

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 438**

51 Int. Cl.:

C09K 21/02 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.07.2013 PCT/EP2013/064790**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.01.2014 WO14009525**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2013 E 13740226 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 2872595**

54 Título: **Composiciones poliméricas ignífugas y resistentes al fuego basadas en cal**

30 Prioridad:

12.07.2012 BE 201200484

05.09.2012 US 201261696941 P

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

21.06.2019

73 Titular/es:

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

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

72 Inventor/es:

**LORGUILLOUX, MARION;
LESUEUR, DIDIER;
DUBOIS, PHILIPPE;
LAOUTID, FOUAD y
BONNAUD, LEÏLA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 717 438 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones poliméricas ignífugas y resistentes al fuego basadas en cal

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

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

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

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

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

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

Entre los efectos físicos, se encuentra la reacción de descomposición endotérmica de la carga que produce el enfriamiento del polímero y la liberación de gases inertes como vapor de agua o CO₂, que a continuación van a actuar como diluyentes de los gases comburentes y combustibles. Finalmente, se encuentra también la formación de una capa protectora de cohesión débil que procede de la degradación de la carga, capa que de nuevo va a impedir la liberación de gases combustibles. En general, estos efectos físicos se obtienen con cargas (*fillers*) minerales.

En general, las composiciones que comprenden por una parte las cargas minerales y por otra parte los polímeros, deben presentar determinadas características para ser aplicables en la práctica. Primero, el efecto retardante de llama debe poder cuantificarse con el fin de evaluar el interés de dichas composiciones. Se usa el método normalizado del cono calorimétrico (ISO 5660-1 o ASTM E 1354) para determinar el desprendimiento de calor (indicado como HRR (velocidad de liberación de calor) por sus siglas en inglés *Heat Release Rate* y expresado en kW/m²) de una composición de polímero que contiene opcionalmente cargas minerales, cuando esta se expone a un nivel controlado de calor de radiación. Este método, llamado en lo sucesivo "ensayo de fuego", permite determinar además la inflamabilidad, la pérdida de masa, la producción de humos o también el calor de combustión de una composición. Para un polímero cargado, una cantidad poco elevada de calor se traduce en un buen efecto de retardante de llama de las cargas minerales.

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

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

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

Las cargas minerales usadas con más frecuencia con polímeros para obtener un efecto retardante de llama son principalmente el trihidróxido de aluminio Al(OH)₃, llamado también ATH y el dihidróxido de magnesio Mg(OH)₂ llamado también MDH.

Aunque estos dos hidróxidos tienen un efecto retardante de llama eficaz por sus propiedades particulares que conducen a los efectos físicos citados antes, no tienen, sin embargo, ningún efecto sobre la cohesión del residuo de

combustión. Después de su combustión, las composiciones de polímero cargadas con ATH o MDH se presentan en forma de una ceniza negra/gris (compuesta de óxido de magnesio o de aluminio y de restos de polímero carbonizado), no cohesiva, que se convierte en polvo sin la menor tensión mecánica.

5 El dihidróxido de calcio, Ca(OH)_2 , obtenido con frecuencia por hidratación (extinción) de una cal viva, se descompone de forma endotérmica (consumo de 900 kJ/kg) alrededor de 400°C, liberando agua y dando lugar a la formación de un óxido, CaO. Por este hecho, el Ca(OH)_2 aparece como un hidróxido mineral que presenta todas las propiedades necesarias para poder usarse como carga retardante de llama. Sin embargo, la temperatura de descomposición del Ca(OH)_2 es elevada en comparación con la del ATH o MDH, y por lo tanto, el Ca(OH)_2 no es eficaz como retardante de llama más que a temperatura relativamente alta, y el riesgo es que a esta temperatura el
10 polímero ya se haya degradado totalmente. Por otra parte, debido a su fuerte basicidad (pH del orden de 12,5), el Ca(OH)_2 se puede usar como carga solamente en matrices poliméricas cuyas propiedades no se degradan por el contacto con partículas a pH elevado.

Debido a esto el Ca(OH)_2 es menos habitual que el ATH y el MDH.

15 El documento US2005/0113500 describe, por ejemplo, el uso de trihidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio y dihidróxido de calcio como aditivo retardante de llama. Este documento se centra en la adición de partículas finas que podrían mejorar el efecto retardante de llama y facilitar la incorporación y el consumo de la carga mineral en el polímero.

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

En los últimos años se ha estudiado mucho el estado del residuo de combustión de las composiciones poliméricas. De hecho, es ventajoso tener composiciones poliméricas que, además de ser retardantes de llama, conserven su forma durante el incendio. En particular, en el campo de las cubiertas poliméricas de cables eléctricos, es preferible que, durante el desarrollo de un incendio, la cubierta del cable permanezca alrededor del cable conductor con el fin
25 de seguir asegurando el funcionamiento y con el fin de evitar cortocircuitos.

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

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

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

45 En la técnica anterior ya se han descrito cargas minerales cálcicas. Por ejemplo, el documento de Ashley et al. publicado en "Plastic, Rubber and Composites Processing and Application", vol 15, n°1, 1991, describe un estudio comparativo de diversas cargas minerales en un acetato de etileno vinílico (EVA) que en general es el polímero de referencia. Este documento describe que el hidróxido de calcio es potencialmente interesante por su descomposición endotérmica, pero que sin embargo presenta un efecto limitado sobre el índice de oxígeno (LOI) de EVA. En cambio, se forma una ceniza dura ("*strong ash*" en el texto en inglés) cuando se usa Ca(OH)_2 . Esta ceniza
50 se ha analizado y está compuesta mayoritariamente de carbonato de calcio CaCO_3 . La ceniza dura obtenida después de la combustión se supone que es entonces el resultado de la reacción entre el hidróxido de Ca y el CO_2 producido durante la combustión.

Estos resultados, es decir, un efecto retardante de llama limitado (en el LOI y en el tiempo de ignición) y la formación de una ceniza dura compuesta mayoritariamente de CaCO_3 , se han confirmado en otras matrices poliméricas. No
55 obstante, siendo la reacción de carbonización del Ca(OH)_2 en CaCO_3 exotérmica, los autores concluyen que no es pertinente usar Ca(OH)_2 como retardante de llama.

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

Se han estudiado tres parámetros para cada una de estas cargas: el enfriamiento del sustrato (efecto endotérmico de la descomposición de la carga), la dilución de los gases de combustión mediante gases inertes (liberación de agua y/o de CO_2 por la carga) y la formación de una capa de carbonización (“char” en inglés, “ash-char barrier layer” en particular en este documento).

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

Entre los hidróxidos que dan lugar a este fenómeno, el hidróxido de Ca es el que conduce a la mejor carbonización, no porque la oxidación sea menor, sino por el hecho de la formación de CaCO_3 por reacción del CaO formado durante la descomposición con el CO_2 formado durante la combustión del polímero. En la lista de cargas ensayadas, solamente el ácido bórico no cataliza la oxidación de la capa de carbonización y conduce a la formación de una carbonización cohesiva y de un residuo vidrioso. Todas las demás cargas conducen a la formación de residuos pulverulentos.

Puesto que el CaCO_3 se considera un catalizador de la degradación exotérmica de poliolefinas, la carbonatación del CaO cuando se usa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como carga, se puede considerar como que es una reacción que favorece la combustión. Los autores concluyen que, por lo tanto, el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no se puede usar como retardante de llama.

Estos dos documentos describen la formación de CaCO_3 en el transcurso de la combustión de composiciones poliméricas cargadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Debido a esta carbonatación, desaconsejan el uso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como retardante de llama, por una parte porque esta reacción de carbonatación es exotérmica y por otra parte porque el CaCO_3 se considera un catalizador de la reacción de degradación de poliolefinas. En los dos casos, los residuos de combustión obtenidos en presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no son cohesivos sino pulverulentos, siendo incluso la definición de una ceniza “un polvo que resulta de la combustión de algunas materias”.

El documento publicado en 2011 en *Polymer Degradation and Stability* por Hamdani-Devarenes et al., describe muy claramente y de forma detallada el interés de tener un residuo cohesivo después de la combustión de composiciones poliméricas, en particular en el campo de los aislantes de cables eléctricos. El sistema propuesto por Hamdani-Devarenes et al. para la formación de dicho residuo cohesivo es una composición basada en una matriz siliconada y cargas cálcicas. En efecto, durante la degradación del polímero a altas temperaturas, hay una cocrystalización en fase sólida entre el CaO procedente de la descomposición de la carga y la sílice de la matriz, que conduce a la formación de silicato de calcio, más a menudo de wollastonita (CaSiO_3). Dichos residuos, por supuesto, no se pueden obtener más que en matrices siliconadas.

Esta cocrystalización modifica la microestructura del residuo que es entonces más densa, lo que explica su mejor cohesión y en particular su mejor resistencia por compresión en comparación con residuos obtenidos por las mismas matrices siliconadas cargadas con aditivos basados en aluminio, que producían sistemáticamente residuos que contenían aluminio (Al_2O_3) sin reacción con la matriz siliconada.

Entre las cargas cálcicas, este documento favorece los carbonatos naturales o sintéticos (PCC) con respecto a los hidróxidos de calcio. En efecto, aunque el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se descompone a temperatura más baja que el CaCO_3 y reacciona más rápidamente con la sílice de la matriz, el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ libera en cambio agua durante su descomposición lo que conduce a la formación de un residuo poroso cuya resistencia mecánica lógicamente es menor que la de un residuo denso.

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

Para este fin, se prevé según la presente invención, el uso en una composición polimérica orgánica ignífuga, de una carga mineral que comprende un compuesto cálcico que comprende al menos hidróxido de calcio para conferir a esta composición polimérica orgánica ignífuga simultáneamente un efecto retardante de llama, un efecto de resistencia al fuego, por el cual un residuo de combustión de dicha composición polimérica orgánica ignífuga es cohesivo.

Efectivamente se ha confirmado que, durante la descomposición de la matriz polimérica, el CO₂ liberado a la atmósfera de la zona de combustión es captado por el Ca(OH)₂ presente inicialmente en la carga de la composición según la invención. Esta captación conduce a la formación de carbonato de calcio de fórmula CaCO₃ como indicaban Ashley et al. y Focke et al. en los documentos citados previamente. Sin embargo, de forma sorprendente, los inconvenientes citados previamente de la formación del CaCO₃ indicados en estos documentos se han invalidado para las composiciones según la invención. En efecto, en el estudio por cono calorimétrico, la comparación de los resultados obtenidos para composiciones basadas en ATH o MDH por una parte y las composiciones basadas en hidróxido de calcio por otra parte, permite concluir un buen efecto retardante de llama del hidróxido de calcio.

Además del buen efecto retardante de llama de las composiciones basadas en hidróxido de calcio, el uso de hidróxido de calcio en una composición polimérica orgánica ignífuga permite, además, obtener un efecto de resistencia al fuego donde el residuo de combustión obtenido es cohesivo. La formación de CaCO₃ durante la combustión de las composiciones poliméricas orgánicas ignífugas que contienen hidróxido de calcio permite obtener, al final de la combustión, un residuo cohesivo que no colapsa en forma de cenizas al contrario que el residuo obtenido al final de la combustión para las composiciones basadas en ATH o MDH.

Este residuo de combustión cohesivo y opcionalmente intumesciente basado en carbonato de calcio, obtenido cuando se usa hidróxido de calcio en las composiciones poliméricas orgánicas ignífugas, al contrario que los residuos de combustión no cohesivos obtenidos con el ATH o MDH, es particularmente eficaz en algunas aplicaciones, como por ejemplo, las de piezas plásticas usadas en los campos eléctricos o electrónicos (equipo eléctrico o electrónico, cables eléctricos y/o de comunicación...) en particular en el de los cables eléctricos envueltos donde el residuo cohesivo protegerá los cables eléctricos de los daños del fuego y de los cortocircuitos, permitiendo que la envoltura del cable siga teniendo su función protectora incluso a altas temperaturas.

La captura por el hidróxido de calcio del CO₂ contenido en los gases de combustión tiene un efecto doble. Por una parte, conduce a la formación de un residuo cohesivo opcionalmente intumesciente como se ha descrito previamente. Por otra parte, desplaza el equilibrio de combustión hacia la formación de CO₂ en detrimento del CO, disminuyendo la toxicidad de los humos. Esto constituye un efecto adicional positivo asociado a la presencia del Ca(OH)₂, en la composición polimérica ignífuga según la invención.

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

Esta cal apagada evidentemente puede contener impurezas, es decir, fases derivadas de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, P₂O₅, K₂O y/o SO₃ en un nivel de algunas decenas de gramos por kilogramo. No obstante, la suma de estas impurezas, expresadas en la forma de óxidos previamente citados, no supera 5%, preferiblemente 3%, preferiblemente 2% o incluso 1% del peso de la carga mineral según la invención. En particular, la cal apagada contiene ventajosamente menos de 1,0% en masa de Fe₂O₃, preferiblemente menos de 0,5% y preferiblemente menos de 0,3%, de manera que no se modifique significativamente el color de la composición polimérica ignífuga.

Esta cal apagada puede contener también óxido de calcio que no habría sido hidratado durante la preparación de la cal apagada según la invención, así como también puede contener carbonato de calcio CaCO₃. Este carbonato de calcio puede proceder bien de la piedra caliza inicial de la que se ha obtenido la cal apagada según la invención (no quemada), o bien de una reacción de carbonatación parcial de la cal apagada en contacto con el aire. El contenido en óxido de calcio de la cal apagada según la invención en general es inferior a 3% en masa, preferiblemente inferior a 2% y de forma ventajosa inferior a 1%. La de carbonato de calcio es inferior a 15% en masa, preferiblemente inferior a 10% y de manera ventajosa inferior a 6%, de manera todavía más ventajosa inferior a 4%. La cal apagada puede contener agua libre, es decir, no asociada químicamente al compuesto, hasta aproximadamente 50 g/kg.

De forma general, el tamaño de las partículas de esta cal apagada en forma pulverulenta es integralmente inferior a 1 mm y a menudo inferior a 250 μm.

En particular, cuando el tamaño de las partículas se mide por granulometría láser (después de dispersión del producto en metanol sin etapa de desaglomeración por ultrasonidos), el d₉₀, que corresponde al diámetro (en μm) para el cual 90% en volumen de las partículas de la materia pulverulenta son más pequeñas, es preferiblemente inferior o igual a 100 μm, en particular inferior o igual a 60 μm, ventajosamente inferior o igual a 30 μm y en particular inferior o igual a 10 μm. De igual modo, el d₉₇, que corresponde al diámetro (en μm) para el cual 97% en volumen de las partículas de la materia pulverulenta son más pequeñas, es preferiblemente inferior o igual a 200 μm, ventajosamente inferior o igual a 100 μm y en particular inferior o igual a 50 μm. Cuanto más pequeñas son las partículas, mejor se dispersarán en la matriz polimérica.

