muestra y se colocó un peso de 3 lb en el centro de la placa de vidrio. Después de 2 horas, el peso y la placa de vidrio se retiraron. Se cortó una muestra de ensayo para ensayarla según el Ensayo de Llama Incidente Superficial de modo que la mayor parte del área contaminada estuviese contenida en esta muestra.

50 Método de Ensayo de la Inflamabilidad de la Ropa

Se evaluaron ropas de ensayo para resistencia a una exposición simulada al destello de fuego empleando procedimientos similares a ASTM F 1930-00 *Standard Test Method for Evaluation of Flame Resistant Clothing for Protection Against Flash Fire Simulations Using an Instrumented Manikin*. Antes del ensayo, se realizó la calibración del maniquí desnudo con una exposición durante cuatro segundos. Después de la calibración. Se colocaron una

camiseta de algodón (tamaño regular 42, que pesa entre 135,7 g/m² (4oz/yd²) y 237,4 g/m² (7oz/yd²)) y un pantalón corto de algodón (tamaño M) se colocó seguido por la chaqueta de laminados descritos anteriormente (tamaño 42 regular). En algunos ensayos, aproximadamente 254,4 g/m² (7,5 oz/yd²) de capa intermedia de tamaño regular 42 de ropa se colocó en el maniquí entre la capa base de algodón y la prenda exterior de esta invención. Después de vestir el maniquí, se utilizó un sistema informático sofisticado para controlar el procedimiento de ensayo, para incluir la iluminación de llamas piloto, exposición de la ropa de ensayo al destello de fuego, la adquisición de datos durante 120 segundos, seguido por el funcionamiento de ventiladores de escapa para ventilar la cámara. Los datos adquiridos por el sistema se utilizaron para calcular el flujo de calor incidente, la lesión por quemadura previsible para cada sensor durante y después de la exposición, y para producir un informe y gráficos para cada ensayo. Cualquier llama continuada después de la exposición se anotó como pos-combustión y también se anotaron el goteo de fundición o la caída de gotitas. Los datos de lesión por quemadura previsible junto con la pos-combustión y las observaciones de goteo de fundición se muestran en la Tabla 3. La lesión por quemadura previsible se calcula dividiendo el número total de sensores que alcanzas quemaduras de 2º y 3º grados por el número de sensores en el área cubierta por la ropa de ensayo. El porcentaje total de quemaduras del cuerpo indicado es la suma de los porcentajes de lesión por quemadura de 2º y 3º grado previsible.

Ensayo de Fundición y de Estabilidad Térmica

El ensayo se realizó para determinar la estabilidad térmica de materiales textiles. Este ensayo se basa en el ensayo de estabilidad térmica descrito en la Sección 8.3 de NFPA 1975, Edición 2004. El horno de ensayo era un horno de circulación de aire caliente, como se especifica en ISO 17493. El ensayo se realizó de acuerdo con ASTM D 751, *Standard Test Methods for Coated Fabrics*, utilizando los procedimientos para Resistencia al Bloqueo a Temperaturas Elevadas (Secciones 89 a 93), con las siguientes modificaciones:

- o Se utilizaron placas de vidrio de borosilicato que miden 100 mm x 100 mm x 3 mm (4 pulgadas x 4 pulgadas x 1/8 pulgada).

- o Se utilizó una temperatura de ensayo de 265°C, +3/-0°C (510°F, +5/-0°F).

Los especímenes se dejaron enfriar un mínimo de 1 hora después de la retirada de las placas de vidrio del horno.

Cualquier lado de la muestra que se adhiere a la placa de vidrio, que se adhiere así misma cuando se despliega, o que muestra evidencia de fundición o de goteo se consideró como fusible. Cualquier muestra que carece de evidencia de lado fusible se consideró como térmicamente estable.

Tasa de Transmisión de Vapor Húmedo (MVTR)

A continuación se da una descripción del ensayo empleado para medir la tasa de transmisión de vapor húmedo (MVTR). Se ha encontrado que el procedimiento es adecuado para ensayar películas, revestimientos y productos revestidos.

En el procedimiento, se colocaron aproximadamente 70 ml de una solución que consta de 35 partes en peso de acetato de potasio y 15 partes en peso de agua destilada en una copa de polipropileno de 133 ml, con un diámetro interior de 6,5 cm en su boca. Una membrana de politetrafluoroetileno expandido (PTFE) que tiene una MVTR mínima de aproximadamente 85.000 g/m²/24 horas ensayada por el método descrito en la patente U.S. 4.862.730 (a Crosby), se selló con calor al labio de la copa para crear una barrera microporosa tersa a prueba de fugas que contiene la solución.

Una membrana de PTFE expandido similar fue montada en la superficie de un baño de agua. El conjunto de baño de agua fue controlado a 23°C más 0,2°C, utilizando una sala controlada en la temperatura y un baño de circulación de agua.

La muestra a ensayar se dejó acondicionar a una temperatura de 23°C y una humedad relativa de 50 % antes de realizar el procedimiento de ensayo. Se colocaron las muestras de tal manera que la membrana polimérica microporosa estable en contacto con la membrana de politetrafluoroetileno expandido montada en la superficie del baño de agua y se dejó equilibrar durante al menos 15 minutos antes de la introducción del conjunto de copa.

El conjunto de copa se pesó hasta casi 1/1000g y se colocó de una manera inerte sobre el centro de la muestra de ensayo.

El transporte del agua se realizó por la fuerza de accionamiento entre el agua en el baño de agua y la solución de sal saturada proporcionando flujo de agua por difusión en esa dirección. La muestra fue ensayada durante 15 minutos fue retirado entonces, se pesó de nuevo dentro de 1/1000g.

La MVTR de la muestra se calculó a partir de la ganancia de peso del conjunto de copa y se expresó en gramos de agua por metro cuadrado de área de la superficie de la muestra por 24 horas.

Peso

Las mediciones del peso sobre materiales se realizaron como se especifica en ASTM D751, sección 10.

Ensayo de cambio de espesor

5 Las muestras se ensayaron para el espesor inicial según ASTM D751, sección 9, con la excepción de que el diámetro por pie de presión era 1". El instrumento se ajustó para aplicar una fuerza de presión de aproximadamente 23,4 kPa (3,4psi) al espécimen. Después de la exposición al Ensayo de Llama Horizontal durante 60 segundos (o después de la rotura, si se produjo rotura antes de 60 segundos), se midió de nuevo a muestra para cambio de espesor. El espesor y la integridad de la estructura expandida se observaron después del ensayo.

Ensayo de Estabilidad Térmica de la Barrera de convección (Permeabilidad al Aire)

10 Con preferencia, una barrera de convección tiene una permeabilidad al aire después de la exposición térmica inferior a 5 Frazier. Para determinar la estabilidad térmica de una barrera de convección. Se sujetó un espécimen cuadrado de 381 mm (15 pulgadas) en un bastidor de metal y entonces se suspendió en un horno de circulación forzada de aire a 260°C (500°F). Después de exposición durante 5 minutos, se retiró el espécimen del horno. Los especímenes con goteo de fundición o que mostraban formación de agujeros durante la exposición al horno no se consideraron barreras de convección térmicamente estables.

15 Después de dejar el espécimen enfriar, se ensayó la permeabilidad al aire del espécimen de acuerdo con métodos de ensayo titulados ASTM D 737-75. "Standard Test Method for Air Permeability Of Textile Fabrics." Los especímenes con menos de 5 Frazier se consideraron como una barrera de convección térmicamente estable.

Espesor de la Barrera de Convección

20 Se midió el espesor de la barrera de convección colocando la membrana entre las dos placas de una galga de presión de espesor Kafer FZ1000/30 (Käfer Messuhrenfabrik GmbH, Villingen-Schwenningen, Alemania). Se utilizó la media de tres mediciones.

Densidad de la Berrera de Convección

25 Se cortaron muestras para formar secciones rectangulares de 2,54 cm por 15,24 cm para determinar su masa (utilizando un Mettler-Toledo analytical balance Model AG204) y su espesor (utilizando una galga de presión Kafer FZ1000/30). Usando estos datos, se calculó la densidad con la siguiente fórmula:

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

en la que: ρ = densidad (g/cc); m = masa (g); w = anchura (cm); l = longitud (cm); y t = espesor (cm). Se utilizó la media de las tres mediciones.

Ensayo de expansion TMA

30 Se utilizó el TMA (Análisis termo-mecánico) para medir la expansión de partículas de grafito expansibles. La expansión de ensayo con instrumento TA de Instruments TMA 2940. Se utilizó una bandeja de cerámica TGA (alúmina) que medía aproximadamente 8mm de diámetro y 12mm de altura para retener la muestra. Utilizando la sonda de macro expansión, con un diámetro de aproximadamente 6mm, se ajustó a cero el fondo de la bandeja. Entonces se colocaron en la bandeja escamas de grafito expansible (aproximadamente 15 mg) de aproximadamente 35 0,1-0,3mm de profundidad, medida por la sonda TMA. Se cerró e horno y se midió la altura inicial de la muestra. Se calentó el horno a aproximadamente 25°C a 600°C en una tasa de rampa de 10°C/min. Se registró el desplazamiento de la sonda TMA contra la temperatura, el desplazamiento se utilizó como una medida de expansión.

Ensayo de expansión en horno

40 Se calentó un crisol de níquel en un horno caliente a 300 °C durante 2 minutos. Una muestra medida (aproximadamente 0,5 g) de grafito expansible se añadió al crisol y se colocó en el horno caliente a 300 °C durante 3 minutos. Después del periodo de calentamiento, el crisol se retiró del horno y se dejó enfriar y posteriormente el grafito expandido se transfirió a un cilindro de medición para medir el volumen expandido. El volumen expandido se dividió por el peso inicial de la muestra para obtener la expansión en unidades de cc/g.

45 Medición de la Flexibilidad o Manipulación

Las mediciones de la manipulación de muestras de compuestos textiles se obtuvieron utilizando un Thwing-Albert Handle-o-meter, (modelo # 211-5 de Thwing Albert Instrument Company, Filadelfia, PA). Los valores inferiores indican carga menor requerida para doblar las muestras e indica muestra más flexible.