Una cal apagada según la invención se puede obtener por los métodos clásicos de hidratación de cal viva, sea con un exceso de agua que da lugar a la formación de una suspensión (lechada de cal, *milk of lime* en inglés) o de una pasta (*lime putty* en inglés), sea por vía seca con el fin de obtener, directamente después de la hidratación un polvo seco que contiene menos de 50 g/kg de agua libre. En el caso de hidrataciones con exceso de agua (lechada o pasta), el producto húmedo se debe filtrar, secar y desaglomerar para obtener la cal hidratada según la invención.

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

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

- 5 En una realización de la invención, el compuesto de calcio y el compuesto de magnesio de dicha carga mineral de la composición polimérica ignífuga están íntimamente ligados y proceden de una extinción de una cal viva con una suspensión de hidróxido de magnesio.

10 En dicho caso, el hidróxido de magnesio que procede de la suspensión de extinción es incorporado en la fase sólida de partículas de hidróxido de calcio. Aunque todavía esté presente MgO después de la extinción de la cal viva mediante una suspensión de hidróxido de magnesio, estará presente en una proporción menor de 2%, por lo tanto se trata entonces de una fase de impurezas.

De forma ventajosa, el compuesto de calcio y el compuesto de magnesio de dicha carga mineral de la composición polimérica ignífuga están íntimamente ligados y proceden de una extinción total o parcial de una dolomita viva.

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

20 Preferiblemente, dicha carga mineral que comprende un compuesto de calcio y un compuesto de magnesio íntimamente ligados es una dolomita semihidratada de fórmula general $a\text{CaCO}_3 \cdot b\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot c\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot d\text{MgO} \cdot e\text{CaO}$, siendo a, b, c, d y e fracciones molares, estando $(a + b + e)/(c + d)$ comprendido entre 0,8 y 1,2 y que presentan valores tales que:

- b representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso superior o igual a 15% e inferior o igual a 69%, en particular de 30 a 65%, preferiblemente de 40 a 60% y de forma particularmente ventajosa de 45 a 55%,

25 - c representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso superior o igual a 1%, en particular de 2 a 51%, preferiblemente de 3 a 40%, en particular de 6 a 30%, preferiblemente de 8 a 25% y de forma particularmente ventajosa de 10 a 20%,

- d representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso superior o igual a 1%, preferiblemente superior a 5%, ventajosamente superior a 10% y de forma particularmente ventajosa superior a 15%, en particular superior a 20% y en general inferior a 41%, en particular inferior a 30%,

30 - a representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso superior o igual a 0%, preferiblemente de 1 a 20%, preferiblemente inferior a 18%, en particular $< 10\%$, preferiblemente $< 8\%$ y de forma particularmente ventajosa $< 6\%$,

- e representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso superior o igual a 0% e inferior a 15%, preferiblemente inferior a 10%, en particular a 5%, preferiblemente inferior a 3% y de forma particularmente ventajosa $< 2\%$.

35 Ventajosamente, dicha dolomita semihidratada comprende aglomerados de agregados de partículas.

En particular, dicha carga mineral que comprende un compuesto de calcio y un compuesto de magnesio íntimamente ligados es una dolomita totalmente hidratada de fórmula general $a\text{CaCO}_3 \cdot b\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot c\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot d\text{MgO} \cdot e\text{CaO}$, siendo a, b, c, d y e las fracciones molares, estando $(a + b + e)/(c + d)$ comprendido entre 0,8 y 1,2 y que presentan valores tales que:

40 - b representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso de 45 a 57%, preferiblemente superior a 50%,

- c representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso de 35 a 42%, preferiblemente superior a 37%,

- d representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso de 0 a 2%, preferiblemente inferior a 1%,

45 - a representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso superior o igual a 0%, en particular de 1 a 10%, preferiblemente inferior a 5%,

- e representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso de 0 a 3% preferiblemente inferior a 1%.

Ventajosamente, dicha dolomita totalmente hidratada comprende aglomerados de agregados de partículas.

50 Asimismo, además de CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO y CaO, las dolomitas semi o totalmente hidratadas de la composición según la invención pueden contener impurezas normalmente presentes en las dolomitas naturales, es

- decir fases derivadas de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , P_2O_5 , K_2O y/o SO_3 , pero la suma de estas impurezas, expresadas en la forma de óxidos previamente citados, no supera 5%, preferiblemente 3%, preferiblemente 2% o incluso 1% del peso de la dolomita semihidratada. En particular, la carga de la composición según la invención contiene ventajosamente menos de 1,0% en masa de Fe_2O_3 , preferiblemente menos de 0,7% y preferiblemente menos de 0,5%, de manera que no se modifique significativamente el color de la composición polimérica ignífuga.
- 5 Las dolomitas hidratadas pueden contener agua libre, es decir no ligada químicamente al compuesto, hasta aproximadamente 50 g/kg.
- De forma general, el tamaño de las partículas de estas dolomitas hidratadas en forma pulverulenta es integralmente inferior a 1 mm y a menudo inferior a 250 μm .
- 10 En particular, cuando el tamaño de las partículas de dolomita, hidratada o semihidratada, se mide por granulometría láser (después de dispersión del producto en metanol sin etapa de desaglomeración por ultrasonidos), el d_{90} , que corresponde al diámetro (en μm) para el cual 90% en volumen de las partículas de la materia pulverulenta son más pequeñas, es preferiblemente inferior o igual a 60 μm , ventajosamente inferior o igual a 30 μm y en particular inferior o igual a 10 μm . De igual modo, el d_{97} , que corresponde al diámetro (en μm) para el cual 97% en volumen de las
- 15 partículas de la materia pulverulenta son más pequeñas, es preferiblemente inferior o igual a 200 μm , ventajosamente inferior o igual a 100 μm y en particular inferior o igual a 50 μm . Cuanto más pequeñas son las partículas, mejor se dispersarán en la matriz polimérica.
- Las dolomitas semi o totalmente hidratadas se obtienen por procedimientos clásicos de hidratación de dolomitas, sea con un exceso de agua que da lugar a la formación de una suspensión (lechada de dolomita) o de una pasta, sea por vía seca con el fin de obtener, directamente después de la hidratación un polvo seco que contiene menos de 50 g/kg de agua libre. En el caso de hidrataciones con exceso de agua (lechada o pasta), el producto húmedo se debe filtrar, secar y desaglomerar para obtener una dolomita hidratada según la invención. En el caso de hidrataciones por vía seca, una hidratación a presión atmosférica conduce a la producción de dolomita semihidratada mientras que la obtención de una dolomita totalmente hidratada necesita una hidratación con presión.
- 20 Otras realizaciones que siguen la invención, de uso de una composición polimérica orgánica ignífuga, de una carga mineral que comprende un compuesto cálcico que contiene hidróxido de calcio como aditivo de resistencia al fuego, se indican en las reivindicaciones adjuntas.
- El polímero orgánico de la composición puede ser de tipo termoplástico, termoendurecible o elastómero, de origen natural o sintético. Se puede seleccionar del grupo constituido por polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, copolímeros de etileno y propileno (EPR), terpolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM), copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) con contenido bajo/medio de acetato, copolímeros de etileno y acrilato de metilo (EMA) con contenido bajo/medio de acrilato, copolímeros de etileno y acrilato de etilo (EEA) con bajo contenido de acrilato, copolímeros de etileno y acrilato de butilo (EBA) con bajo contenido de acrilato, copolímeros de etileno y octeno, polímeros basados en etileno, polímeros basados en polipropileno, polímeros basados en poliestireno, polímeros halogenados, o una mezcla cualquiera de estos compuestos.
- 30 Preferiblemente, en el uso según la presente invención, la carga mineral se incorpora en la composición polimérica ignífuga en un nivel de 1 a 80%, ventajosamente de 40 a 75% en peso, con respecto al peso total de dicha composición polimérica ignífuga.
- En el uso según la presente invención, la carga mineral es una carga mineral tal como se ha descrito antes. Se entiende que una carga mineral según la presente invención se puede combinar con retardantes de llama clásicos de tipo ATH o MDH.
- 40 Para llevar a cabo el uso de la siguiente invención, se puede prever un procedimiento de fabricación de una composición polimérica ignífuga que comprende las etapas de:
- 45 a) mezcla de al menos dos polímeros en granos para formar una primera mezcla de polímeros en granos, en estado seco en un primer tanque de mezcla,
- b) llevar dicha mezcla en granos a un tanque de amasado,
- c) llevar al menos una carga mineral según la presente invención, a dicho tanque de amasado con la formación de una segunda mezcla
- 50 d) fusión de dicha segunda mezcla para formar dicha composición polimérica ignífuga en estado fundido, y llevar dicha composición polimérica ignífuga en estado fundido a través de una hilera de extrusión para formar hilos de composición polimérica ignífuga extruidos, y
- e) corte de dichos hilos de composición polimérica ignífuga a un tamaño predeterminado para formar gránulos (llamados también compuestos) de composición polimérica ignífuga sólidos.

- Ventajosamente, en este procedimiento al menos uno de dichos al menos dos polímeros se selecciona del grupo constituido por polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, copolímeros de etileno y propileno (EPR), terpolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM), copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) con contenido bajo/medio de acetato, copolímeros de etileno y acrilato de metilo (EMA) con contenido bajo/medio de acrilato, copolímeros de etileno y acrilato de etilo (EEA) con bajo contenido de acrilato, copolímeros de etileno y acrilato de butilo (EBA) con bajo contenido de acrilato, copolímeros de etileno y octeno, polímeros basados en etileno, polímeros basados en polipropileno, polímeros basados en poliestireno, polímeros halogenados, o una mezcla cualquiera de estos compuestos.
- La carga mineral se puede incorporar en la composición polimérica ignífuga en un nivel de 1 a 80% en peso, ventajosamente de 40 a 75% en peso, con respecto al peso total de dicha composición polimérica ignífuga.
- La presente invención se refiere también a un uso según la invención para formar hilos, gránulos o granos de composición polimérica ignífuga, por ejemplo, granos para cables eléctricos que contienen como aditivo de resistencia al fuego un hidróxido de calcio como carga mineral de una composición polimérica orgánica ignífuga.
- Preferiblemente, dicha composición polimérica orgánica ignífuga comprende un polímero de tipo termoplástico, termoendurecible o elastómero, de origen natural o sintético, preferiblemente seleccionado del grupo constituido por polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, copolímeros de etileno y propileno (EPR), terpolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM), copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) con contenido bajo/medio de acetato, copolímeros de etileno y acrilato de metilo (EMA) con contenido bajo/medio de acrilato, copolímeros de etileno y acrilato de etilo (EEA) con bajo contenido de acrilato, copolímeros de etileno y acrilato de butilo (EBA) con bajo contenido de acrilato, copolímeros de etileno y octeno, polímeros basados en etileno, polímeros basados en polipropileno, polímeros basados en poliestireno, polímeros halogenados, o una mezcla cualquiera de estos compuestos.
- Ventajosamente, dicho grano de polímero comprende una carga mineral según la invención, tal como se ha mencionado antes.
- Las figuras 19A y 19B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo comparativo 4.
- Cuando se usa la siguiente invención se obtiene, después de una combustión, un residuo de combustión de una composición polimérica ignífuga que comprende una carga mineral según la invención, que es un residuo cohesivo que presenta una resistencia mecánica a la rotura por compresión media que es superior a 3 kPa, preferiblemente superior a 8 kPa, de forma más preferida superior a 20 kPa y de forma particularmente ventajosa superior a 60 kPa.
- Ventajosamente, este residuo de combustión cohesivo es un residuo que está atravesado por solo un número muy limitado de fisuras, inferior o igual a 3, preferiblemente inferior o igual a 2, incluso 1, y de forma particularmente preferida ninguna, después de combustión según el método normalizado del cono calorimétrico ISO 5660-1 o ASTM E 1354.
- Preferiblemente, el residuo de combustión, después de combustión según el método normalizado del cono calorimétrico ISO 5660-1 o ASTM E 1354, presenta un tamaño máximo de residuo de combustión cuya sección se equipara con un cuadrado que se puede extraer sin romper en dicho residuo obtenido, superior o igual a 10 mm, preferiblemente superior o igual a 30 mm, preferiblemente superior o igual a 50 mm, a partir de una muestra antes de combustión de sección cuadrada de 100 mm.
- Otras realizaciones del residuo de combustión que siguen la invención se indican en las reivindicaciones adjuntas.
- Otras características, detalles y ventajas de la invención saldrán de la descripción dada a continuación, de modo no limitante y en referencia a los dibujos y ejemplos añadidos.
- La tabla 1 reúne las principales características de las cales y dolomitas hidratadas usadas en los ejemplos. La notación d_x representa un diámetro, expresado en μm , con respecto al cual X% de las partículas medias son más pequeñas.
- La tabla 2 da las propiedades del ATH y MDH que sirven de cargas de referencia.
- La tabla 3 reúne el conjunto de los valores que sirven para caracterizar los residuos de combustión obtenidos después del ensayo del cono calorimétrico para las diferentes composiciones ensayadas en los ejemplos.
- Es importante precisar que en las siguientes tablas aparecen dos medidas de granulometría. La medida de granulometría 1 se realiza poniendo simplemente la carga en metanol sin ninguna etapa de desaglomeración. Los resultados de esta medida corresponden entonces a tamaños de aglomerados. El método de granulometría 2 se realiza después de desaglomeración de la carga por ultrasonidos y los valores determinados por este método se parecen más al tamaño de las partículas individuales. En la descripción de la invención, los ejemplos o también las reivindicaciones, por razones de simplificación, los únicos valores tomados en consideración son los valores

determinados por el método 1, es decir, los tamaños de aglomerados.

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

5 La figura 2 es una gráfica que ilustra los resultados del ensayo de fuego por cono calorimétrico de composiciones poliméricas ignífugas según los ejemplos 1 a 3.

Las figuras 3A y 3B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo 1.

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

10 Las figuras 5A y 5B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo 3.

La figura 6 es una gráfica que ilustra los resultados del ensayo de fuego por cono calorimétrico de una composición polimérica ignífuga según el ejemplo 4.

15 Las figuras 7A y 7B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo 4.

La figura 8 es una gráfica que ilustra los resultados del ensayo de fuego por cono calorimétrico de composiciones poliméricas ignífugas según los ejemplos 5 a 7.

Las figuras 9A y 9B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo 5.

20 La figura 10 es una fotografía del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo 6.

La figura 11 es una fotografía del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo 7.

La figura 12 es una gráfica que ilustra los resultados del ensayo de fuego por cono calorimétrico de las composiciones poliméricas ignífugas según los ejemplos 8 a 10.

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

Las figuras 14A y 14B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo 9. Las figuras 15A y 15B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo 10.

30 Las figuras 16A y 16B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo comparativo 1.

Las figuras 17A y 17B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo comparativo 2.

Las figuras 18A y 18B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo comparativo 3.

35 Las figuras 20A y 20B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo comparativo 5.

Las figuras 21A y 21B son fotografías del residuo de combustión de la composición polimérica ignífuga según el ejemplo comparativo 6.