Ensayo de endoterma de DSC

Los ensayos se llevaron a cabo en un DSC Q2000 de TA Instruments utilizando bandejas herméticas Tzero™. Para cada muestra, se colocaron aproximadamente 3 mg de grafito expansible en la bandeja. La bandeja se perforó presionando la esquina de una cuchilla en el centro, lo que creó una perforación que era de aproximadamente 2 mm de longitud y de menos de 1 mm de anchura. El DSC se equilibró a 20 °C. Las muestras se calentaron posteriormente desde 20 °C hasta 400 °C a 10 °C/min. Los valores de endotermas se obtuvieron a partir de las curvas de DSC.

Ejemplos

Barrera de Convección Térmicamente Estable 1

La Barrera de Convección Térmicamente Estable 1 se construyó tratando una membrana de ePTFE (tamaño medio de los poros 0,3 µm y densidad 0,3g/cc) con un revestimiento compuesto de polímero fluoroacrilato y negro de carbón como se enseña en la Publicación de Solicitud de Patente U.S. No/2007/0009679.

Barrera de Convección Térmicamente Estable 2

Se construyó una Barrera de Convección Térmicamente Estable 2 tratando una película de ePTFE con un tamaño de los poros de 0,3 µm y densidad de 0,45g/cc con una capa continua parcialmente penetrada de 15 gsm de un poliuretano transpirable, endurecido con humedad de acuerdo con las enseñanzas de la patente U.S. No. 4.194.041. Una segunda membrana idéntica a la primera se puso en contacto con el lado revestido de poliuretano del ePTFE revestido mencionado anteriormente y se combinó en un intersticio para formar una película tri-componente de ePTFE. La película se endureció parcialmente en el horno y entonces se dejó endurecer totalmente sobre un núcleo de cartón de aproximadamente >50% RH durante 7 días.

Barrera de Convección Térmicamente Estable 3

Se produjo un material de barrera de acuerdo con el método de la patente U. S. No. 5.418.054A de propiedad común. Se laminaron dos capas de politetrafluoroetileno expandido poroso juntas con una capa adhesiva de retardo de la llama de polímero de poli(urea-uretano) que contenía grupos éster de fósforo incorporados en las cadenas del polímero en una colocación de aproximadamente 12 gsm. La barrera de convección térmicamente estable resultante pesaba aproximadamente 46 gsm.

Resina de Polímero (PR) 1

Se preparó una resina de poliuretano de retardo de la llama formando primero una resina de acuerdo con los ejemplos de la patente U. S. No. 4.532.316 de propiedad común, y añadiendo en el reactor un aditivo a base de fósforo (Antiblaze PR82) en una cantidad de aproximadamente 20 % en peso.

Resina de polímero (PR) 2

Se preparó una resina de poliuretano de retardo de la llama formando primero una resina de acuerdo con los ejemplos de la patente U. S. No. 4.532.316 de propiedad común, y añadiendo en el reactor un aditivo a base de fósforo en una cantidad de aproximadamente 28% para obtener aproximadamente 3% de contenido de fósforo elemental en peso de la mezcla de resina total.

Mezcla de resina de polímero – grafito expansible 1

Se prepare una mezcla de resina de polímero y grafito expansible mezclando aproximadamente 20 gm de un grafito expansible (Grado 3626 de Asbury Graphite Mills, Inc., que tiene una expansión mayor de 900µm después de calentar a 280°C) a aproximadamente 80 gm de Resina de Polímero (PR) 1. La mezcla de escamas de grafito expansible en la resina de polímero se realizó aproximadamente 100°C utilizando una mezcladora manual de cizallamiento bajo durante al menos 1 minuto para asegurar una dispersión uniforme.

Mezcla de resina de polímero – grafito expansible 2

Se preparó una mezcla de resina de polímero y grafito expansible mezclando aproximadamente 5gm de un grafito expansible (Grado 3626 de Asbury Graphite Mills, Inc) a aproximadamente 95gm de PR 1. La mezcla se realizó como se ha descrito anteriormente.

Mezcla de resina de polímero – grafito expansible 3

Se preparó una resina de polímero de acuerdo con la patente U.S. No. 4.532.316. Se añadieron aproximadamente 20gm de un grafito expansible (Grado 3626 de Asbury Graphite Mills, Inc) a aproximadamente 80gm de resina de polímero para obtener la mezcla de resina de polímero – grafito expansible 3. La mezcla se realizó como se ha descrito anteriormente.

Mezcla de resina de polímero – grafito expansible 4

5 Se preparó una resina de polímero de acuerdo con la patente U.S. No. 4.532.316. Se añadieron aproximadamente 20gm de un grafito expansible (Grado Nyagraph 351 que tiene una expansión mayor de 900 μ m después de calentar a 280°C disponible de Nyacol Nano technologies, Inc Ashland, MA) a aproximadamente 80gm de resina de polímero para obtener la mezcla de resina de polímero – grafito expansible 4. La mezcla se realizó como se ha descrito anteriormente.

Mezcla de Resina de Polímero – Polifosfato de Amonio

Se preparó una mezcla añadiendo aproximadamente 20gm de polifosfato de amonio (FR CROS C30 disponible de Flame Chk, Inc.) a aproximadamente 80gm de PR1. La mezcla se realizó como se ha descrito anteriormente.

10 Resina de Polímero – Intumesciente de Tres Componentes

Se preparó una mezcla añadiendo 20gm de intumesciente químico de tres componentes disponible en el mercado (Budít 3076 disponible de FlameChk, Inc.) a aproximadamente 80gm de PR1. La mezcla se realizó como se ha descrito anteriormente.

Mezcla de resina de polímero – grafito expansible 5

15 Se preparó una mezcla añadiendo aproximadamente 20gm de grafito expansible (Grado 3538 Asbury Graphite Mills, Inc., que tiene una expansión inferior a 900 μ m a 280°C) a aproximadamente 80gm de PR1. La mezcla se realizó como se ha descrito anteriormente.

Película a Prueba de Agua 1

20 Se utilizó una película de poliuretano termoplástico monolítico transpirable a prueba de agua disponible en el comercio vendida por Omniflex (Greenfield, MA) bajo el número de parte 1540.

Tejido Ejemplo 1

25 Se preparó un textil que comprende material reactivo térmico como sigue. Un textil exterior de punto (10) de 130 gsm nylon 6,6 de Milliken Corporation, Spartanburg, SC (STYLE 755133) fue revestido con puntos discretos de la mezcla de resina de polímero – grafito expandido 1 por un rodillo de huecograbado (a aproximadamente 100°C con una presión de aproximadamente 40psi) para proporcionar cobertura de aproximadamente 32 por ciento sobre la superficie del tejido, con una extensión de aproximadamente 35 gramos por metro cuadrado (gsm). El rodillo de huecograbado tenía un patrón de puntos redondos con una profundidad de las celdas de aproximadamente 1200 μ m, apertura de las celdas de 2500 μ m y un espaciamiento de aproximadamente 2500 μ m.

30 El tejido revestido se dejó endurecer a 50% RH y 23°C durante 48 horas. Muestras del textil revestido con la mezcla de polímero de resina – grafito expandidos fueron ensayadas por el ensayo de auto-extinción descrito aquí, y registró una pos-combustión inferior a 5 segundos.

Ejemplo de Laminado 1

35 Se prepare un laminado utilizando un textil exterior tejido plano de 95 gsm nylon 6,6 de Milliken (número de parte 131967) y barrera de convección térmicamente estable 1, sustancialmente como se ilustra en la figura 2. El laminado se confeccionó imprimiendo puntos discretos de la Mezcla de Resina de Polímero – Grafito Expansible 1 sobre barrera de convección térmicamente estable 1 y luego adhiriendo el textil exterior tejido de 95 gsm nylon a la barrera de convección térmicamente estable utilizando una presión de intersticio de aproximadamente 207 kPa (30psi). Los puntos discretos de material reactivo térmico (20) fueron impresos por un rodillo de huecograbado, como se ha descrito anteriormente.

40 El laminado resultante era un laminado de dos capas de barrera de convección térmicamente estable y una capa textil exterior fusible tejida de nylon unida por puntos de la mezcla de resina de polímero – grafito expansible 1. El laminado fue apoyado sobre un tambor de acero bajo presión y se dejó endurecer durante aproximadamente 48 horas con más del 50 % aproximadamente de humedad relativa.

45 Las muestras se ensayaron de acuerdo con métodos MVTR, Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos aquí y presentados en la Tabla 1.

Ejemplo de Laminado 2

Se fabricó un laminado de dos capas sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 1, excepto que se utilizó barrera de convección térmicamente estable 2, descrita anteriormente, en lugar de barrera de convección térmicamente estable 1.

50 Las muestras fueron ensayadas de acuerdo con los métodos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-

Extinción descritos aquí y presentados en la Tabla 1.

Ejemplo de Laminado 3

5 Se prepare un laminado sustancialmente como se ilustra en la figura 4, y se confeccionó utilizando un textil exterior de punto circular de 130 gsm nylon 6,6 (10) de Milliken Corporation, Spartanburg, SC (STYLE 755133), y barrera de convección térmicamente estable 1 (30). El laminado se construyó imprimiendo puntos discretos de la mezcla de resina de polímero – grafito expansible 1 sobre la barrera de convección térmicamente estable 1 (30), adhiriendo luego textil exterior de punto circular de 130 gsm nylon 6,6 (10) a la barrera de convección térmicamente estable 1 (30), utilizando un intersticio. El proceso de laminación de huecograbado se realizó como se describe en el ejemplo 1 de laminado. El laminado resultante era un laminado de dos capas de una barrera de convección térmicamente estable y una capa textil frontal fusible de punto de nylon adherida por puntos de la mezcla de resina de polímero – grafito expansible. El laminado fue apoyado sobre un tambor de acero bajo presión y se dejó endurecer durante aproximadamente 48 horas con más del 50 % aproximadamente de humedad relativa.

Se ensayaron muestras de acuerdo con los métodos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos aquí y presentados en la Tabla 1.

15 Ejemplo de Laminado 4

20 Se preparó un laminado producido sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 3 y se aplicó PR1 en un patrón de puntos discretos (aproximadamente 15gsm) al lado expuesto de la barrera de convección térmicamente estable (el lado opuesto al textil tejido de nylon), como se ilustra en la figura 4. Un textil de revés de punto de aramida de 60 gsm (50) (Nº de Parte KRDZ602 de SSM Industries) fue adherido entonces al laminado de dos capas conduciendo el laminado de dos capas con los puntos PR1 y el revés de aramida a través de un intersticio adicional para formar un laminado de tres capas. El laminado de tres capas se aplicó entonces sobre un tambor de acero bajo presión y se dejó endurecer durante aproximadamente 48 horas con más del 50 % aproximadamente de humedad relativa.

25 Se ensayaron muestras de acuerdo con los métodos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos aquí y presentados en la Tabla 1. Las muestras fueron ensayadas para flexibilidad según ensayo manual y mostraron buena flexibilidad con resultado manual de 192.

Ejemplo de Laminado 5

Se preparó un laminado de tres capas sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 4, excepto que se utilizó un tejido de punto de 109 gsm Modacrylic/Cotton (Nº de Parte 05289 de United Knitting) como textil de revés en lugar del textil de revés de punto de aramida.

30 Las muestras fueron ensayadas de acuerdo con los métodos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos aquí y presentados en la Tabla 1.

Ejemplo de Laminado 6

35 Se preparó un laminado de tres capas sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 4, excepto que se utilizó un tejido de poliéster de 80 gsm (Nº de Parte US101 de Milliken Corporation) como el textil exterior en lugar de un textil exterior de punto de 130 gsm nylon 6,6.

Ejemplo de Laminado 7

Se preparó un laminado de dos capas sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 2, excepto que se utilizó la Mezcla de Resina de Polímero – Grafito Expansible 2 en lugar de la Mezcla de Resina de Polímero – Grafito Expansible 1.

40 Ejemplo de Laminado 8

Se preparó un laminado de dos capas sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 3, excepto que se utilizó impresión de rodillo de huecograbado cubierta aproximadamente 89% de barrera de convección térmicamente estable 1 y Mezcla de Resina de Polímero – Grafito Expansible 4.

Ejemplo de Laminado 9

45 Se preparó un laminado de tres capas sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 4, excepto que se utilizó Mezcla de Resina de Polímero – Grafito Expansible 3.

50 Como se muestra en la Tabla 1, los resultados de ensayo en los Ejemplos de Laminado 1 a 9 muestran que la presente invención puede mejorar el tiempo frangible, sustancialmente ninguna pos-combustión, ningún goteo de fundición, proporcionando al mismo tiempo buenas tasas de transmisión de vapor húmedo. Se crearon ejemplos adicionales descritos a continuación para explorar más el efecto de las construcciones de laminado y los materiales.

Ejemplo 10

Se preparó un laminado utilizando textil exterior tejido plano de 95 gsm nylon 6,6 de Milliken (Nº de parte 131967) y barrera de convección térmicamente estable 1. El laminado se confeccionó imprimiendo puntos discretos de PR1 sobre la barrera de convección térmicamente estable 2, adhiriendo entonces el textil exterior de 95 gsm nylon a la barrera de convección térmicamente estable utilizando un intersticio. El laminado resultante creado era un laminado de dos capas de la barrera de convección térmicamente estable (30) y el textil exterior fusible tejido de nylon (10) adherido por PR1 (40). El laminado fue apoyado sobre un tambor de acero bajo presión y se dejó endurecer durante aproximadamente 48 horas con más del 50 % aproximadamente de humedad relativa.

Las muestras fueron ensayadas de acuerdo con los métodos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos aquí y presentados en la Tabla 1.

Ejemplo 11

Se confeccionó un laminado de la misma manera que el laminado del Ejemplo 4, excepto que se utilizó Mezcla de Resina de Polímero – Polifosfato de Amonio en lugar de material aislante activo 1 cuando se forma la porción de laminado de dos capas del laminado de tres capas.

Las muestras fueron ensayadas de acuerdo con los métodos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos aquí y presentados en la Tabla 1.

Ejemplo 12

Se confeccionó un laminado de la misma manera que el laminado del Ejemplo 4, excepto que se utilizó Mezcla de Resina de Polímero – Intumesciente de Tres componentes en lugar de la Mezcla de Resina de Polímero – Grafito Expansible 1 cuando se forma el laminado de dos capas.

Las muestras fueron ensayadas de acuerdo con los métodos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos aquí y presentados en la Tabla 1. Las muestras también se ensayaron para flexibilidad y el valor de manipulación obtenido fue 198.

Ejemplo 13

Se confeccionó un laminado de la misma manera que el laminado del Ejemplo 4, excepto que se utilizó la Mezcla de Resina de Polímero – Grafito Expansible 5, en lugar de la Mezcla de Resina de Polímero – Grafito Expansible 1 para formar la porción de laminado de dos capas del laminado de tres capas.

Las muestras fueron ensayadas de acuerdo con los métodos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos aquí y presentados en la Tabla 1. Las muestras también se ensayaron para flexibilidad y el valor de manipulación obtenido fue 171.

Ejemplo 14

Se confeccionó un laminado de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que se utilizó una película de poliuretano transpirable a prueba de agua en lugar de la barrera de convección térmicamente estable 1. Se utilizó una película de poliuretano termoplástico monolítico transpirable disponible en el comercio vendida por Omniflex (Greenfield, MA) bajo el número de parte 1540.

Las muestras fueron ensayadas de acuerdo con los métodos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos aquí y presentados en la Tabla 1.

Ejemplo 15

Como se ilustra en la figura 8, se imprimieron puntos discretos de la Mezcla de Resina de Polímero – Grafito Expansible 1 (20) sobre el lado expuesto de la barrera de convección térmicamente estable 1 (30') del Ejemplo 10. Se adhirió una capa adicional de barrera de convección térmicamente estable 1 (30") al lado de la barrera de convección del laminado de dos capas llevando las capas juntas a un intersticio. La laminación de huecograbado se realizó sustancialmente de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1 de laminado. El lado expuesto resultante de la segunda barrera de convección 1 (30") se imprimió con puntos discretos de PR1 (40) y se adhirió a textil de revés de punto de 60gsm Aramida (50). El laminado resultante era un laminado de cuatro capas, que se dejó endurecer durante aproximadamente 48 horas con más de aproximadamente 50% de humedad relativa.

Las muestras fueron ensayadas de acuerdo con los métodos de Ensayo de Llama Horizontal y Ensayo de Auto-Extinción, descritos aquí y presentados en la Tabla 1.

Ejemplo 16

Se prepare un laminado de tres capas sustancialmente de acuerdo con el laminad del Ejemplo 4, excepto que se

usó PR1 para preparar la porción de laminado de dos capas del laminado de tres capas, mientras que se utilizó la mezcla de resina de polímero – grafito expansible 1 para convertir laminado 2L en 3L.

Tabla 1

Muestra	Colocación (oz/yd ²) 33,9 g m ²	MVTR (g/m ² /día)	Tiempo frangible (seg.)	Pos-combustión* (seg.)	Goteo de fundición
Ejemplo de Laminado 1	1,2	>8000	>129	0	No
Ejemplo de Laminado 10	-	>10000	6	20*	Sí
Ejemplo de Laminado 2	1,0	>7600	>120	0	No
Ejemplo de Laminado 3	-	>9300	>120	0	No
Ejemplo de Laminado 11	1,3	>7500	21	20*	-
Ejemplo de Laminado 12	1,3	>11500	22	20*	-
Ejemplo de Laminado 13	0,9	>9500	31	20*	-
Ejemplo de Laminado 14	-	-	3	20*	-
Ejemplo de Laminado 15	-	>7500	27	20*	Sí
Ejemplo de Laminado 16	-	-	-	20*	-
Ejemplo de Laminado 4	1,0	>8900	>120	0	No
Ejemplo de Laminado 5	1,0	>10300	>120	0	No
Ejemplo de Laminado 6	-	-	>60	0	No
Ejemplo de Laminado 7	-	-	>120	0	No
Ejemplo de Laminado 8	1,4	>7800	>120	0	No
Ejemplo de Laminado 9	0,9	>9400	>120	0	No

* La muestra continuó ardiendo y hubo que extinguirla

5 Ejemplos 17 a 20

Se prepararon una serie de ejemplos utilizando un método alternativo. Primero se obtuvo un laminado de dos capas, que comprende sustancialmente una película de ePTFE y un poliéster no-tejido fundido por soplado de 20 gramos por metro cuadrado de W.L. Gore and Associates, Inc. bajo el número de parte NASZ100000C.

10 A continuación se confeccionó una serie de laminados de tres capas laminado el laminado de dos capas (NASZ100000C) a un segundo no-tejido utilizando una cinta adhesiva fusible (Nº de parte PE2900 de Spufab, Ltd. Cuyahoga Falls, OH). La composición de cada laminado fabricado de acuerdo con este ejemplo se presenta en la Tabla 2. Todos los laminados de tres capas se produjeron de la siguiente manera.

15 Se pesó una cantidad de grafito expansible como se indica en la Tabla 2 y se distribuyó uniformemente sobre la superficie de ePTFE del laminado de dos capas. Se colocó una cinta adhesiva que pesaba aproximadamente 17gsm sobre la parte superior del grafito expansible que se distribuyó sobre el laminado de dos capas. Se colocó un segundo no-tejido sobre la cinta adhesiva. Se aplicaron calor y presión para fundir las capas juntas a una temperatura que excede la temperatura de fusión del adhesivo, pero por debajo de la temperatura de expansión del grafito, aproximadamente 163°C y 40 psi durante 15 segundos.

20 Los Ejemplos fueron ensayados para el tiempo frangible y el tiempo de pos-combustión de acuerdo con los métodos descritos anteriormente. La comparación del Ejemplo 17 con los Ejemplos 18 y 19 muestra que la adición de grafito expansible tiene un tiempo frangible mejorado; pero la pos-combustión y el goteo de fundición son inferiores a los Ejemplos de Laminado 1 a 9- El efecto del método de confección y los materiales se muestra por comparación del Ejemplo 20 con el Ejemplo de Laminado 8. Ambos Ejemplo 20 y Ejemplo de laminado 8 tienen sustancialmente el mismo peso de colocación sustancialmente del mismo grafito expansible; el Ejemplo de Laminado 8 tiene un tiempo frangible más largo, una pos-combustión más corta, y ningún goteo de fundición.