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

40 La presente invención se refiere, por lo tanto, a un uso de una composición polimérica ignífuga y resistente al fuego que comprende un polímero y una carga mineral que comprende al menos un compuesto de calcio en forma de hidróxido de calcio.

45 La carga mineral puede comprender también un compuesto de magnesio. Este compuesto de magnesio se puede añadir mezclado o se puede ligar íntimamente al compuesto de calcio llevando a cabo una extinción parcial o total de la dolomita viva.

Estas composiciones poliméricas ignífugas presentan la característica extremadamente ventajosa de proporcionar tras la combustión un residuo cohesivo que, además de un efecto retardante de llama ("*flame retardant*" en inglés)

confiere a la carga un efecto de resistencia al fuego (“*fire resistant*” en inglés) llamado a veces también efecto de “ceramización”.

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

En el sentido de la invención, se llama “fisura transversal” a una fisura que atraviesa de parte a parte el residuo de combustión obtenido después de la prueba de cono calorimétrico y que se presenta en forma de una muestra de sección cuadrada de 100 mm de lado.

Para garantizar la cohesión del residuo, además de estar presentes en número limitado, estas fisuras transversales deben ser poco profundas, es decir, que no deben estar presentes en todo el espesor del residuo.

Cualquier residuo que comprenda de 1 a 10 fisuras profundas se considera como mediamente cohesivo.

Cualquier residuo que comprenda más de 10 fisuras profundas se considera que no es cohesivo.

Cualquier residuo de combustión se considerará cohesivo cuando esté atravesado por solo un número de fisuras muy limitado, inferior o igual a 3, preferiblemente inferior o igual a 2, incluso a 1 y de forma particularmente preferible ninguna, después de combustión según el método normalizado del cono calorimétrico ISO 5660-1 o ASTM E 1354.

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

Por otra parte, se ha desarrollado un método cuantitativo en el marco de esta invención con el fin de determinar la resistencia mecánica de los residuos de combustión. Este método solo es aplicable a los residuos de combustión en los que se puede extraer una muestra cuya sección es similar a un cuadrado de al menos 100 mm de lado, es decir, cuya sección es al menos tan grande como la superficie del platillo móvil usada para esta medición.

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

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

Ejemplos

Ejemplo 1. Uso como carga retardante de llama de una cal hidratada de grado granulométrico fino en una composición polimérica de EVA

Se obtuvo una cal hidratada industrialmente por calcinación de una piedra caliza natural, después hidratación (extinción) por vía seca, en un hidratador industrial, de la cal viva obtenida después de calcinación. La cal apagada producida tiene por lo tanto una humedad inferior a 2% en peso y se presenta en forma pulverulenta. Después se

somete a una etapa industrial de separación granulométrica que permite retirar las partículas más gruesas. Después de este procedimiento de fabricación industrial, la cal apagada se separa de nuevo mediante diferentes etapas de separación al aire, esta vez a escala de laboratorio, con el fin de obtener un grado granulométrico fino, llamado grado granulométrico A. Las propiedades de esta cal hidratada de grado A se reúnen en la tabla 1.

5 Esta carga se incorpora en un nivel de 60% en masa en una matriz de copolímero de etileno y acetato de vinilo que contiene 28% de acetato de vinilo (EVA 328, Escorene UL328, producido por ExxonMobil Chemical). La mezcla entre la matriz polimérica y la carga mineral se lleva a cabo mediante una extrusora de doble tornillo. A continuación, placas preparadas con una prensa hidráulica, que medían 100 x 100 x 4 mm³ se sometieron al ensayo de fuego por cono calorimétrico. Los residuos obtenidos al terminar el ensayo del cono calorimétrico (residuos de combustión) en un primer momento son observados y fotografiados con el fin de calcular su grado de cohesión, y después se caracteriza su resistencia mecánica por compresión siguiendo el método descrito previamente en el texto e ilustrado en la figura 1.

15 Los resultados de los ensayos de fuego por cono calorimétrico se representan en la figura 2. Se comparan con los obtenidos para el polímero testigo no cargado (EVA) y para el mismo polímero cargado en las mismas condiciones y con las mismas proporciones de ATH (Albemarle Martinal OL 107 LEO, descrito en la tabla 2) y de MDH (Albemarle Magnifin H10, descrito en la tabla 2).

20 Los ensayos de cono calorimétrico llevados a cabo para esta composición muestran claramente que la incorporación de 60% de esta cal hidratada de grado A en la matriz de EVA disminuye de manera clara la energía liberada durante la combustión del polímero (el máximo de la curva de HRR es claramente más pequeño en comparación con la de EVA no cargado). Esta disminución es comparable a la medida para la composición de EVA que contiene ATH. Además, es más marcada que la medida para la composición de EVA que contiene MDH. Por otra parte, la liberación de calor es más escalonada en el tiempo que para EVA no cargado, lo que permite evitar los puntos calientes que están en el origen de la propagación del fuego de una pieza a otra.

25 La observación de los residuos de combustión mostrados en las figuras 3A y 3B y caracterizados en la tabla 3, permiten concluir que después de su combustión, la composición de este ejemplo ha llevado a la formación de un residuo cohesivo: este residuo está compuesto de una capa única y no de un polvo, de una ceniza o de cualquier otro material dividido. Este residuo tiene, por lo tanto, un aspecto totalmente diferente del de los residuos obtenidos para las composiciones basadas en MDH o ATH que se presentan en forma de polvo o de ceniza (figuras 16A y 16B en el caso del MDH y 17A y 17B en el caso del ATH). La capa de residuo de este ejemplo está "hinchada" (figura 3B). El residuo no contiene ninguna fisura transversal, sino únicamente fisuras más cortas y que no son fisuras profundas, sino solamente fisuras de superficie. La medición de la resistencia mecánica por compresión del residuo conduce a un valor medio (de 3 mediciones realizadas con el equipo presentado en la figura 1 en extracciones de muestras realizadas en diferentes sitios dentro del residuo de combustión) de 125 kPa, siendo los tres valores medidos 111 kPa, 122 kPa y 143 kPa (tabla 3).

35 Ejemplo 2. Uso como carga retardante de llama de una cal hidratada de grado granulométrico más grueso en una composición de EVA

40 La carga mineral del ejemplo 2 tiene el mismo origen que la cal hidratada del ejemplo 1 y por lo tanto es similar, siendo la única diferencia su granulometría. En efecto, las etapas de separación al aire llevadas a cabo a escala de laboratorio para la cal hidratada de grado A del ejemplo 1 se han llevado a cabo en condiciones diferentes, con un tamaño de corte más grueso, para obtener la cal hidratada de grado granulométrico B más grueso que el grado A. Las propiedades de esta cal hidratada de grado B se reúnen en la tabla 1. La granulometría de la que se trata aquí corresponde a la medida granulométrica 1 presentada en la siguiente tabla 1, es decir, a la medición realizada por granulometría láser del polvo dispersado en metanol y no desaglomerado y que representa el tamaño de los aglomerados. La matriz polimérica es de nuevo EVA 328.

45 Los resultados de los ensayos de fuego por cono calorimétrico registrados para esta composición se representan en la figura 2 e indican un efecto retardante de llama muy similar al de la cal hidratada de grado granulométrico A del ejemplo 1 a pesar no obstante de una duración de la eficacia más corta.

50 Los residuos obtenidos después del ensayo de fuego por cono calorimétrico (residuos de combustión), se han caracterizado de la misma forma que en el ejemplo 1. La observación de estos residuos mostrados en las figuras 4A y 4B y caracterizados en la tabla 3 permite concluir que después de su combustión, la composición de este ejemplo ha llevado a la formación de un residuo cohesivo comparable al obtenido a partir de la composición del ejemplo 1. La medición de la resistencia mecánica del residuo conduce a un valor medio (de 3 mediciones llevadas a cabo en las extracciones de muestras realizadas en sitios diferentes en el residuo de combustión) de 134 kPa, siendo los tres valores medidos 120 kPa, 125 kPa y 157 kPa.

55 Ejemplo 3. Uso como carga retardante de llama de una cal hidratada de baja superficie específica en una composición polimérica de EVA

Este ejemplo es similar al ejemplo 2, excepto que la cal hidratada estándar del ejemplo 2 se ha sustituido por una cal hidratada que tiene una superficie específica menor. Esta cal hidratada de superficie específica baja se sintetiza

industrialmente con un procedimiento similar al usado para la producción de la cal hidratada estándar, pero añadiendo en el transcurso de la síntesis un aditivo que acelera la cinética de hidratación de la cal viva, conduce al cierre de la porosidad e impide el desarrollo de la superficie específica de la cal hidratada. Las principales características de la cal hidratada usada en este ejemplo se reúnen en la tabla 1.

- 5 Los resultados de los ensayos de fuego por cono calorimétrico se representan en la figura 2 y son totalmente comparables a los obtenidos para la composición del ejemplo 2. Los residuos obtenidos después de la combustión de la composición de este ejemplo se presentan en las figuras 5A y 5B. Estas fotografías muestran la formación de un residuo cohesivo después de la combustión de la composición de este ejemplo, no conteniendo este residuo ninguna fisura transversal ni ninguna fisura profunda. La resistencia por compresión medida como en los ejemplos precedentes era de 26, 33 y 37 kPa respectivamente en las tres extracciones de muestra realizadas en el residuo cohesivo, es decir una media de 32 kPa.

Ejemplo 4. Uso como carga retardante de llama de una cal hidratada de grado granulométrico fino en una composición polimérica de poliestireno

- 15 El ejemplo 4 es similar al ejemplo 1, en cuanto que la carga mineral es también la cal hidratada de grado granulométrico A presentada en la tabla 1, pero la matriz polimérica esta vez es poliestireno (PS, Polystyrol VPT0013 GR2). La tasa de carga en la matriz es de 50% en peso.

- 20 Los resultados de los ensayos de fuego por cono calorimétrico registrados para esta composición se representan en la figura 6. Se comparan con los resultados obtenidos para el polímero testigo no cargado (PS) e indican, una vez más, un efecto retardante de llama muy importante de la cal hidratada. Los residuos obtenidos después del ensayo de cono calorimétrico (residuos de combustión), se han caracterizado de la misma forma que en el ejemplo 1.

- 25 La observación de estos residuos de combustión mostrados en las figuras 7A y 7B y caracterizados en la tabla 3, permiten decir que después de su combustión, la composición de este ejemplo ha llevado a la formación de un residuo medianamente cohesivo: al contrario que los residuos obtenidos a partir de las composiciones de poliestireno cargadas con MDH o ATH que se presentan en forma de polvo o ceniza (figuras 20A y 20B en el caso del MDH y figura 21A y 21B en el caso del ATH), el residuo obtenido con la composición de este ejemplo está compuesto de una capa cohesiva aunque esta capa está fisurada en varios sitios. El residuo comprende 2 fisuras transversales profundas. A pesar de esta fisuración, se puede extraer una muestra de sección similar a un cuadrado de 30 mm de lado aproximadamente de todo el espesor del residuo. Además, la medición de la resistencia mecánica del residuo conduce a un valor medio (de 3 mediciones llevadas a cabo en las extracciones de muestras realizadas en sitios diferentes en el residuo de combustión) de 98 kPa, siendo los tres valores medidos 67 kPa, 105 kPa y 123 kPa. Aunque la cohesión del residuo de combustión es peor para esta composición que para la composición del ejemplo 1 anterior, compuesto por la misma carga mineral pero por otra matriz polimérica, la resistencia mecánica en cambio es totalmente satisfactoria para el residuo de la composición de este ejemplo.

- 35 Ejemplo 5. Uso como carga retardante de llama de una cal hidratada de grado granulométrico fino tratada en superficie en una composición polimérica de MDPE.

- 40 La carga retardante de llama usada en la composición de este ejemplo se obtiene por tratamiento con estearato de calcio de la superficie de una cal hidratada estándar. Para esto, se elige una cal hidratada totalmente comparable con la usada en el ejemplo 1 (del mismo origen y el mismo grado granulométrico), después se ponen 2 kg de esta cal en una mezcladora horizontal de cuchillas de marca Lödige con una capacidad total de 20 litros (modelo M20), calentada previamente a 60°C. A continuación, se añade estearato de calcio a esta mezcladora en un nivel de 4% de la masa de la cal hidratada (es decir 80 g de estearato de calcio). Se inicia la agitación en la mezcladora y después la mezcla se lleva a 200°C (son necesarios aproximadamente 17 minutos para calentar la mezcla de 60 a 200°C). Cuando se alcanza esta temperatura de 200°C, la mezcla se mantiene durante 10 min a 200°C antes de detenerla, y después el producto se deja reposar hasta enfriamiento completo.

- 45 Esta carga tratada en superficie después se incorpora en un nivel de 50% en masa en una matriz de polietileno de densidad media (MDPE 3802, calidad para cable, producido por Total). La incorporación de la carga en esta matriz se lleva a cabo con una mezcladora de tipo Brabender. Las placas que miden 100 x 100 x 4 mm³ que sirven para el ensayo de fuego por cono calorimétrico, se prepararon con una prensa hidráulica.

- 50 De nuevo, se caracterizaron los residuos de combustión obtenidos después del ensayo de cono calorimétrico de las muestras de la composición de este ejemplo.

Los resultados registrados en las mediciones por cono calorimétrico se comparan en la figura 8 con los obtenidos para el polímero testigo no cargado (MDPE) y para este mismo polímero cargado en las mismas condiciones y con las mismas proporciones de MDH (cuyas principales propiedades se dan en la tabla 2).

- 55 De nuevo, estos resultados indican un efecto neto retardante de llama de la cal hidratada en comparación con el polímero no cargado, efecto totalmente comparable al del MDH, a pesar, sin embargo, de un tiempo de ignición más corto.

La observación de los residuos de combustión mostrados en las figuras 9A y 9B y caracterizados en la tabla 3, permite concluir que después de su combustión, la composición de este ejemplo ha llevado a la formación de un residuo cohesivo: este residuo está compuesto de una capa cohesiva, al contrario que el residuo obtenido para una composición comparable de MDPE y MDH cuyo residuo se parece a un polvo o una ceniza (figuras 18A y 18B). El residuo comprende 1 fisura transversal y esta fisura no es profunda. A pesar de esta fisuración, se puede extraer una muestra de sección similar a un cuadrado de 30 mm de lado aproximadamente de todo el espesor de la muestra. Además, la medición de la resistencia mecánica del residuo conduce a un valor medio (de 3 mediciones llevadas a cabo en extracciones de muestras realizadas en diferentes sitios dentro del residuo de combustión) de 17 kPa, siendo los tres valores medidos 11 kPa, 19 kPa y 20 kPa.

10 Ejemplo 6. Uso como carga retardante de llama de una carga mineral compuesta de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ íntimamente ligados en una composición polimérica de MDPE.

En este ejemplo, la matriz polimérica es el MDPE como ya era el caso en el ejemplo 5. En cambio, al contrario que en los ejemplos precedentes, la carga mineral se sintetizó en el laboratorio. La síntesis se lleva a cabo en un hidratador piloto, en el que la cal viva se hidrata en presencia de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ comercial que está en forma de una suspensión acuosa que contiene 53% en masa de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Los caudales de cal viva y de suspensión de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se calculan de forma que, a la salida del hidratador, se obtenga un producto que contiene aproximadamente 22% en masa de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y el resto de cal hidratada (aproximadamente 73% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$), impurezas y no quemados. La suspensión de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se diluye, ajustándose el agua aportada por la suspensión al hidratador de forma que durante la reacción de hidratación haya una humedad del producto a la salida del hidratador inferior a 4%. La hidratación se hace de modo continuo. Teniendo en cuenta su baja humedad, el producto que sale del hidratador no necesita ninguna etapa de secado. En cambio, se controla su granulometría. Para esto, pasa por las mismas etapas de separación granulométrica que las sufridas por la cal hidratada de grado A presentadas en el ejemplo 1, con el fin de obtener un grado granulométrico fino adecuado para la preparación de composiciones como las descritas en la invención. Esta carga presenta un d_{50} de 5,1 μm , un d_{90} de 30,1 μm y un d_{97} de 111,0 μm , medidos según el método granulométrico 1 descrito en el texto y usado para la determinación de los valores presentados para las cargas de las tablas 1 y 2.

Durante la síntesis, el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ no sufre ninguna modificación. Como el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se incorpora en continuo en el transcurso de la reacción de hidratación de la cal viva, este procedimiento permite obtener una mezcla íntima del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

30 De la misma forma que en el ejemplo 5, esta carga se incorpora en el MDPE en un nivel de 50% en peso y se caracterizan las composiciones así preparadas, al igual que los residuos de combustión.

Los resultados de los ensayos de fuego por cono calorimétrico se representan en la figura 8 y son totalmente comparables con los de la composición del ejemplo 5.

35 La observación del residuo de combustión mostrado en la figura 10 y caracterizado en la tabla 3, permite decir que tras su combustión, la composición de este ejemplo ha llevado a la formación de un residuo cohesivo en comparación con el residuo obtenido para una composición comparable basada en MDPE y MDH (figuras 18A y 18B). Este residuo no contiene ninguna fisura transversal ni ninguna fisura profunda.

Ejemplo 7. Uso como carga retardante de llama de una carga mineral, compuesta de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ íntimamente ligados, tratados en superficie en una composición polimérica de MDPE.

40 El ejemplo 7 es totalmente similar al ejemplo 6 con la única diferencia que la carga de laboratorio nº 1 se sustituye por una carga de laboratorio nº 2. Esta nueva carga de laboratorio se obtiene por el mismo procedimiento que el descrito para el ejemplo 6, excepto que esta vez se añade estearato de calcio en la suspensión de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que sirve para la hidratación de la cal viva. La relación de Ca/Mg se mantiene equivalente a la del ejemplo 6 (aproximadamente 22% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en el producto final, siendo el resto $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 e impurezas). La cantidad de estearato se añade de modo que se obtenga aproximadamente 4% de estearato de calcio con respecto a la masa de la carga mineral mixta basada en Ca y Mg obtenida tras la síntesis. Esta carga presenta un d_{50} de 6,0 μm , un d_{90} de 69,6 μm y un d_{97} de 146,8 μm , medidos según el método granulométrico 1 descrito en el texto y usado para la determinación de los valores presentados para las cargas de las tablas 1 y 2.

50 La adición del estearato de calcio in situ durante la reacción de preparación de la carga mixta de Ca-Mg tiene por objeto facilitar el contacto de la carga así sintetizada con las matrices poliméricas. Como en el ejemplo 6, esta carga se incorpora en una matriz de MDPE.

55 Los resultados del cono calorimétrico para esta composición se ilustran en la figura 8. Lógicamente, la adición del estearato de calcio a la carga no modifica en nada sus propiedades retardantes de llama. Las propiedades mecánicas de la composición (alargamiento de rotura, resiliencia), que no se presentan aquí, se mejoraron en comparación con las de la composición del ejemplo 6, por la adición del estearato de calcio.

El residuo de combustión se presenta en la figura 11. Es totalmente comparable con el presentado para el ejemplo 6 en la figura 10.

Ejemplo 8. Uso como carga retardante de llama de una dolomita semihidratada de grado granulométrico fino en una composición polimérica de EVA.

5 La composición de este ejemplo es comparable a la del ejemplo 1, pero esta vez, la carga mineral ya no es una cal hidratada sino una dolomita semihidratada. El grado granulométrico de esta carga dolomítica es comparable al grado granulométrico fino, llamado grado A, de la cal hidratada, incluso todavía más fino. La dolomita semihidratada de la composición de este ejemplo se presenta en la tabla 1. La matriz polimérica es EVA 328 como en el ejemplo 1 y la tasa de carga en esta matriz es de 60% en peso.

Los resultados de los ensayos de fuego por cono calorimétrico se representan en la figura 12 y son comparables a los resultados obtenidos para la composición del ejemplo 1.

10 La observación de los residuos de combustión mostrados en las figuras 13A y 13B y caracterizados en la tabla 3, permite decir que después de su combustión, la composición de este ejemplo ha llevado a la formación de un residuo cohesivo en comparación con los residuos obtenidos para las composiciones basadas en MDH o ATH cuyos residuos se parecen a un polvo o una ceniza (figuras 16A y 16B en el caso del MDH y 17A y 17B en el caso del ATH). El residuo se presenta efectivamente en forma de una capa única no fisurada, ni siquiera en la superficie.
15 Además, la medición de la resistencia mecánica del residuo conduce a un valor medio (de 3 mediciones llevadas a cabo en las extracciones de muestras realizadas en sitios diferentes en el residuo de combustión) elevado de 206 kPa, siendo los tres valores medidos 162 kPa, 195 kPa y 260 kPa. Estos resultados indican que la presencia de Mg en la carga mineral no altera su efecto de resistencia al fuego.

20 Ejemplo 9. Uso como carga retardante de llama de una carga mineral compuesta de cal hidratada de grado granulométrico fino y de MDH mezclados en una composición polimérica de EVA.

La composición de este ejemplo es una composición basada en EVA 328 como en los ejemplos 1 a 3 y 8 anteriores, en la que la carga mineral es una mezcla de dos polvos. Como en los ejemplos precedentes basados en EVA, la carga mineral se incorpora a nivel de 60% en peso total de la composición, pero esta carga es una mezcla de 40% en peso de MDH (Albemarle Magnifin H10 descrito en la tabla 2) y de 20% en peso de cal hidratada de grado
25 granulométrico A como la usada en la mayoría de los ejemplos anteriores y cuyas propiedades se recogen en la tabla 1, estando expresados estos porcentajes con respecto al peso total de la composición. La mezcla de estos dos polvos se lleva a cabo de forma manual, antes de introducción en el dosificador gravimétrico que permite controlar la tasa de carga mineral en la composición en el momento de preparación de la composición, que se hace siguiendo el método descrito en el ejemplo 1.

30 Los resultados de los ensayos de fuego se comparan con los obtenidos para el polímero testigo no cargado (EVA) y para el mismo polímero, cargado en las mismas condiciones con 60% de MDH, en la figura 12.

Los resultados obtenidos por cono calorimétrico para esta composición indican que la mezcla de 40% de MDH + 20% de cal hidratada, es un retardante de llama claramente mejor en EVA que el MDH solo. La curva de HRR en función del tiempo es muy claramente más pequeña y extendida en el tiempo. Esta mejora está asociada
35 probablemente al hecho de que el $Mg(OH)_2$ y por lo tanto el MDH es soluble en el ácido acético que se desprende en la combustión de EVA de esta composición, al contrario que el $Ca(OH)_2$ que no lo es.

La observación de los residuos de combustión mostrados en las figuras 14A y 14B y caracterizados en la tabla 3, permite concluir que después de su combustión, la composición de este ejemplo ha llevado a la formación de un residuo cohesivo muy diferente del obtenido por el EVA cargado solamente con MDH (figuras 16A y 16B). En efecto,
40 el residuo obtenido para la composición de este ejemplo no es negro y se presenta en forma de una costra cohesiva e hinchada. En este residuo aparecen de 1 a 2 fisuras transversales pero que no son profundas. La medición de la resistencia mecánica del residuo conduce a un valor medio (de 3 mediciones llevadas a cabo en las extracciones de muestras realizadas en sitios diferentes en el residuo de combustión) de 33 kPa, siendo los tres valores medidos 14 kPa, 33 kPa y 53 kPa. Aunque este valor es poco elevado, es, sin embargo, claramente superior que en el caso de
45 una composición de EVA 328 basada en 60% de MDH solo, para la cual ni siquiera se puede realizar la medición de la resistencia mecánica del residuo de combustión, no pudiéndose extraer ninguna muestra de dimensiones suficientes para esta medición.

Ejemplo 10. Uso como carga retardante de llama de una carga mineral compuesta de cal hidratada de grado granulométrico fino y ATH mezclados en una composición polimérica de EVA.

50 Este ejemplo es similar al ejemplo 9 anterior, siendo también la carga mineral incorporada en el EVA 328 una mezcla de cargas. Sin embargo, esta vez, el MDH se sustituye por ATH (Albemarle Martinal OL 107 LEO), por lo que la composición contiene 40% en peso de ATH y 20% en peso de cal hidratada de grado granulométrico A, expresando siempre los porcentajes con respecto al peso total de la composición. Las principales propiedades de las cargas que constituyen esta mezcla se dan en la tabla 1 para la cal hidratada de grado A y en la tabla 2 para el
55 ATH.

Como en el ejemplo 9, esta mezcla de cargas se incorpora en el EVA 328 y las composiciones así preparadas se caracterizan, como los residuos de combustión.

La figura 12 muestra que esta composición tiene un efecto retardante de llama mejor que el del ATH solo.

La observación de estos residuos de combustión mostrados en las figuras 15A y 15B y caracterizados en la tabla 3, permite concluir que después de su combustión, la composición de este ejemplo ha llevado a la formación de un residuo cohesivo, al contrario que una composición de EVA 328 que contiene 60% de ATH solamente y que conduce a la formación de un residuo pulverulento (figuras 17A y 17B). Este residuo cohesivo es claramente más negro que la mayoría de los residuos obtenidos para las composiciones de los otros ejemplos. La medición de la resistencia mecánica del residuo conduce a un valor medio (de 3 mediciones llevadas a cabo en las extracciones de muestras realizadas en sitios diferentes en el residuo de combustión) de 29 kPa, siendo los tres valores medidos 17 kPa, 34 kPa y 37 kPa.

5 Ejemplo comparativo 1. Uso como carga retardante de llama de MDH en una composición polimérica de EVA 328.

En este ejemplo comparativo, la matriz polimérica es EVA 328, como es el caso también en los ejemplos 1 a 3 y 8 a 10 anteriores. Esta vez, esta matriz se carga, siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1, con 60% en peso de MDH (Albemarle Magnifin H10) cuyas propiedades principales se dan en la tabla 2.

15 El residuo obtenido con esta composición después del ensayo de cono calorimétrico es completamente negro y no tiene ninguna cohesión como muestran las figuras 16A y 16B. Se presenta en forma de ceniza. Además, no se puede aplicar la medición de la resistencia mecánica como se describe en el texto y en la figura 1 a este residuo, no pudiéndose extraer ninguna muestra que tenga unas dimensiones suficientes para esta medición.

Ejemplo comparativo 2. Uso como carga retardante de llama de ATH en una composición polimérica de EVA 328.

20 Este ejemplo comparativo es similar al ejemplo comparativo 1, con la sustitución, no obstante, de 60% de MDH por 60% de ATH (Albemarle Martinal OL 107 LEO, tabla 2) en la matriz de EVA 328.

Como en el ejemplo comparativo 1, el residuo obtenido con esta composición después del ensayo de cono calorimétrico no tiene ninguna cohesión como muestran las figuras 17A y 17B. Se presenta en forma de una ceniza. Además, no se puede aplicar la medición de la resistencia mecánica como se describe en el texto y en la figura 1 a este residuo, no pudiéndose extraer ninguna muestra que tenga unas dimensiones suficientes para esta medición.

25 Ejemplo comparativo 3. Uso como carga retardante de llama de MDH en una composición polimérica de MDPE.

En este ejemplo comparativo, la matriz polimérica es el mismo MDPE que en el ejemplo 5 anterior. Esta vez, esta matriz se carga, siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 5, con 50% en peso de MDH (Albemarle Magnifin H10) cuyas propiedades principales se dan en la tabla 2.

30 El residuo obtenido con esta composición después del ensayo de cono calorimétrico se presenta en las figuras 18A y 18B. No hay ninguna cohesión y se presenta en forma de una ceniza. Además, no se puede aplicar la medición de la resistencia mecánica como se describe en el texto y en la figura 1 a este residuo, no pudiéndose extraer ninguna muestra que tenga unas dimensiones suficientes para esta medición.

Ejemplo comparativo 4. Uso como carga retardante de llama de MDH en una composición polimérica de MDPE, en presencia de un agente de ceramización.

35 Este ejemplo comparativo es similar al ejemplo comparativo 3, pero esta vez el 50% de MDH se sustituye por una mezcla compuesta de 45% de MDH y 5% de una arcilla, más exactamente montmorillonita modificada (Cloisita 30B, Rockwood Specialties Inc.), estando expresados estos porcentajes con respecto a la masa total de la composición. Las nanoarcillas, en particular esta cloisita, son conocidas por permitir la formación de un residuo cohesivo por un efecto de sinergia entre estas cargas y los retardantes de llama (aquí el MDH). Este efecto de ceramización es aplicable en el EVA 328, o una composición de EVA 328 que contiene 55% de MDH y 5% de cloisita conduce después de la combustión a un residuo muy cohesivo (no se ilustra aquí). En cambio, en el MDPE, la sustitución de una parte del MDH por la cloisita parece que no tiene efecto, siendo el residuo de combustión presentado en las figuras 19A y 19B y que corresponden a la composición con la cloisita, totalmente idéntico al residuo de combustión obtenido para la misma matriz cargada con el mismo MDH sin cloisita (figuras 18A y 18B).

45 Ejemplo comparativo 5. Uso como carga retardante de llama de MDH en una composición polimérica de poliestireno.

En este ejemplo comparativo, la matriz polimérica es el mismo poliestireno que en el ejemplo 4 anterior. Esta vez esta matriz se carga con 50% en peso de MDH (Albemarle Magnifin H10) cuyas propiedades principales se dan en la tabla 2.

50 El residuo obtenido con esta composición después del ensayo de cono calorimétrico se presenta en las figuras 20A y 20B. No tiene ninguna cohesión y se presenta en forma de ceniza. Además, no se puede aplicar la medición de la resistencia mecánica tal como se describe en el texto y en la figura 1 a este residuo, no pudiéndose extraer ninguna muestra que tenga unas dimensiones suficientes para esta medición.