25

Tabla 2

Ejemplo N°	Grafito Expansible	Colocación grafito expansible (gsm)	Segundo No-tejido (Cara)	Tiempo Frangible (seg.)	Tiempo de pos-combustión	Goteo de fundición
17	Nada	0	Nylon	6	20*	Sí
18	ES100C10 ¹	4	Nylon	8	20*	Sí
19	ES100C10 ¹	8,5	Nylon	8,5	20*	Sí
20	Nyagraph 351 ²	8,5	Nylon	14	20*	Sí

20* indica que la llama tuvo que extinguirse

1. Fuente ES100C10 - Graphit Kropfmühl AG

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

- 5 Se realizaron Ensayos de Inflamabilidad de la Ropa en ejemplos de chaqueta de laminado según ASTM F1930-00 con flujo de calor de 2,0 cal/cm²-seg. El conjunto de colocación era camiseta (con un peso aproximado de 153 g/m² (4,5oz/yd²)) y pantalones de algodón, camiseta y pantalones NyCo (nailon/algodón 50/50) (con un peso aproximado de 254 g/m² (7,5oz/yd²)), y la chaqueta de laminado.

Tabla 3

Ejemplo ID	Descripción de la muestra	% quemaduras de 2° grado	% quemaduras de 3° grado	Porcentaje total de cuerpo quemado	Pos-combustión en el laminado	Goteo de fundición
21	Chaqueta Laminado Ejemplo 21	9,7	27	37	>120 seg.	Sí
22	Chaqueta Laminado Ejemplo 4	0	0	0	1 seg.	No
23	Chaqueta Laminado Ejemplo 5	1,4	0	1,4	4 seg.	No
24	Chaqueta Laminado Ejemplo 21 sin NyCo camiseta y pantalones	14	0	14	5 seg.	No

- 10 Ejemplos 21 a 24

La chaqueta del Ejemplo 21 fue confeccionada utilizando un laminado de PTFE de tres capas (N° de parte EXSH100050AZ disponible de W.L. Gore and Associates, Inc.) y sin material reactivo térmico y con el mismo textil exterior fusible. Las chaquetas de los Ejemplos 22, 23 y 24 se prepararon a partir de laminados fabricados sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 4 y el Ejemplo 5. Cada chaqueta ejemplar fue ensayada según el Método de Ensayo de Inflamabilidad de la Prenda (tal como está disponible en los laboratorios de ensayo en North Carolina State University llamado ensayo Pyroman) para la Inflamabilidad de la Ropa descrito anteriormente de acuerdo con ASTM F1930-00 con flujo de calor de 2,0 cal/cm²-seg, durante 4 segundos de exposición como se

- 15

indica en la Tabla 3. Cada chaqueta ejemplar se preparó de tal manera que el textil frontal estaba dirigido a exposición de llama directa. Debido a que el diseño de la chaqueta puede afectar al rendimiento del Ensayo de Inflamabilidad de la Ropa, las chaquetas fueron diseñadas de tal manera que las cremalleras fueron cubiertas de la exposición a la llama. Los resultados de la chaqueta de laminado Pyroman mostrados en la Tabla 3 indican que la presente invención puede proporcionar un valor porcentual de quemaduras del cuerpo que es 10 puntos porcentuales inferior a una chaqueta sustancialmente similar sin el material reactivo térmico. El valor porcentual de quemaduras del cuerpo puede ser 20 puntos porcentuales menor que una chaqueta sustancialmente similar sin el material reactivo térmico. El conjunto tal como se describe en la presente muestra un porcentaje total de quemaduras del cuerpo previsible inferior al 20%. La pos-combustión se puede reducir también al menos en 100 segundos. La pos-combustión se reduce al menos en 60 segundos. La pos-combustión se reduce al menos en 30 segundos. La pos-combustión se reduce al menos en 20 segundos. La pos-combustión se reduce al menos en 10 segundos.

Ejemplos de Laminado 25-31

Se prepararon laminados de dos capas con varios grafitos expansibles diferentes que tenían todos una expansión superior a 9 cc/g, pero que tenían endotermas diferentes. Se ensayaron los laminados de muestra en cuanto a pos-combustión y longitud carbonizada (ensayados de acuerdo con el Ensayo de Ignición del Borde para Compuestos. La expansión del grafito se calculó de acuerdo con el Ensayo de Expansión en Horno y la endoterma se ensayó de acuerdo con el Ensayo de Endoterma de DSC para cada grafito utilizado, cuyos resultados se presentan en la Tabla 4.

Las muestras de laminados de dos capas se prepararon mediante la técnica de laminación expuesta en el Ejemplo de Laminado 1 imprimiendo puntos separados de grafito expansible encapsulado en resina de polímero sobre la Barrera de Convección Térmicamente Estable 3 y posteriormente adhiriendo un textil exterior tejido plano de 70 gsm Nylon 6,6 de Milliken (Style 130975) a la Barrera de Convección Térmicamente Estable 3 con los puntos de grafito expansible encapsulado en resina de polímero entre las dos capas. La resina de polímero utilizada en estos ejemplos fue PR2 y los materiales de grafito expansible mostrados en la Tabla 4 se mezclaron en la PR2 con un nivel de 25% en peso.

Tabla 4

Ejemplo de laminado	Identificación de grafito expansible	Expansión en Horno (cc/g)	Endoterma (J/g)	Pos-combustión (s)	Longitud carbonizada (cm)
25	Nyagraph 200 ¹	26	48	26,7	28
26	7814C ⁴	14	57	28,7	27,8
27	3626	19	65	24,9	26
28	Nyagraph 801H ¹	30	78	25,6	25,0
29	Carbofoil PU 90 ²	14	214	17,0	17,6
30	Grafguard 160-80N ³	29	250	1,4	5,8
31	Carbofoil PU 200 ²	22	267	0,72	8,1

¹ Nyagraph 200 y 801H (Nyacol Nano technologies, Inc Ashland, MA)

² Carbofoil PU-90 y PU-200 (Metachem Manufacturing Company Pvt Ltd., Pune, India)

³ Grafguard 160-80N (Graftech Inc., Lakewood, OH)

⁴7814C (Superior Graphite, Chicago, IL)

Tal como se expone en la Tabla 4, las muestras de laminado de los Ejemplos 29-31 producidas con grafito expansible encapsulado en resina de polímero que tenían una endoterma superior a 100 J/g rindieron mejor en el Ensayo de Ignición del Borde para Compuestos, al presentar tanto pos-combustión como longitud carbonizada más cortas, en comparación con las muestras de laminado de los Ejemplos 25-28, producidas con grafito expansible encapsulado en resina de polímero que tenía una endoterma inferior a 100 J/g. Las muestras de laminados producidas con grafito encapsulado en resina de polímero que tenían una endoterma superior a 100 J/g tuvieron una pos-combustión tan baja como menos de un segundo (Ejemplo 31) y una longitud carbonizada de menos de 6 cm (Ejemplo 30), en comparación con las muestras de laminado producidas con grafito que tenían endotermas de menos de 100 J/g, que tuvieron una pos-combustión tan larga como prácticamente 29 segundos (Ejemplo 26) y una longitud carbonizada tan larga como 28 cm (Ejemplo 25).

Ejemplos de laminado 32-33

Los laminados se construyeron utilizando huecograbados que proporcionaban coberturas de superficie diferentes y se ensayaron en cuanto a la pos-combustión y formación de agujeros.

5 El laminado 32 se construyó utilizando un huecograbado que tenía un patrón de puntos separados, una cobertura de superficie de 89% y una separación de 567 micras mediante la aplicación de una mezcla de grafito expansible encapsulado en resina de polímero sobre la Barrera de Convección Térmicamente Estable 3. Un textil exterior de nailon (tejido plano de 70 gsm Nylon 6,6) de Milliken (Style 130975) se adhirió a la barrera de convección térmicamente estable con la mezcla de grafito encapsulado en resina de polímero. El Laminado 33 se construyó con los mismos componentes y método, pero utilizando un huecograbado que tenía un patrón de puntos separados, una cobertura de superficie de un 51% y una separación de 2100 micras.

10 La resina de polímero utilizada en estos ejemplos fue PR2. El material de grafito expansible fue 7814C con un tamaño de partícula de entre 90-150 micras, y se mezcló en la PR2 con un nivel de un 25% en peso. Los laminados de ambos Ejemplos 32 y 33 tenían una colocación de mezcla de grafito expansible encapsulado en resina de polímero de aproximadamente 38 g/m².

15 Cuando se ensayó según el Ensayo de Incidencia Superficial, a pesar de que ambos laminados tenían la misma colocación de la mezcla de grafito expansible encapsulado en resina de polímero, el Laminado 32 que tenía cobertura sobre un área superficial mayor (89%) rindió peor, al mostrar un tiempo de pos-combustión de más de 30 segundos y también formación de agujeros. El Laminado 33, que tenía una cobertura de superficie de solamente 51%, mostró una pos-combustión de menos de 10 segundos y sin ninguna formación de agujeros.

20 Ejemplos de Laminado 34-36 y Tejido Ejemplo 2

Se produjeron laminados con un textil exterior no inflamable y fundible y se ensayaron de acuerdo con el ensayo de Ignición del Borde.

25 Los laminados se construyeron utilizando un textil tejido plano de 4 oz/yd² producido con fibras Trevira® CS. El Laminado 34 se construyó imprimiendo puntos separados de PR2 (sin grafito expansible) sobre la Barrera de Convección Térmicamente Estable 3 y adhiriendo el tejido no inflamable, fundible, a los puntos. El Laminado 35 se construyó de la misma manera que el Laminado 34, salvo porque se utilizó PR2 y un 25% en peso de grafito expansible 7814C como material reactivo térmico. El Laminado 36 se construyó de la misma manera que el Laminado 33, salvo porque se utilizó PR2 y un 25% en peso de grafito expansible Grafguard 160-80N como materiales reactivos térmicos.

30 Los laminados se ensayaron según el ensayo de llama de Ignición del Borde y los resultados se muestran en la Tabla 5 a continuación. En una comparación adicional, el mismo textil Trevira® CS no inflamable, fundible, sin que se formase como laminado y sin mezcla de resina de polímero grafito expansible, y cuando se ensayó según el ensayo de llama de Ignición del Borde mostró una pos-combustión de menos de 1 segundo y 8,9 cm de longitud carbonizada y ausencia de goteo de fundición.

35 Tabla 5

Ejemplo	Tiempo de pos-combustión (segundo)	Longitud carbonizada (cm)	Goteo de fundición
Trevira® CS	0,1	8,9	No
Laminado 34	10,5	11	Sí
Laminado 35	0,4	5	No
Laminado 36	0,4	3,9	No

Ejemplos de Laminado 37-38

Se prepararon laminados con textiles exteriores inflamables fundibles y no inflamables, no fundibles y una barrera de convección térmica, y posteriormente se contaminaron con aceite de motor (SAE 15W-40 Mobil Delvac) y se ensayaron en cuanto a pos-combustión y formación de agujeros.

40 El Laminado 37 se produjo utilizando un tejido frontal tejido plano Nomex IIIA de 3.3 oz/yd² y la Barrera de Convección Térmicamente Estable 3. El laminado se construyó tal como se ha expuesto en el Ejemplo de laminado 1 mediante la impresión de puntos separados de resina de polímero (PR2) (sin grafito expansible) sobre la barrera de convección térmicamente estable y la adhesión al tejido Nomex. Se preparó otro laminado 38 esencialmente de la misma manera, salvo porque la PR2 se sustituyó por una mezcla de resina de polímero-grafito expansible. La resina de polímero en este ejemplo era PR2 y la mezcla de resina de polímero-grafito expansible comprendía un

25% en peso de Grafguard 160-80N. Estos dos laminados basados en Nomex y el laminado basado en Nylon del Ejemplo de Laminado 30 se contaminaron con aceite de motor según el Procedimiento de Contaminación con Líquido Inflamable y se ensayaron según el Ensayo de Llama Incidente Superficial. Los resultados se presentan en la Tabla 6.

5

Tabla 6

Ejemplo de Laminado	Tiempo de pos-combustión (segundos)	Formación de agujeros
Laminado 37	0	no registrado
Laminado 38	0	No
Laminado 30	0	No
Laminado 37 tras la contaminación	25	Sí
Laminado 38 tras la contaminación	11	No
Laminado 30 tras la contaminación	0	No

Las muestras de laminado que tenían un textil exterior fundible inflamable rindieron aproximadamente lo mismo y las muestras de laminado que tenían un textil exterior no inflamable, no fundible, cuando se ensayaron en cuanto a la pos-combustión y la formación de agujeros. Sin embargo, una vez contaminados con aceite de motor, los laminados que tenían un textil exterior fundible inflamable rindieron mejor que los laminados que tenían un textil exterior no fundible, no inflamable (Nomex) cuando se ensayaron en cuanto a la pos-combustión y la formación de agujeros.

10

Si bien se han ilustrado y descrito aquí formas de realización particulares de la presente invención, la presente invención no se debería limitar a dichas ilustraciones y descripciones. Debería resultar evidente que se pueden incorporar y realizar cambios y modificaciones como parte de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto textil flexible (2) que comprende un textil exterior, fundible (10), un material reactivo térmico (20) que comprende una mezcla que comprende grafito expansible en una resina de polímero donde el grafito expansible tiene una expansión de al menos 900 μm a 280 $^{\circ}\text{C}$ de acuerdo con el Ensayo de Expansión de Análisis Termo-Mecánico (TMA) y una endoterma de al menos 100 J/g cuando se mide de acuerdo con el Ensayo de Endoterma de DSC, y un sustrato que comprende un revés textil térmicamente estable (14) o una barrera de convección térmicamente estable (30) unida por adhesión al textil exterior fundible (10), donde
- 5 la mezcla de grafito expansible en la resina de polímero se aplica entre el textil exterior fundible (10) y el sustrato en un patrón de formas discontinuas, y el compuesto (2) tiene una longitud carbonizada de menos de 20 cm cuando se ensaya de acuerdo con el Ensayo de Ignición del Borde descrito en la presente.
- 15 2. El compuesto textil flexible (2) de la reivindicación 1, donde el compuesto (2) tiene una longitud carbonizada de menos de 10 cm cuando se ensaya de acuerdo con el Ensayo de Ignición del Borde, o donde el compuesto (2) tiene una pos-combustión de menos de 20 segundos, opcionalmente menos de 10 segundos cuando se ensaya de acuerdo con el Ensayo de Ignición del Borde, o donde el compuesto textil flexible (2) no presenta formación de agujeros y tiene una pos-combustión de menos de 20 segundos, opcionalmente menos de 10 segundos cuando se ensaya de acuerdo con el Ensayo de Llama Incidente Superficial basado en el ensayo CAN/CGSB-4.2 con el ángulo del quemador a 45 grados respecto a la vertical y la llama que incide en la superficie del textil exterior de la muestra durante 12 segundos.
- 20 3. El compuesto textil flexible (2) de la reivindicación 1, donde el sustrato comprende una barrera de convección térmicamente estable (30), opcionalmente donde la barrera de convección térmicamente estable (30) comprende PTFE, opcionalmente donde la barrera de convección térmicamente estable (30) comprende una película de ePTFE, el compuesto (2) opcionalmente comprende además un revés textil térmicamente estable (14) dispuesto adyacente a la barrera de convección térmicamente estable (30) en el lado opuesto del material reactivo térmico (20).
- 25 4. El compuesto textil flexible (2) de la reivindicación 1, donde el patrón tiene una separación de entre 500 μm -6000 μm .
- 30 5. El compuesto textil flexible (2) de la reivindicación 1, donde el material reactivo térmico (20) tiene una cobertura de superficie mayor de 25% y menor de 90%.
6. El compuesto textil flexible (2) de la reivindicación 1, donde el material reactivo térmico (20) se encuentra en un patrón de puntos discontinuos, líneas o rejillas, opcionalmente en un patrón de puntos separados.
7. El compuesto textil flexible (2) de la reivindicación 1 o 4, donde el grafito expansible tiene una endoterma mayor o igual a 200 J/g.
- 35 8. El compuesto textil flexible (2) de la reivindicación 1, donde el compuesto (2) es de menos de 10 oz/yd² (340 g/m²), o donde el compuesto tiene una tasa de transmisión de vapor húmedo (MVTR) tal como se describe aquí mayor de 1000 g/m²/24 horas.
9. El compuesto textil flexible (2) de la reivindicación 1, donde la resina de polímero se reticula, o donde el grafito expansible se encapsula en la resina de polímero.
- 40 10. El compuesto textil flexible (2) de la reivindicación 1, donde el textil exterior es inflamable, la mezcla comprende el grafito expansible encapsulado en la resina de polímero, el patrón de formas discontinuas tiene una cobertura de superficie de menos de 80% y una separación de entre 500 μm y 6000 μm , el compuesto textil flexible tiene una pos-combustión de menos de 20 segundos cuando se ensaya de acuerdo con el Ensayo de Llama Incidente Superficial basado en el ensayo CAN/CGSB-4.2 con el ángulo del quemador a 45 grados respecto a la vertical y la llama que incide en la superficie del textil exterior de la muestra durante 12 segundos, y donde el compuesto textil flexible (2) se construye como una chaqueta, donde el laminado textil flexible se orienta de modo que el textil exterior inflamable fundible sea la superficie exterior de la chaqueta, y cuando se ensaya sobre una camisa de nyco y una camiseta de algodón de acuerdo con el Ensayo de Flamabilidad de la Ropa (basado en ASTM F 1930-00 con una exposición de 4 segundos) da lugar a un resultado de quemaduras del cuerpo en
- 45 porcentaje total de menos de 20%.
- 50

- 5 11. El compuesto textil flexible (2) de la reivindicación 1, donde el textil exterior es inflamable, la mezcla comprende el grafito expansible encapsulado en la resina de polímero, el patrón de formas discontinuas tiene una cobertura de superficie de menos de 80% y una separación de entre 500 µm y 6000 µm, el compuesto textil flexible tiene una pos-combustión de menos de 20 segundos cuando se ensaya de acuerdo con el Ensayo de Llama Incidente Superficial, y
- 10 donde el textil exterior fundible (10) es un textil exterior inflamable fundible, opcionalmente donde el textil exterior inflamable fundible (10) comprende una poliamida o poliéster, o donde el sustrato es un revés textil térmicamente estable (14), opcionalmente donde el revés textil térmicamente estable (14) comprende aramidas, algodones resistentes a las llamas, rayón resistente a las llamas, mezclas modacrílicas o combinaciones de estos.
12. El compuesto textil flexible (2) de la reivindicación 1, donde el textil exterior fundible (10) es un textil exterior no inflamable, fundible, opcionalmente donde el textil exterior no inflamable, fundible, es un poliéster modificado con fosfinato.
- 15 13. Un compuesto textil (2) de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un textil exterior fundible (10) que tiene una pos-combustión corta después de la exposición a una llama tras la contaminación con un líquido inflamable, donde el sustrato es una barrera de convección térmicamente estable (30), donde el grafito expansible se encapsula en una resina de polímero reticulada que se une entre el textil exterior (10) y la barrera de convección térmicamente estable (30) en un patrón discontinuo de formas que tiene una cobertura de superficie de menos de 80%,
- 20 donde después de la exposición a una llama, el textil fundible contaminado con contaminante líquido inflamable se absorbe en el material reactivo térmico expandido (20), y el compuesto textil (2) tiene una pos-combustión de menos de 10 segundos cuando se ensaya de acuerdo con el Ensayo de Llama Incidente Superficial.
- 25 14. Un método para producir un laminado textil flexible (2) que tiene una longitud carbonizada de menos de 20 cm cuando se ensaya de acuerdo con el Ensayo de Ignición del Borde descrito aquí, y que tiene un textil exterior fundible que no presenta goteo de fundición observable tras la exposición a una llama, que comprende
- a) proporcionar un textil exterior fundible (10);
- b) proporcionar un sustrato compuesto por un revés textil térmicamente estable (14) o una barrera de convección térmicamente estable (30);
- 30 c) proporcionar un material reactivo térmico (20) que comprende una mezcla que comprende grafito expansible en una resina de polímero, teniendo el grafito expansible una expansión de al menos 900 µm a 280 °C de acuerdo con el Ensayo de Expansión TMA y una endoterma de al menos 100 J/g cuando se mide de acuerdo con el Ensayo de Endoterma de DSC;
- 35 d) aplicar la mezcla de grafito expansible en una resina de polímero sobre una superficie de, opcionalmente, el textil exterior fundible (10) o el sustrato, en un patrón impreso de formas discontinuas para formar el material reactivo térmico (20); y
- 40 e) unir el textil exterior fundible (10) y el sustrato junto con el material reactivo térmico (20) entre ellos, donde después de la exposición a una llama, el textil exterior fundible (10) se funde y el material reactivo térmico (20) se expande y absorbe el material fundido, lo que forma un compuesto del textil exterior fundible (10) y el material reactivo térmico (20) expandido sin goteo de fundición, cuando se ensaya de acuerdo con el Ensayo de Llama Horizontal.
15. El método de la reivindicación 14, donde las formas discontinuas son puntos separados de material reactivo térmico (20), o donde el material reactivo térmico (20) comprende una resina de polímero reticulada.
16. El método de la reivindicación 14, donde el patrón de formas discontinuas tiene una separación de entre 500 µm y 6000 µm.
- 45 17. El método de la reivindicación 14, donde el patrón de formas discontinuas tiene una cobertura de superficie de entre 30% y 80%.
18. El método de la reivindicación 14 o 16, donde el grafito expansible tiene una endoterma mayor o igual a 200 J/g.