Ejemplo comparativo 6. Uso como carga retardante de llama de ATH en una composición polimérica de poliestireno.

ES 2 717 438 T3

Este ejemplo comparativo es similar al ejemplo comparativo 5, con la sustitución, no obstante, de 50% de MDH por 50% de ATH (Albemarle Martinal OL 107 LEO, tabla 2) en la matriz de PS.

- 5 Como en el ejemplo comparativo 1, el residuo obtenido con esta composición después del ensayo de cono calorimétrico no tiene ninguna cohesión como muestran las figuras 21A y 21B. Se presenta en forma de una ceniza. Además, no se puede aplicar la medición de la resistencia mecánica tal como se describe en el texto y en la figura 1 a este residuo, no pudiéndose extraer ninguna muestra que tenga unas dimensiones suficientes para esta medición.

Tabla 1	Cal hidratada estándar grado A (ej. 1, 4, 9 y 10)	Cal hidratada estándar grado B (ej. 2)	Cal hidratada de superficie específica baja (ej. 3)	Dolomita semihidratada (ej. 8)
Ca(OH) ₂ (% masa)	92,8	94,3	96,4	55,3
CaCO ₃ (% masa)	5,9	4,2	1,5	4,8
Mg(OH) ₂ ⁽¹⁾ (% masa)	-	-	-	11,1
MgO ⁽¹⁾ (% masa)	-	-	-	24,6
CaO (% masa)	0,02	0,13	0,20	1,8
Ca/Mg (mol) ⁽¹⁾	-	-	-	-
Algunas impurezas ⁽²⁾ (% masa)	1,26	1,37	1,68	2,45
Fe ₂ O ₃ (% masa)	0,13	0,19	0,24	0,45
Humedad 150°C (% masa)	0,7	1,1	0,5	0,8
Superficie BET (m ² /g)	14,8	15,8	7,5	11,3
Granulometría 1 ⁽³⁾				
d ₃ (µm)	0,8	0,8	0,8	0,6
d ₁₀ (µm)	1,2	1,5	1,7	1,1
d ₅₀ (µm)	2,9	5,1	7,4	3,2
d ₉₀ (µm)	6,2	39,8	99,7	7,4
d ₉₇ (µm)	33,0	92,1	161,2	9,8
d ₁₀₀ (µm)	309,6	309,6	309,6	76,4
Granulometría 2 ⁽⁴⁾				
d ₃ (µm)	0,7	0,7	0,7	0,5
d ₁₀ (µm)	1,1	1,3	1,1	0,9
d ₅₀ (µm)	3,2	3,9	3,5	2,7
d ₉₀ (µm)	8,9	9,8	8,9	6,2
d ₉₇ (µm)	14,3	17,2	11,2	7,4
d ₁₀₀ (µm)	39,8	43,7	43,7	11,8
T descomposición Mg(OH) ₂ (°C) ⁽¹⁾	-	-	-	250-420
T descomposición Ca(OH) ₂ (°C)	400-550	400-580	400-610	420-580
T 95% (°C)	455	470	477	443

⁽¹⁾: aplicable solamente para las dolomitas

⁽²⁾: MgO + SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ + MnO + P₂O₅ + K₂O + SO₃ para las cales, SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃ + MnO + P₂O₅ + K₂O + SO₃ en el caso de las dolomitas

⁽³⁾: mide el tamaño de aglomerados por granulometría láser para el polvo no desaglomerado

⁽⁴⁾: mide el tamaño de agregados por granulometría láser en el polvo desaglomerado por ultrasonidos

Tabla 2	ATH (ejemplo 10 y comparativos 2 y 6)	MDH (ejemplo 9 y comparativos 1 y 3 a 5)
Al(OH) ₃ (% masa)	99,8	-
Mg(OH) ₂ (% masa)	-	100,0
Algunas impurezas ⁽¹⁾ (% masa)	0,19	0,03
Superficie BET (m ² /g)	5,3	9,5
Volumen poroso (cm ³ /g)	0,017	0,029
Granulometría 1 ⁽²⁾		
d ₃ (µm)	0,6	0,5
d ₁₀ (µm)	0,9	0,7
d ₅₀ (µm)	1,8	1,7
d ₉₀ (µm)	3,5	25,0
d ₉₇ (µm)	4,4	52,6
d ₁₀₀ (µm)	7,4	83,9
Granulometría 2 ⁽³⁾		
d ₃ (µm)	0,7	0,4
d ₁₀ (µm)	1,0	0,6
d ₅₀ (µm)	2,0	1,1
d ₉₀ (µm)	3,5	1,7
d ₉₇ (µm)	4,2	2,0
d ₁₀₀ (µm)	6,8	2,9
T descomposición hidróxido (°C)	210-550	340-550
T 95% (°C)	301	413

⁽¹⁾ : SiO₂ + CaO + Fe₂O₃ + Na₂O + SO₃ + Cl

⁽²⁾ : mide el tamaño de aglomerados por granulometría láser para el polvo no desaglomerado

⁽³⁾ : mide el tamaño de agregados por granulometría láser en el polvo desaglomerado por ultrasonidos

Tabla 3	N° de ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Número de fisuras transversales	0	0	0	0	2	1	0	0	0	1-2	0
Fisuras profundas	-	-	-	-	si	no	-	-	-	no	-
Tamaño máximo de una extracción de muestra (mm) ⁽¹⁾	-	-	-	-	30	30	-	-	-	-	-
Resistencia mecánica media (kPa)	125	134	32	98	17	17	ND	ND	206	33	29
Resistencia mecánica mínima (kPa)	111	120	26	67	11	11	ND	ND	162	14	17
Resistencia mecánica máxima (kPa)	143	157	37	123	20	20	ND	ND	260	53	37

⁽¹⁾ tamaño máximo de la muestra (muestra que implica todo el espesor del residuo y cuya sección es equiparable a un cuadrado) que se puede extraer sin que se rompa, en el residuo obtenido tras el ensayo de cono calorimétrico, que mide 100 mm de lado.

ND : la resistencia mecánica por compresión de los residuos de combustión no se ha medido (no disponible).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso, en una composición polimérica orgánica ignífuga, de una carga mineral que comprende un compuesto cálcico que comprende al menos hidróxido de calcio para conferir a esta composición polimérica orgánica ignífuga, simultáneamente a un efecto retardante de llama, un efecto de resistencia al fuego por el que un residuo de combustión de dicha composición polimérica orgánica ignífuga es cohesivo.
2. Uso según la reivindicación 1, en el que dicho hidróxido de calcio es cal hidratada llamada también cal apagada, en forma pulverulenta.
- 10 3. Uso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho hidróxido de calcio comprende partículas que presentan un tamaño de partículas medido por granulometría láser después de dispersión en metanol d_{90} inferior o igual a 100 μm , en particular inferior a 60 μm , ventajosamente inferior o igual a 30 μm y en particular inferior o igual a 10 μm .
4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las partículas de hidróxido de calcio presentan un tamaño de partículas medido por granulometría láser después de dispersión en metanol d_{97} inferior o igual a 200 μm , ventajosamente inferior o igual a 100 μm y en particular inferior o igual a 50 μm .
- 15 5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha carga mineral comprende además al menos un compuesto de magnesio, en forma de un hidróxido de magnesio, como aditivo retardante de llama.
6. Uso según la reivindicación 5, en el que el compuesto de calcio y el compuesto de magnesio son dos compuestos separados en mezcla.
- 20 7. Uso según la reivindicación 5, en el que el compuesto de calcio y el compuesto de magnesio de dicha carga mineral están íntimamente ligados y proceden de una extinción de una cal viva con una suspensión de hidróxido de magnesio.
8. Uso según la reivindicación 5, en el que el compuesto de calcio y el compuesto de magnesio están íntimamente ligados y proceden de una extinción total o parcial de una dolomita viva.
- 25 9. Uso según la reivindicación 8, en el que dicho compuesto cálcico y dicho compuesto magnésico íntimamente ligados forman una dolomita semihidratada de fórmula general $a\text{CaCO}_3.b\text{Ca}(\text{OH})_2.c\text{Mg}(\text{OH})_2.d\text{MgO}.e\text{CaO}$, siendo a, b, c, d y e fracciones molares, estando $(a + b + e)/(c + d)$ comprendido entre 0,8 y 1,2, y que presentan valores tales que
- b representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso superior o igual a 15% e inferior o igual a 69%, en particular de 30 a 65%, preferiblemente de 40 a 60% y de forma particularmente ventajosa de 45 a 55%,
- 30 - c representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso superior o igual a 1%, en particular de 2 a 51%, preferiblemente de 3 a 40%, en particular de 6 a 30%, preferiblemente de 8 a 25% y de forma particularmente ventajosa de 10 a 20%,
- d representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso superior o igual a 1%, preferiblemente superior a 2%, ventajosamente superior a 5% y de forma particularmente ventajosa superior a 15%, en particular superior a 20% y en general inferior a 41%, en particular inferior a 30%,
- 35 - a representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso superior o igual a 0%, en particular de 1 a 20%, preferiblemente inferior a 18%, en particular < 10%, preferiblemente < 8% y de forma particularmente ventajosa < 6%,
- 40 - e representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso superior a 0% e inferior a 15%, preferiblemente inferior a 10%, en particular a 5%, preferiblemente inferior a 3% y de forma particularmente ventajosa < 2%.
10. Uso según la reivindicación 9, en el que dicha dolomita semihidratada comprende aglomerados de agregados de partículas.
- 45 11. Uso según la reivindicación 8, en el que dicho compuesto de calcio y dicho compuesto de magnesio íntimamente ligados forman una dolomita totalmente hidratada de fórmula general $a\text{CaCO}_3.b\text{Ca}(\text{OH})_2.c\text{Mg}(\text{OH})_2.d\text{MgO}.e\text{CaO}$, siendo a, b, c, d y e las fracciones molares, estando $(a + b + e)/(c + d)$ comprendido entre 0,8 y 1,2 y que presentan valores tales que:
- b representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso de 45 a 57%, preferiblemente superior a 50%,
- 50 - c representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso de 35 a 42%, preferiblemente superior a 37%,

- d representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso de 0 a 2%, preferiblemente inferior a 1%,
 - a representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso superior o igual a 0%, en particular de 1 a 10%, preferiblemente inferior a 5%,
 - e representa la fracción molar que corresponde a una proporción en peso de 0 a 3% preferiblemente inferior a 1%.
- 5 12. Uso según la reivindicación 11, en el que dicha dolomita totalmente hidratada comprende aglomerados de agregados de partículas.
13. Uso según la reivindicación 11 o 12, en el que dicha dolomita hidratada está en forma pulverulenta y presenta partículas cuyo tamaño es inferior a 1 mm y preferiblemente inferior a 250 μm .
- 10 14. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en el que las partículas de dolomita, hidratada o semihidratada, presentan un tamaño de partículas medido por granulometría láser después de dispersión en metanol d_{90} inferior o igual a 60 μm , ventajosamente inferior o igual a 30 μm y en particular inferior o igual a 10 μm .
- 15 15. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, en el que las partículas de dolomita, hidratada o semihidratada, presentan un tamaño de partículas medido por granulometría láser después de dispersión en metanol d_{97} inferior o igual a 200 μm , ventajosamente inferior o igual a 100 μm y en particular inferior o igual a 50 μm .
16. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha composición de polímero orgánico ignífuga comprende un polímero de tipo termoplástico, termoendurecible o elastómero, natural o sintético.
- 20 17. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho polímero orgánico se selecciona del grupo constituido por polietilenos, polipropilenos, poliestirenos, copolímeros de etileno y propileno (EPR), terpolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM), copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) con contenido bajo/medio de acetato, copolímeros de etileno y acrilato de metilo (EMA) con contenido bajo/medio de acrilato, copolímeros de etileno y acrilato de etilo (EEA) con bajo contenido de acrilato, copolímeros de etileno y acrilato de butilo (EBA) con bajo contenido de acrilato, copolímeros de etileno y octeno, polímeros basados en etileno, polímeros basados en polipropileno, polímeros basados en poliestireno, polímeros halogenados, o una mezcla cualquiera de estos compuestos.
- 25 18. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la carga mineral se incorpora en la composición polimérica ignífuga en un nivel de 1 a 80% en peso, ventajosamente de 40 a 75% en peso, con respecto al peso total de dicha composición polimérica ignífuga.
- 30 19. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para formar hilos de composición polimérica ignífuga.
20. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para formar gránulos de composición polimérica ignífuga.
21. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para formar granos de composición polimérica ignífuga.
- 35 22. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho residuo de combustión de dicha composición polimérica ignífuga es un residuo cohesivo que presenta una resistencia mecánica a la rotura por compresión media que es superior a 3 kPa, preferiblemente superior a 8 kPa, de forma preferida superior a 20 kPa y de forma particularmente ventajosa superior a 60 kPa.
- 40 23. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho residuo de combustión es atravesado solo por un número de fisuras muy limitado, inferior o igual a 3, preferiblemente inferior o igual a 2, incluso a 1 y de forma particularmente preferida cero, después de combustión según el método normalizado del cono calorimétrico ISO 5660-1 o ASTM E 1354.
- 45 24. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho residuo de combustión presenta, después de combustión según el método normalizado del cono calorimétrico ISO 5660-1 o ASTM E 1354, un tamaño máximo de residuo de combustión cuya sección es equiparable a un cuadrado que se puede extraer sin romper en dicho residuo obtenido, superior o igual a 10 mm, preferiblemente superior o igual a 30 mm, preferiblemente superior o igual a 50 mm, a partir de una muestra antes de combustión de sección cuadrada de 100 mm.