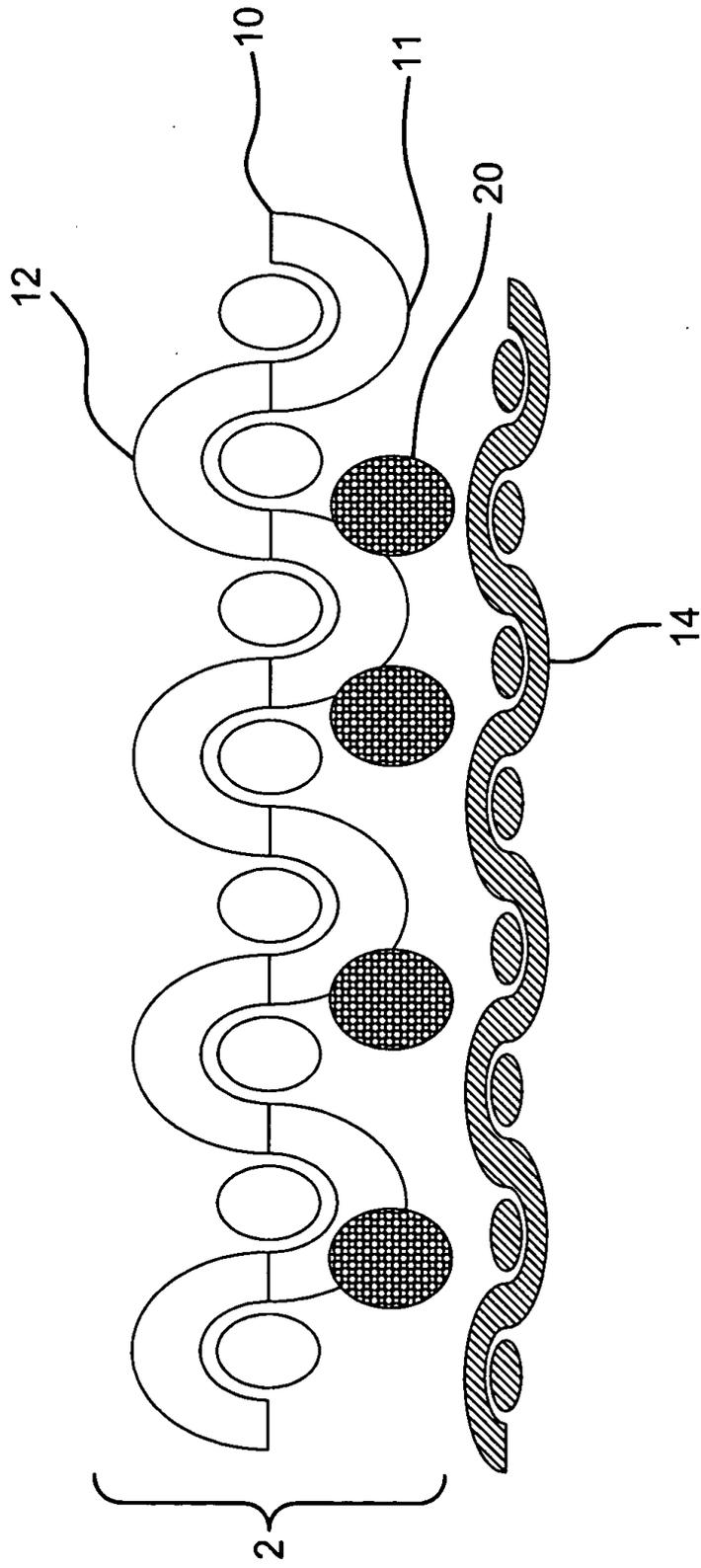


FIG. 1

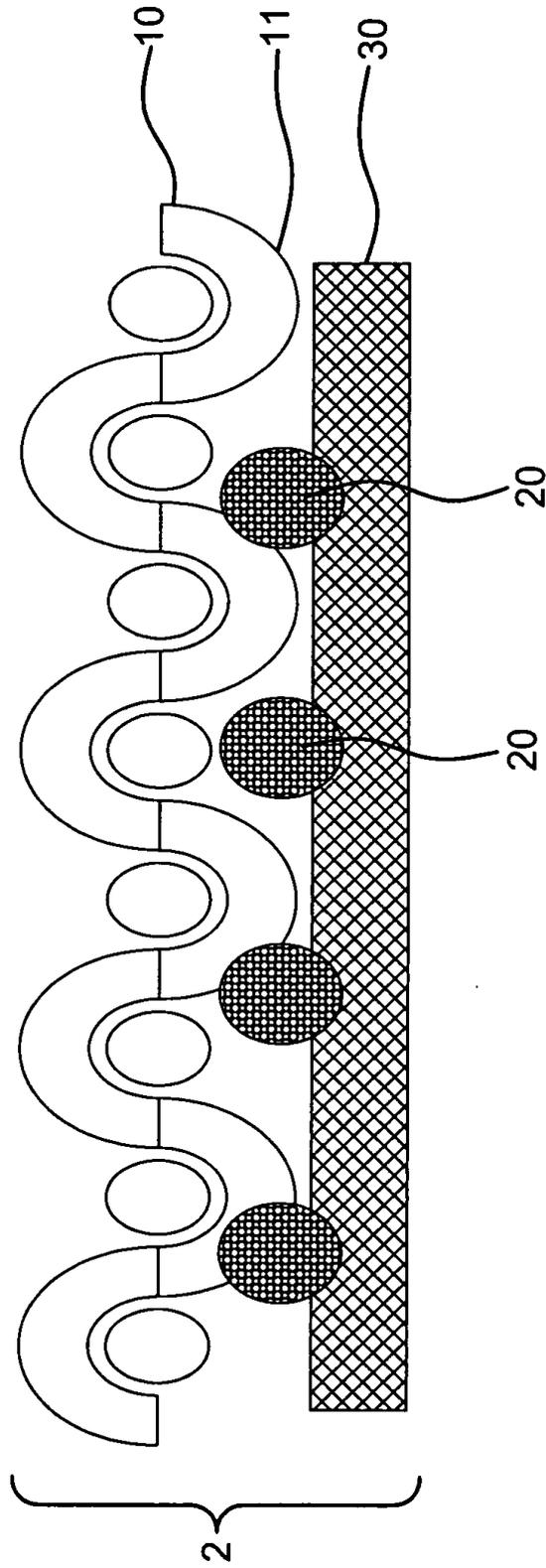


FIG. 2

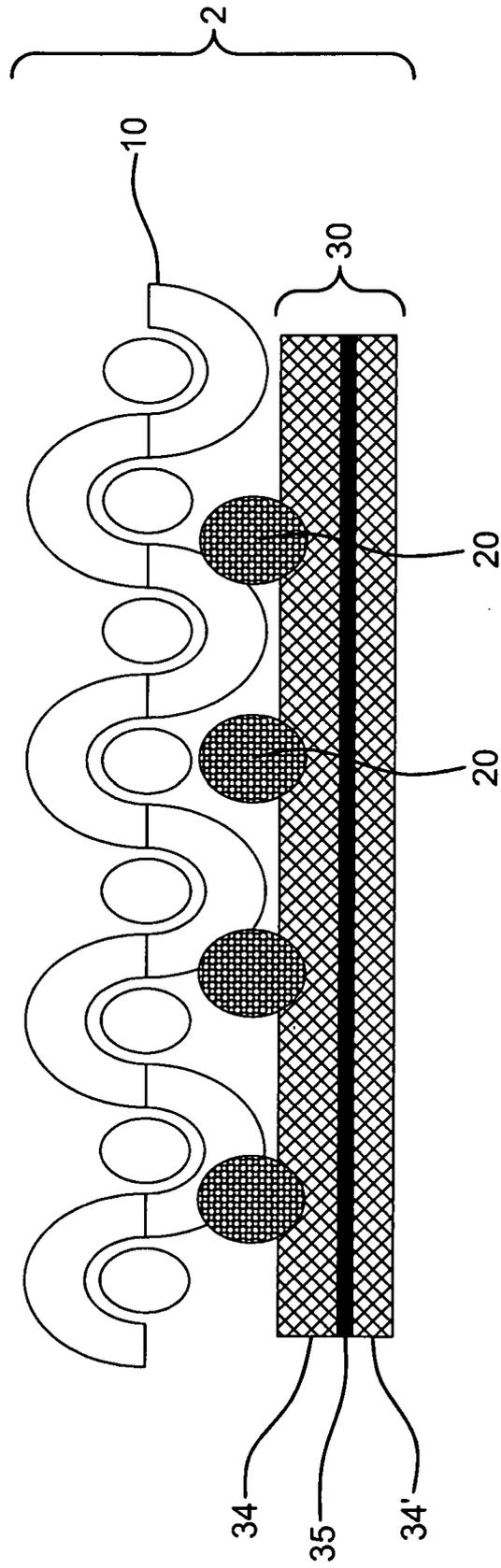


FIG. 3

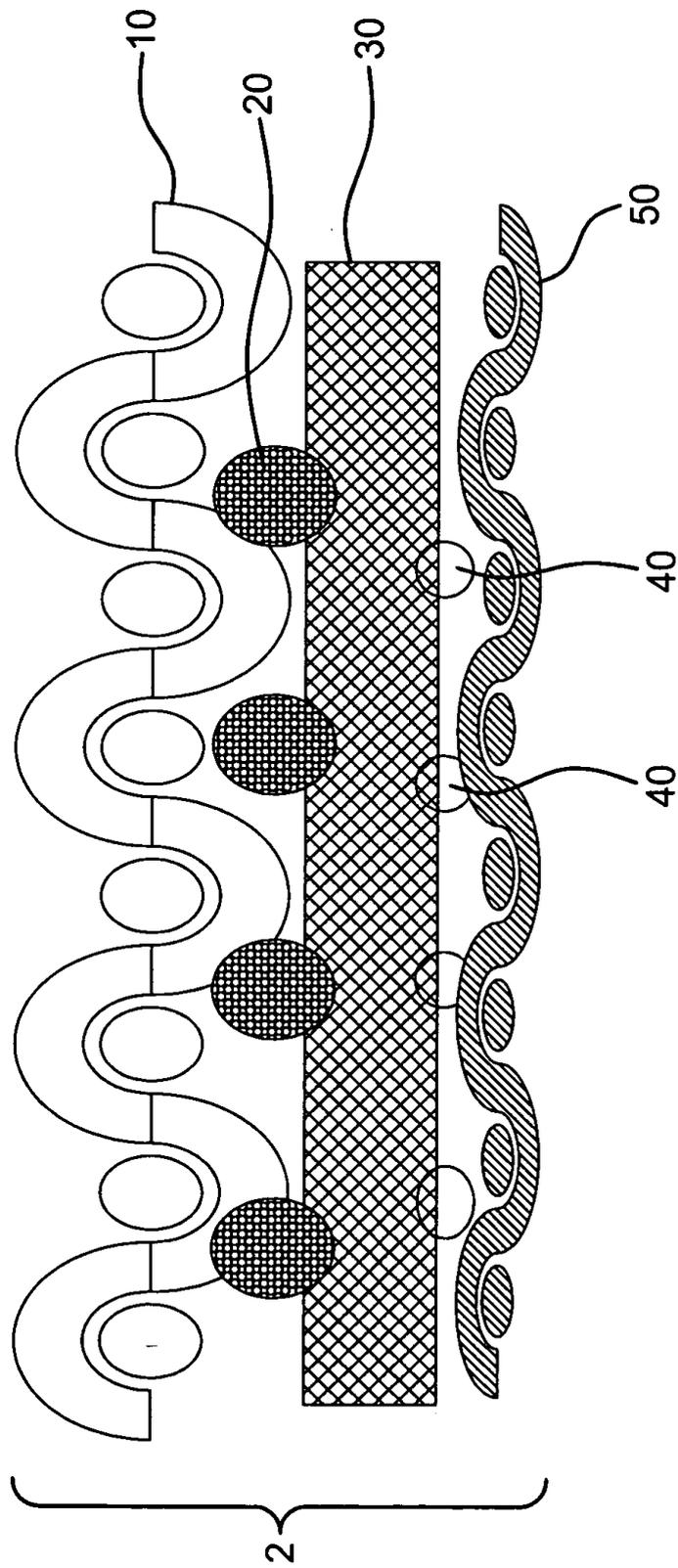