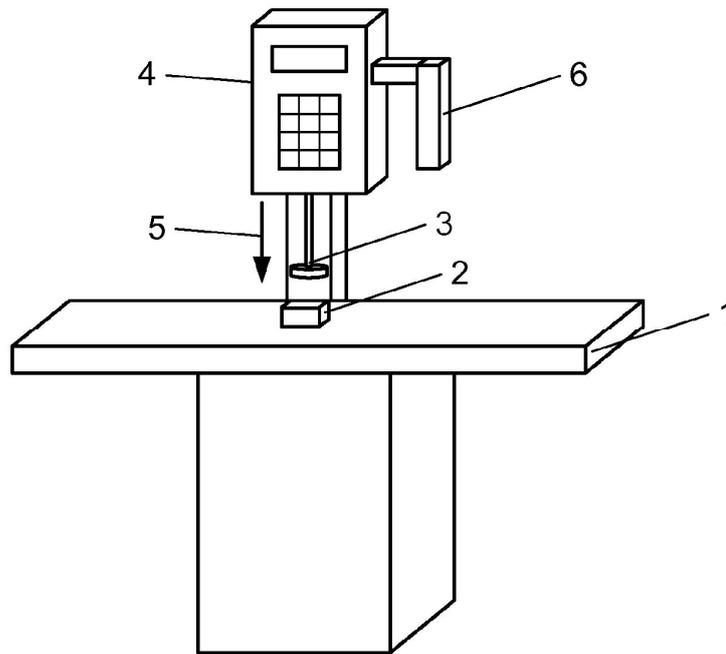


Fig. 1

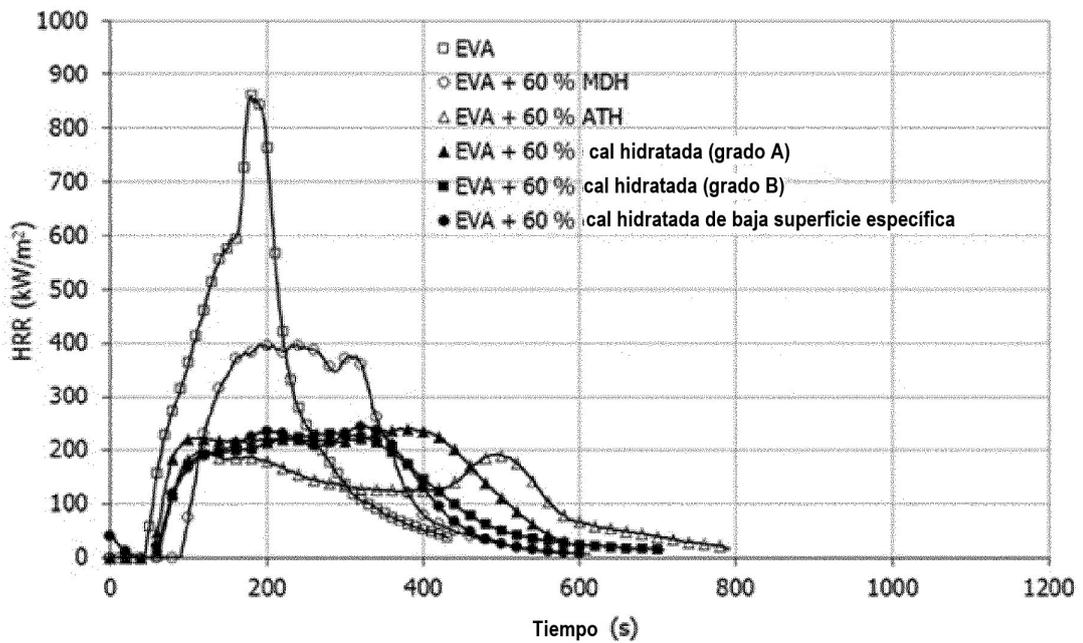


Fig. 2

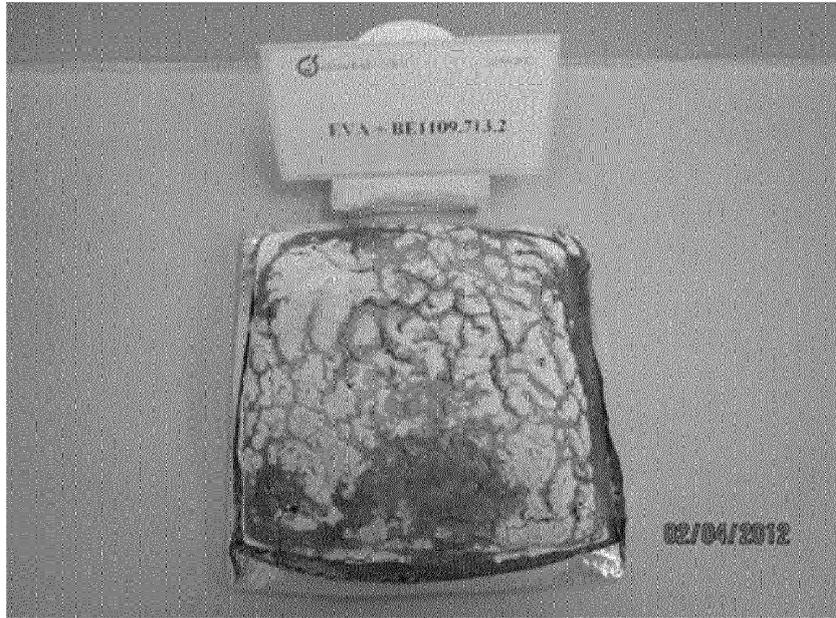


Fig. 3A

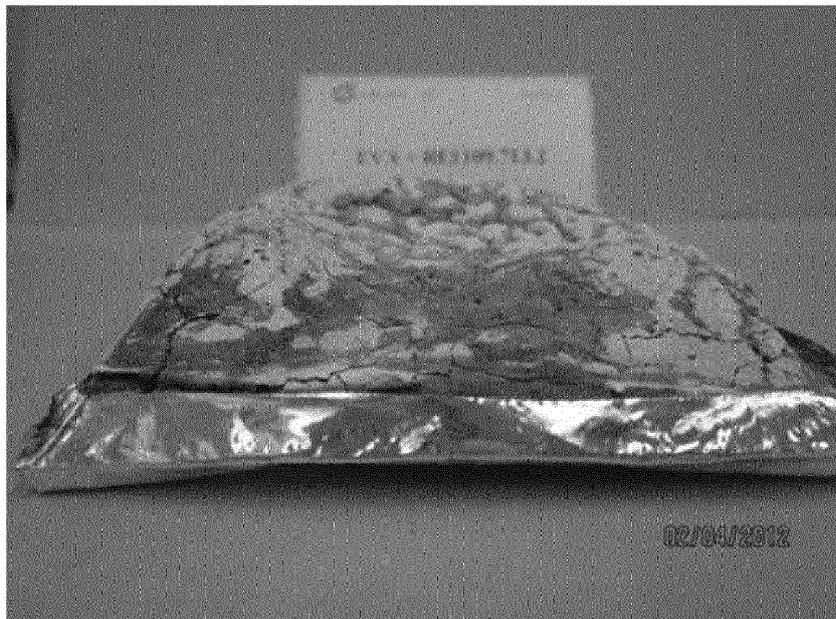


Fig. 3B



Fig. 4A



Fig. 4B

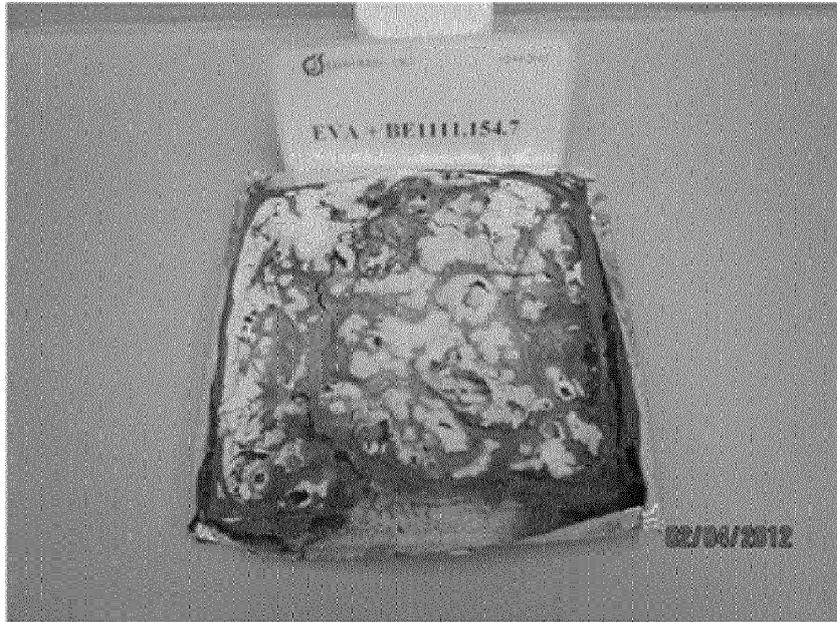


Fig. 5A

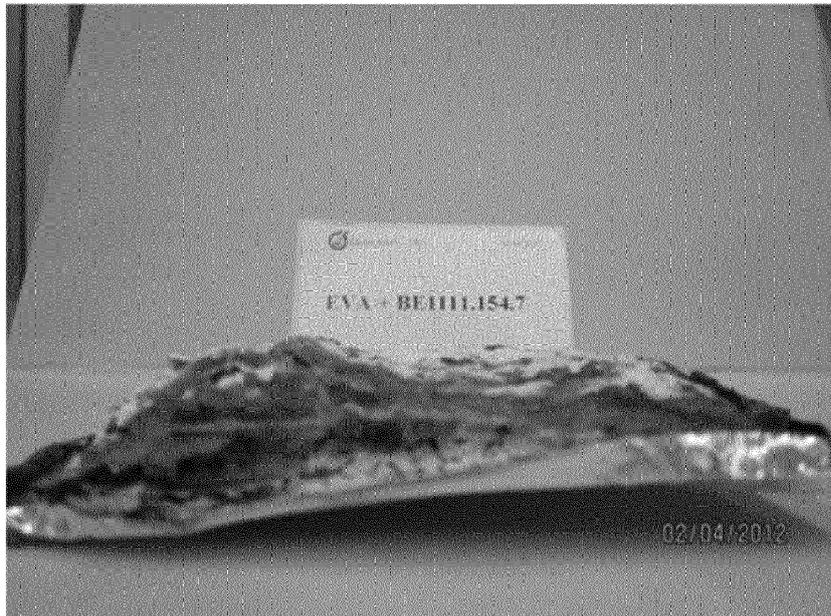


Fig. 5B

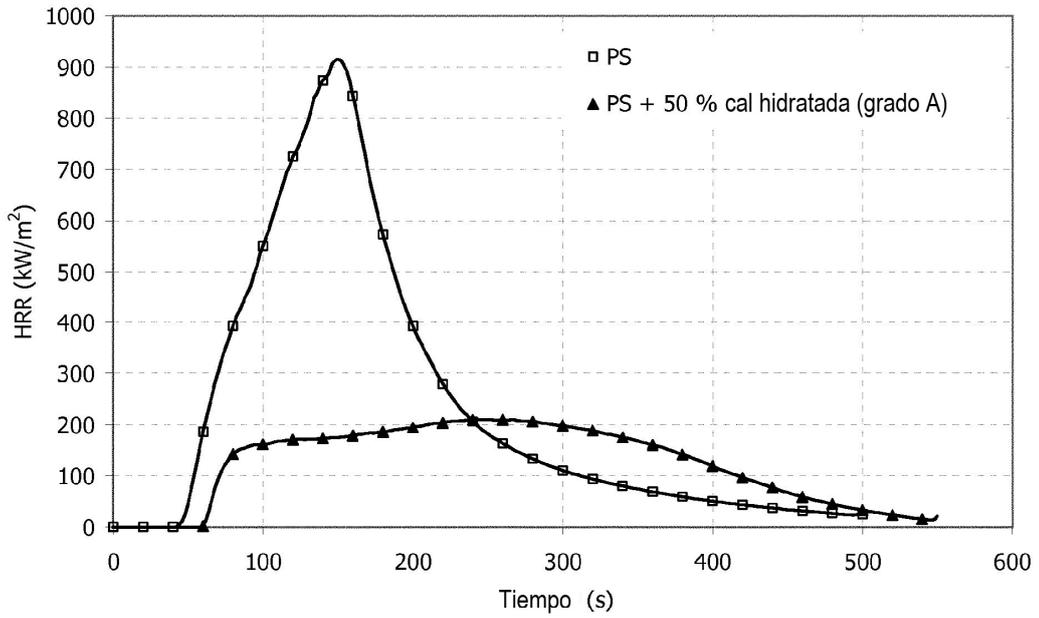


Fig. 6

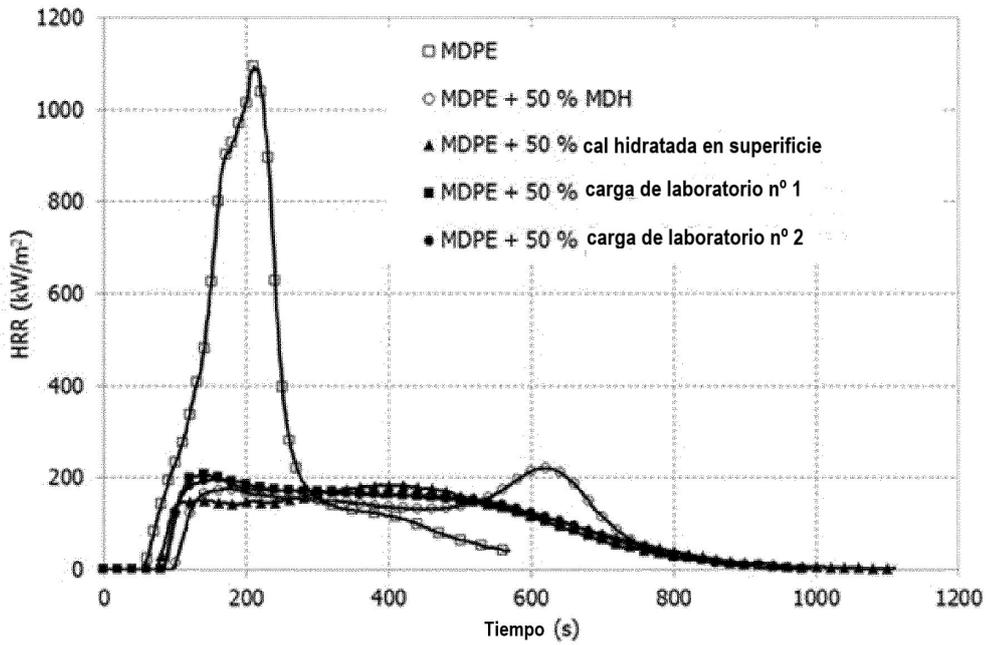


Fig. 8



Fig. 7A

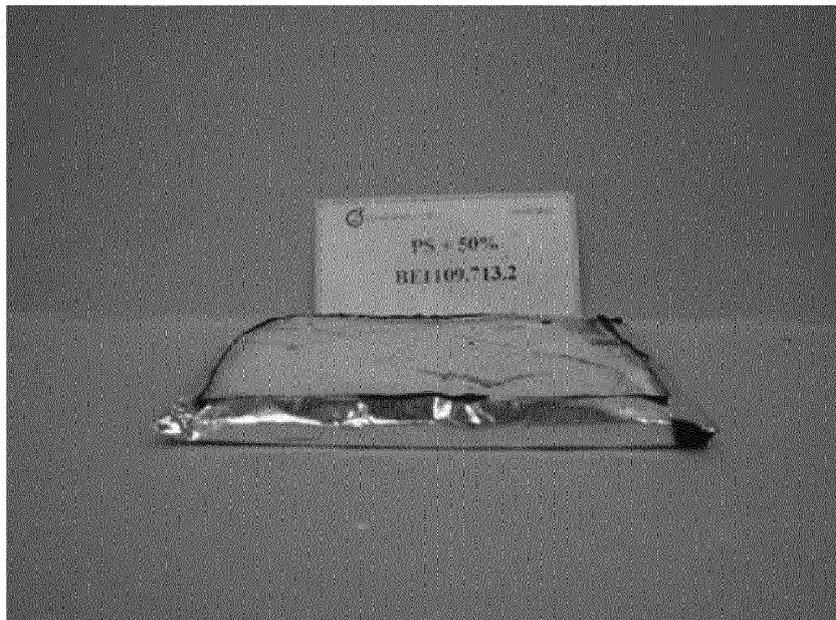


Fig. 7B

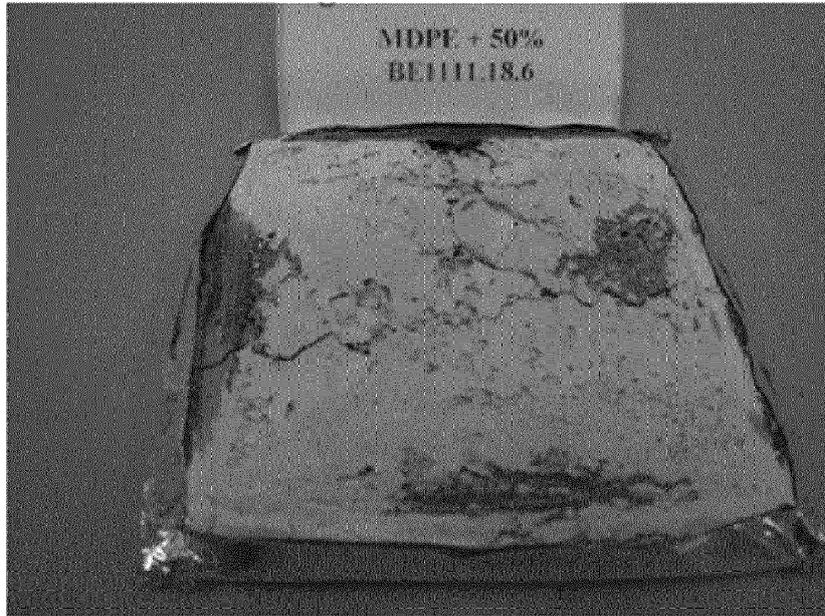


Fig. 9A

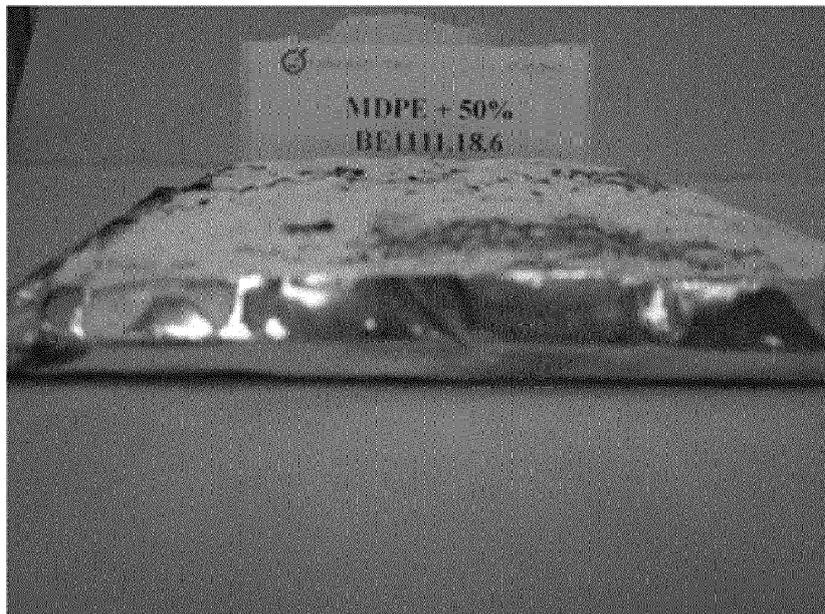


Fig. 9B

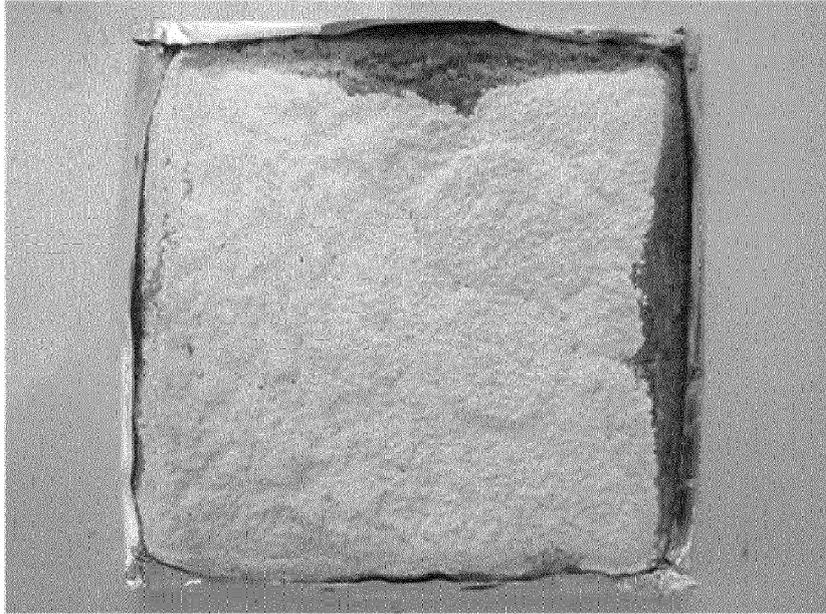


Fig. 10

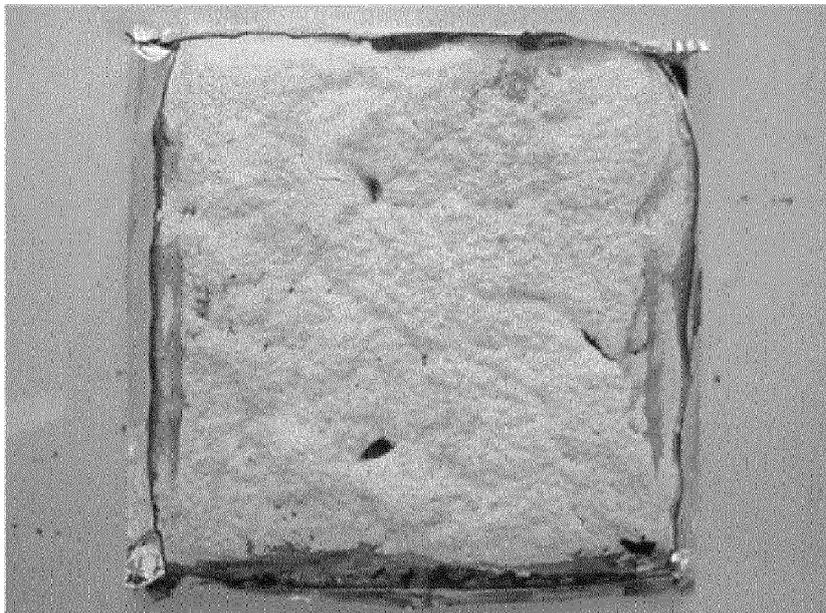


Fig. 11

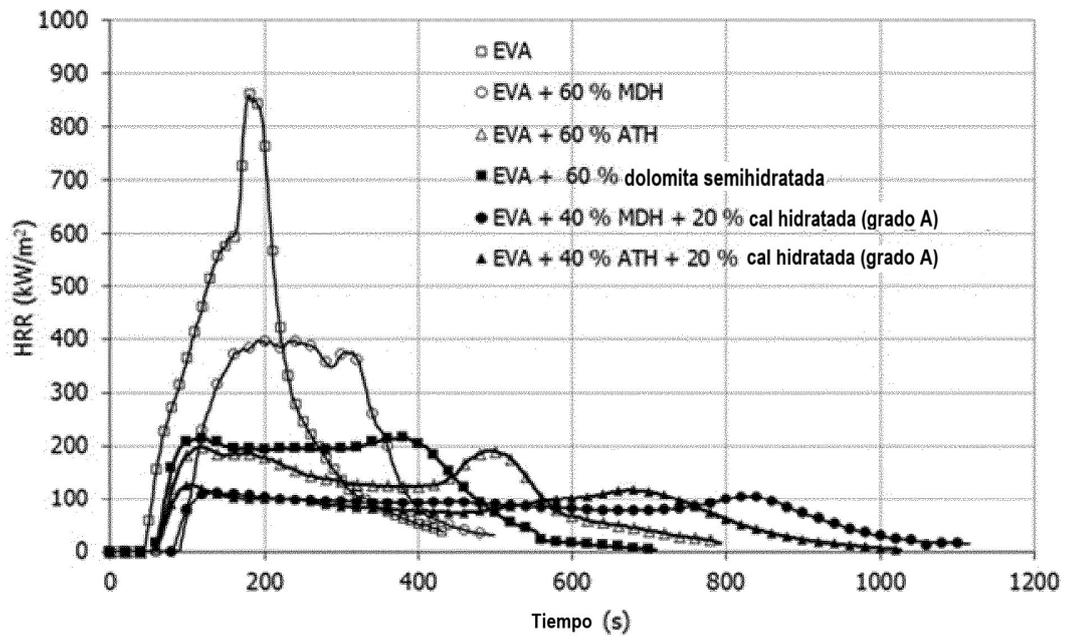


Fig. 12

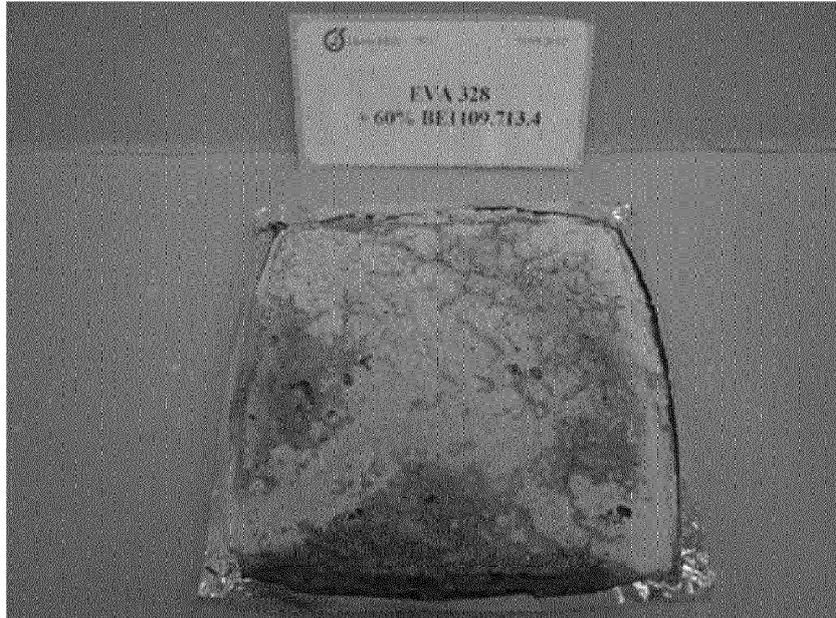


Fig. 13A

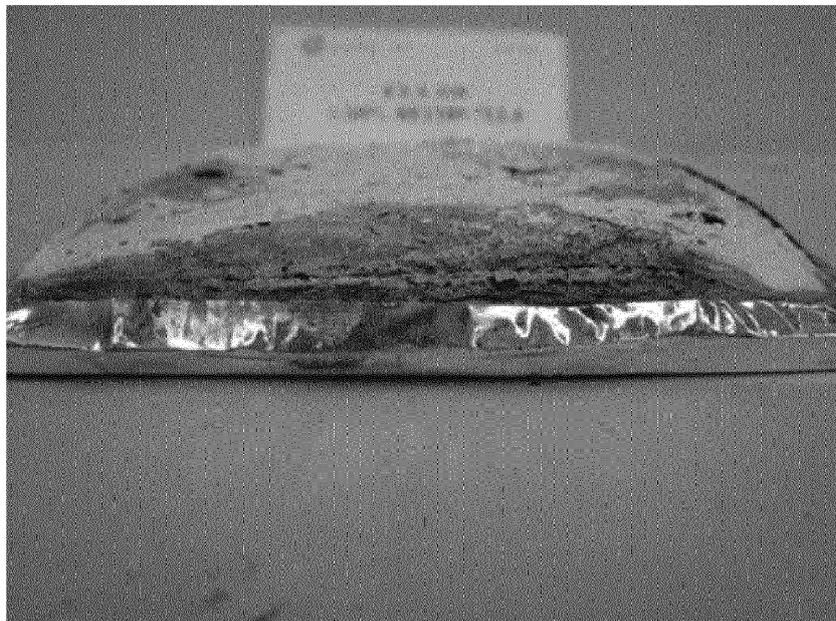


Fig. 13B



Fig. 14A

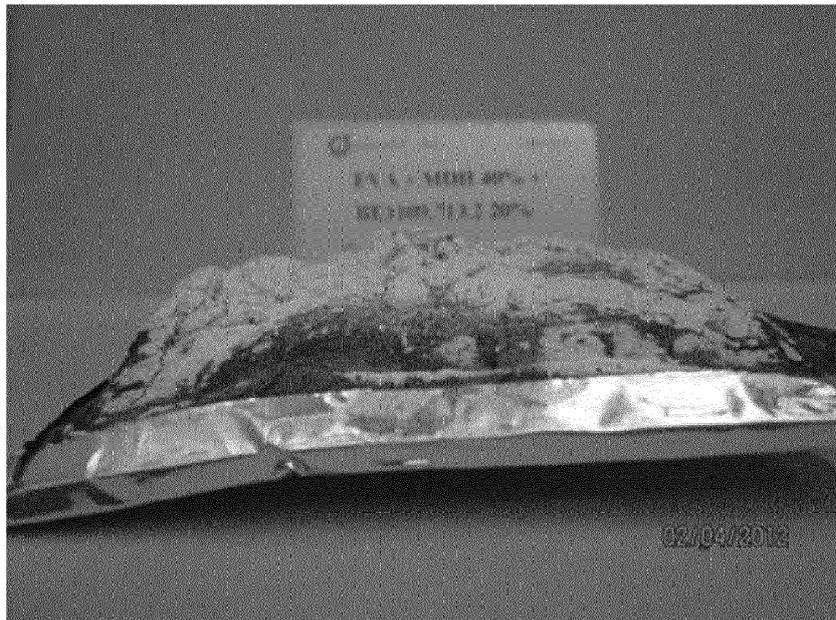


Fig. 14B



Fig. 15A

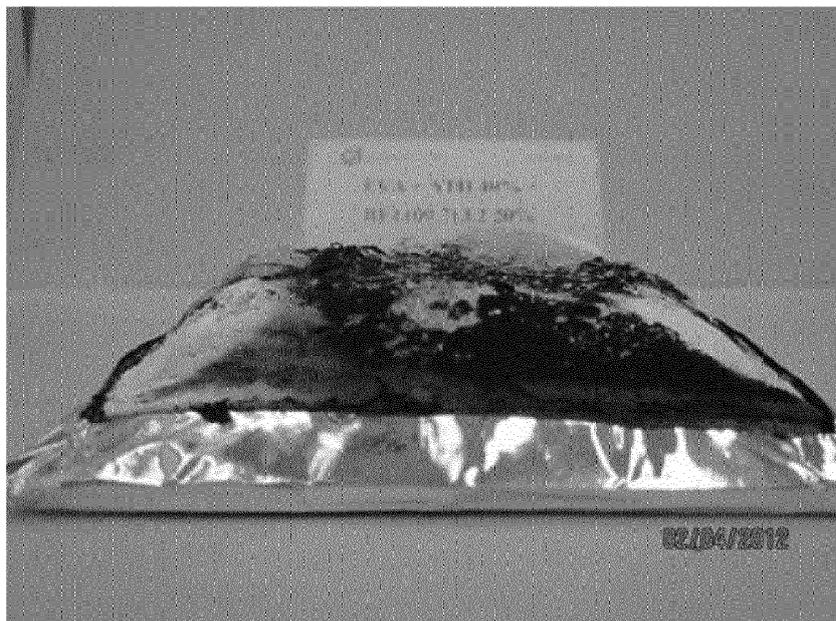