FIG. 4

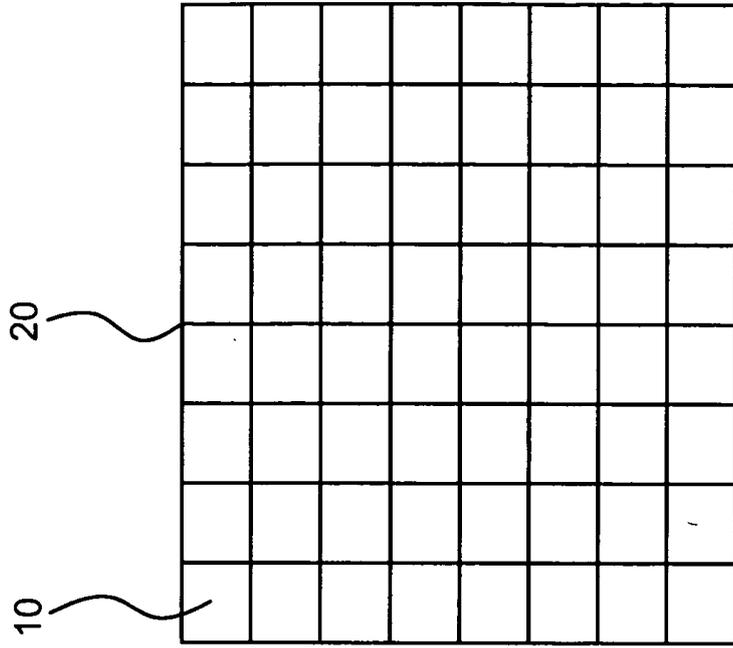


FIG. 5B

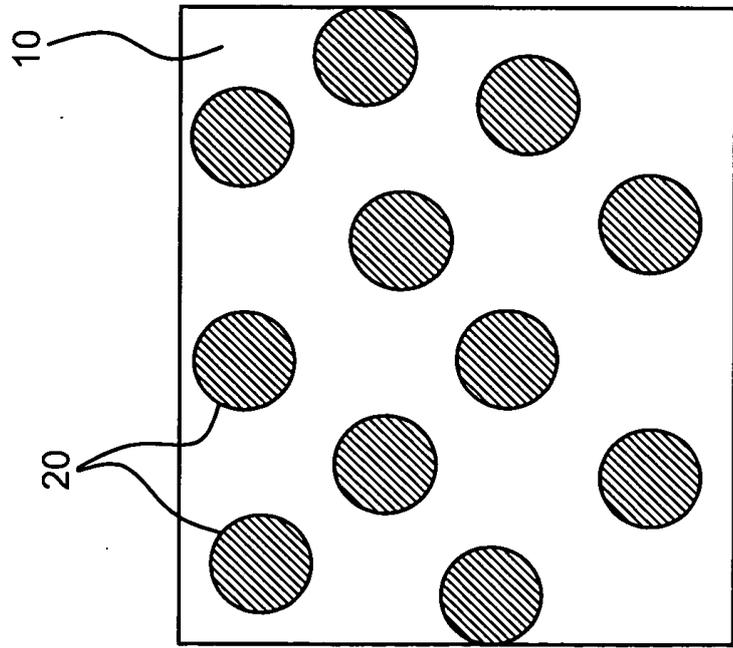


FIG. 5A

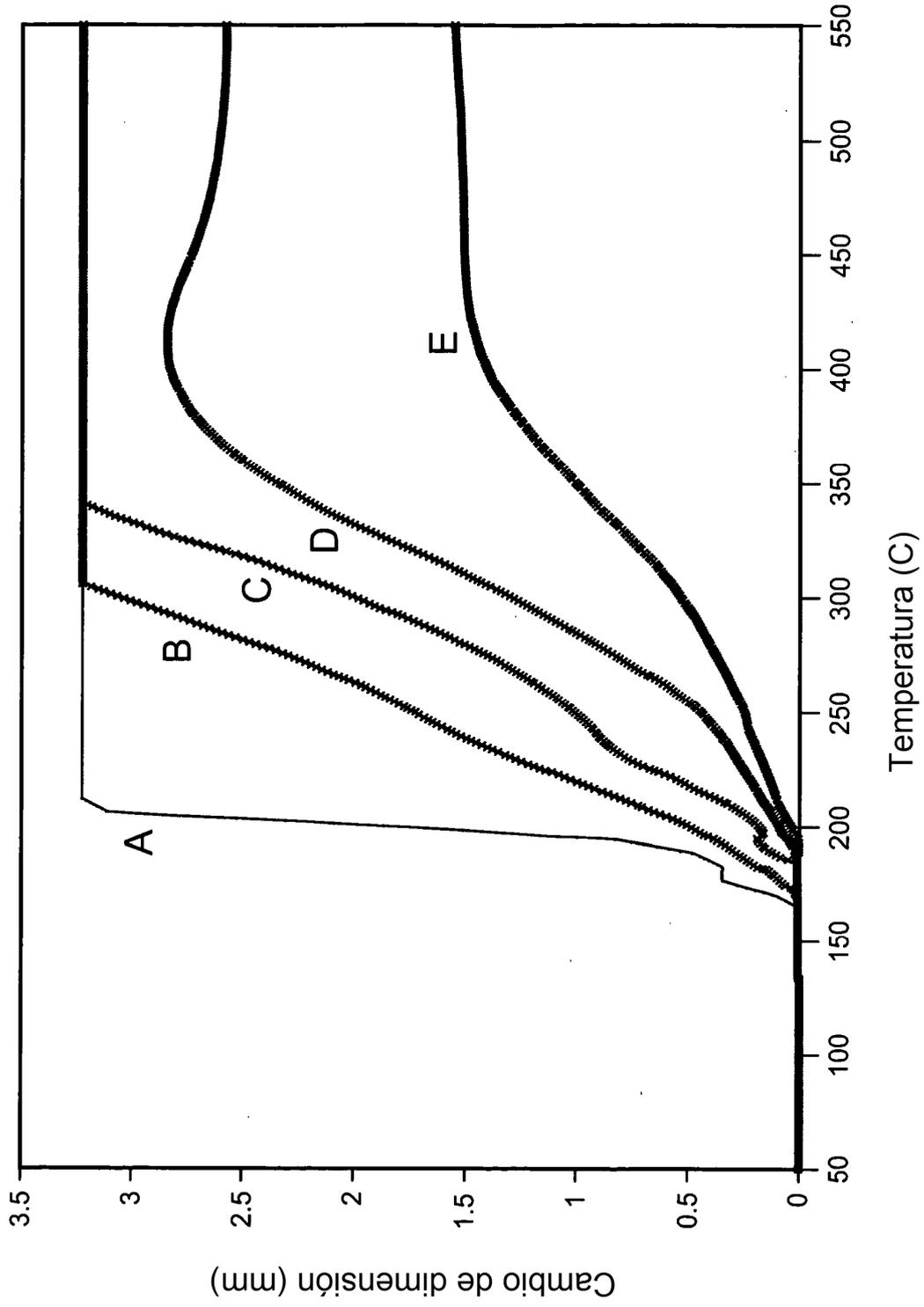


FIG. 6

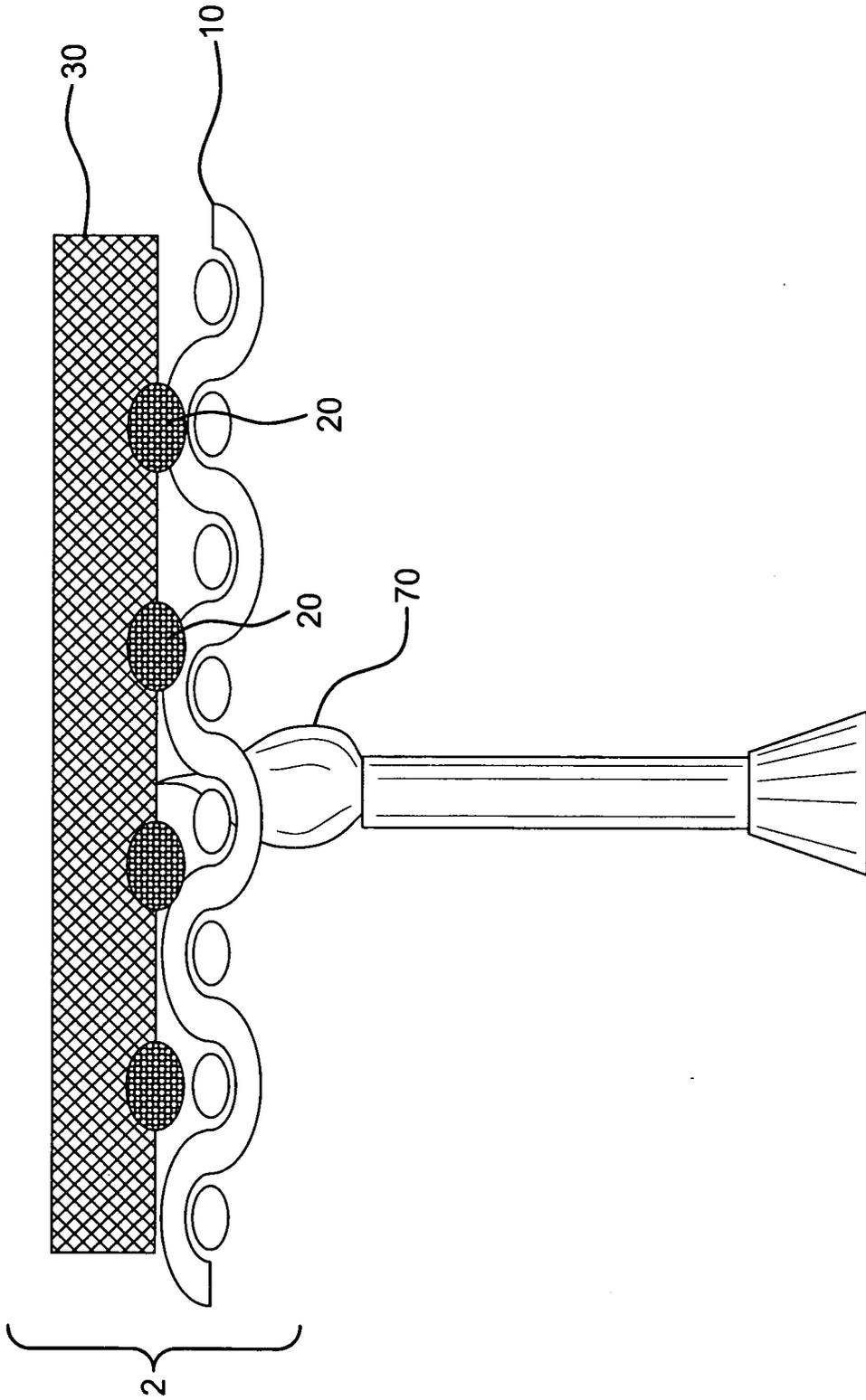


FIG. 7

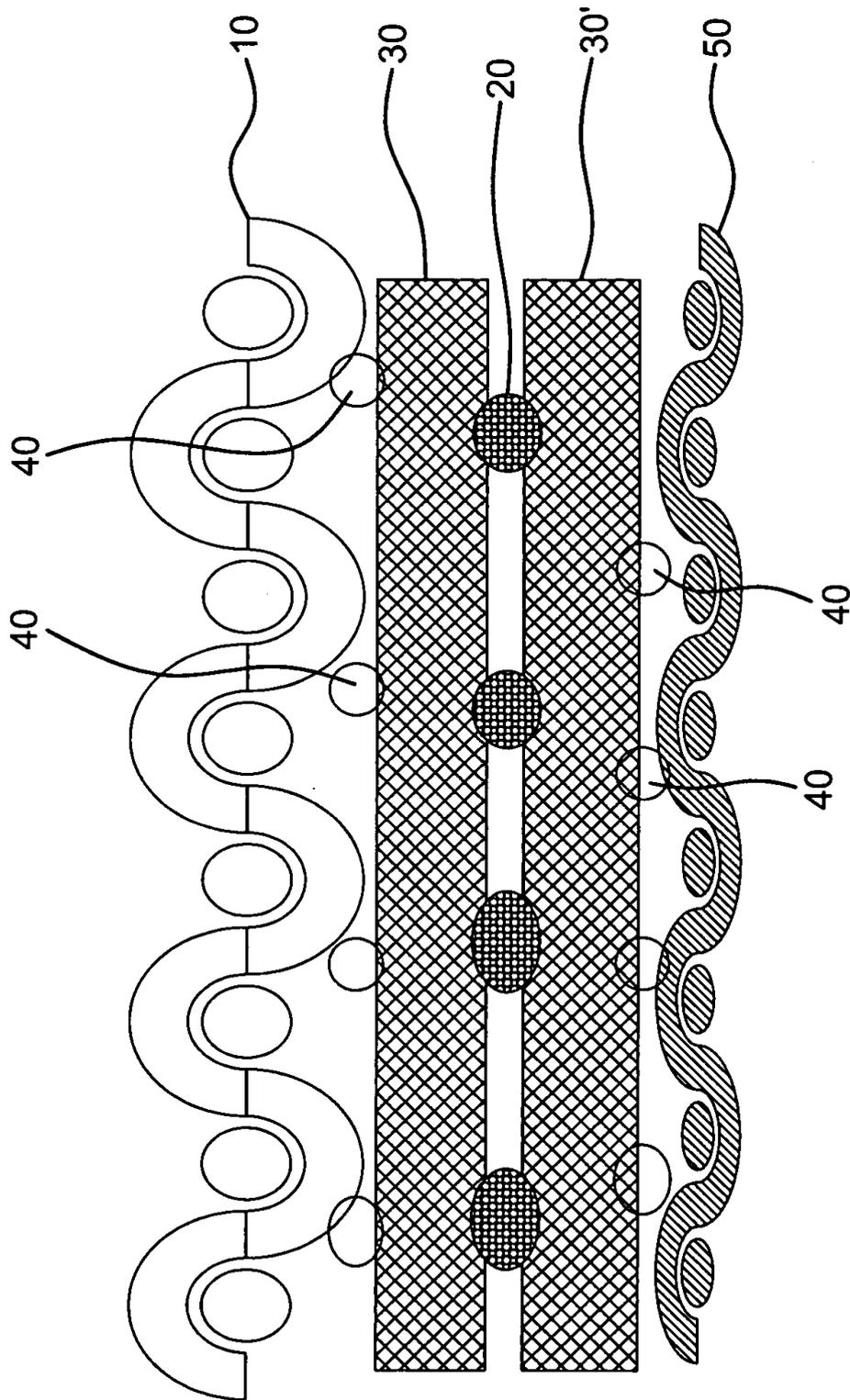


FIG. 8

FIG. 9A

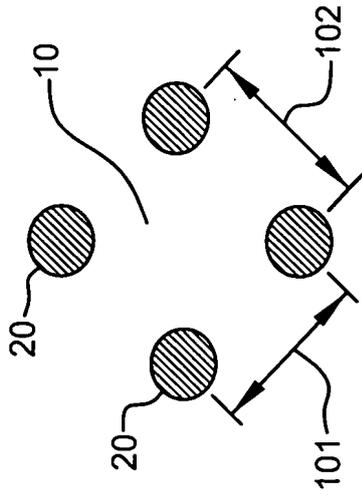


FIG. 9C

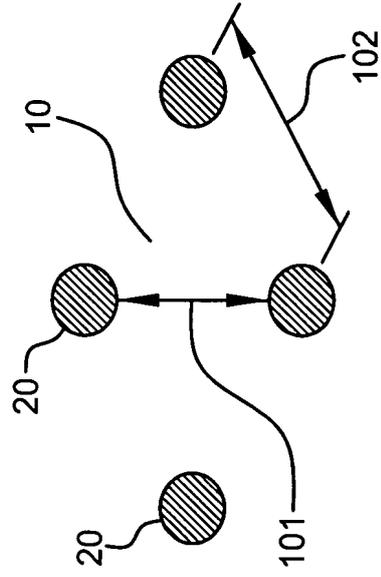


FIG. 9B