Fig. 15B

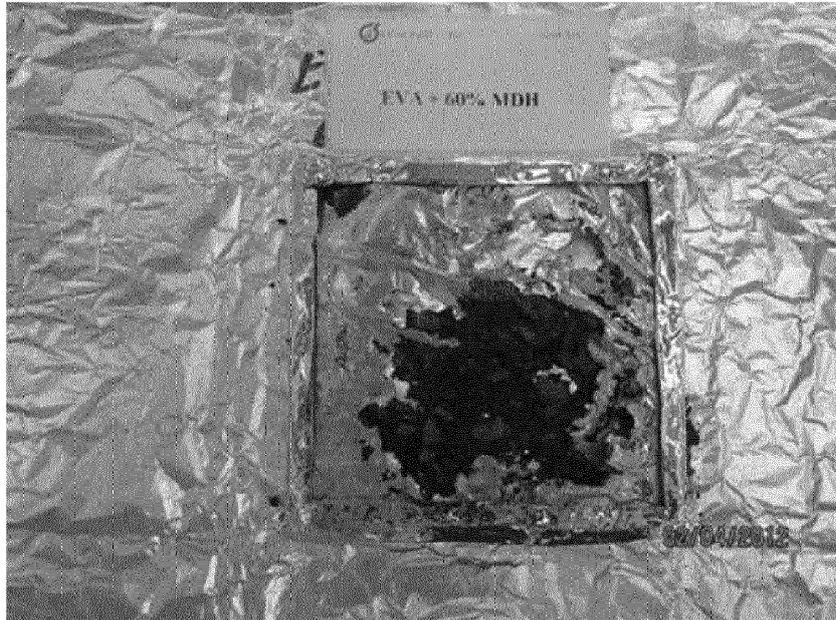


Fig. 16A

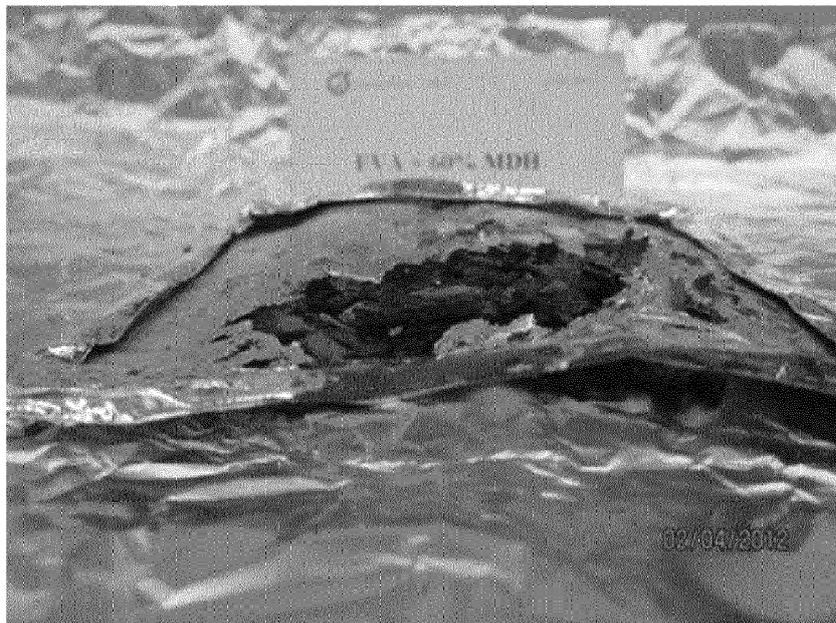


Fig. 16B



Fig. 17A

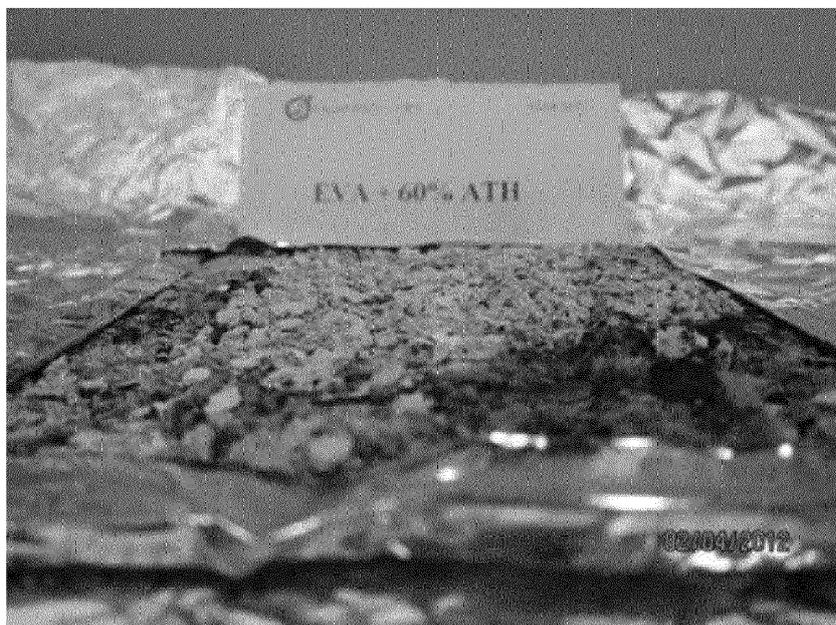


Fig. 17B



Fig. 18A

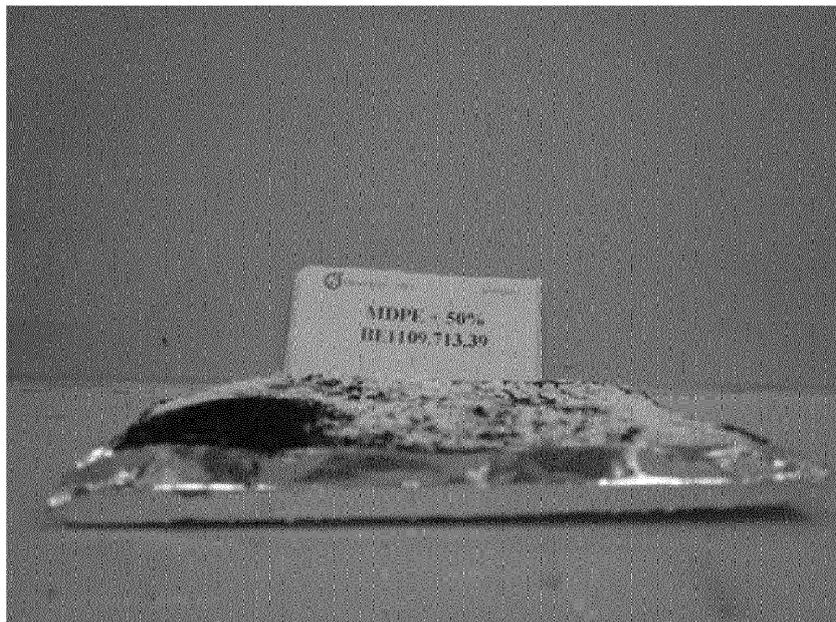


Fig. 18B

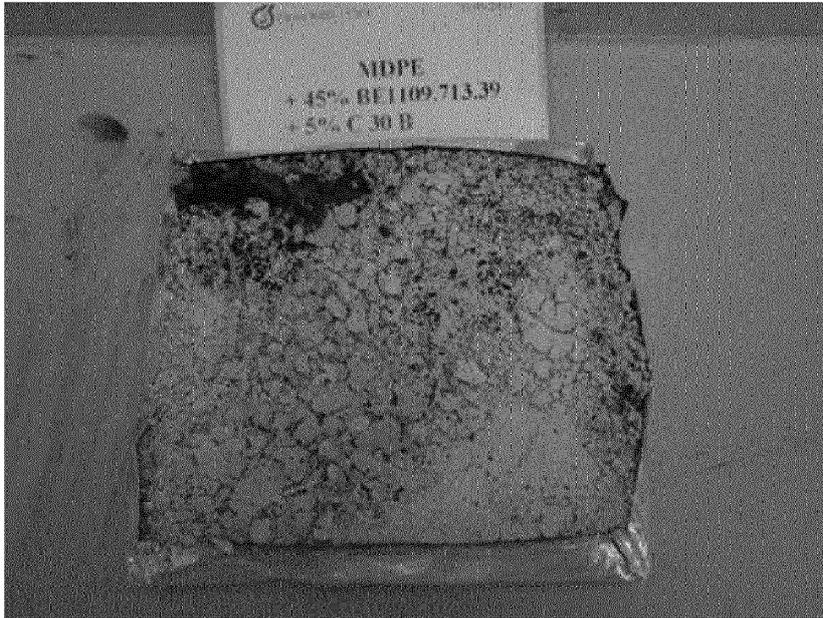


Fig. 19A

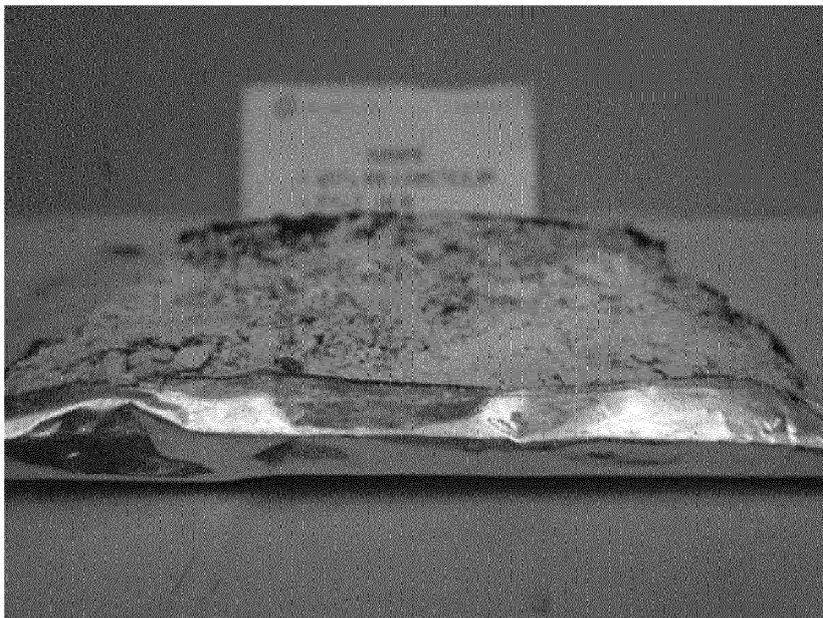


Fig. 19B

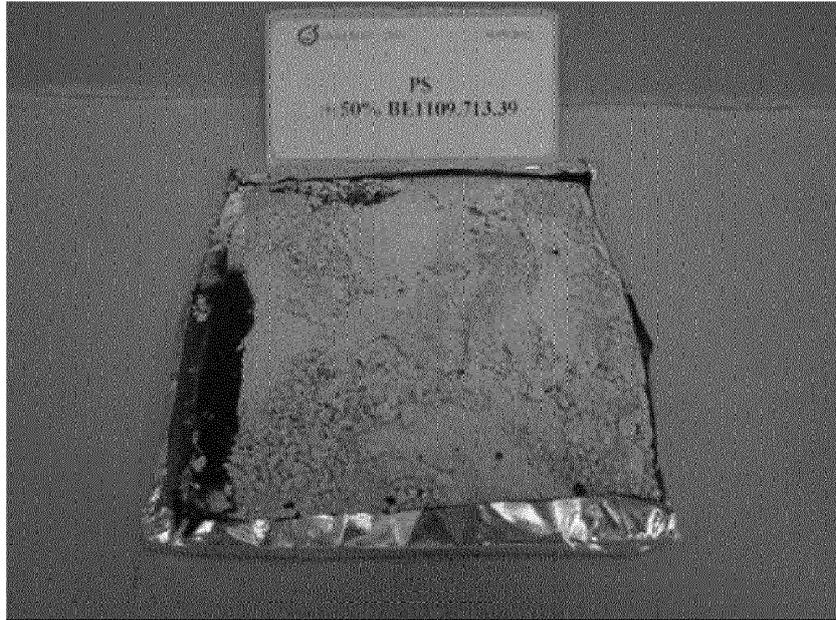


Fig. 20A

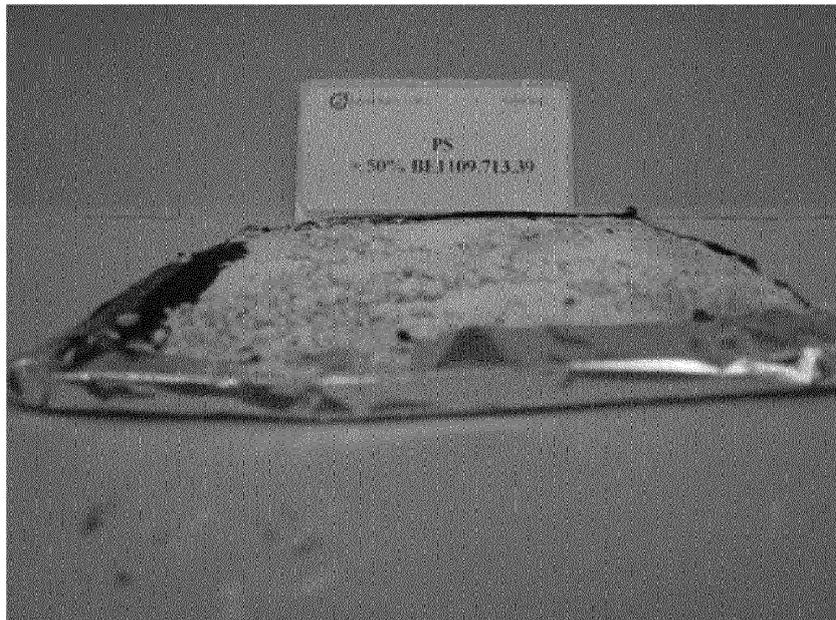


Fig. 20B



Fig. 21A

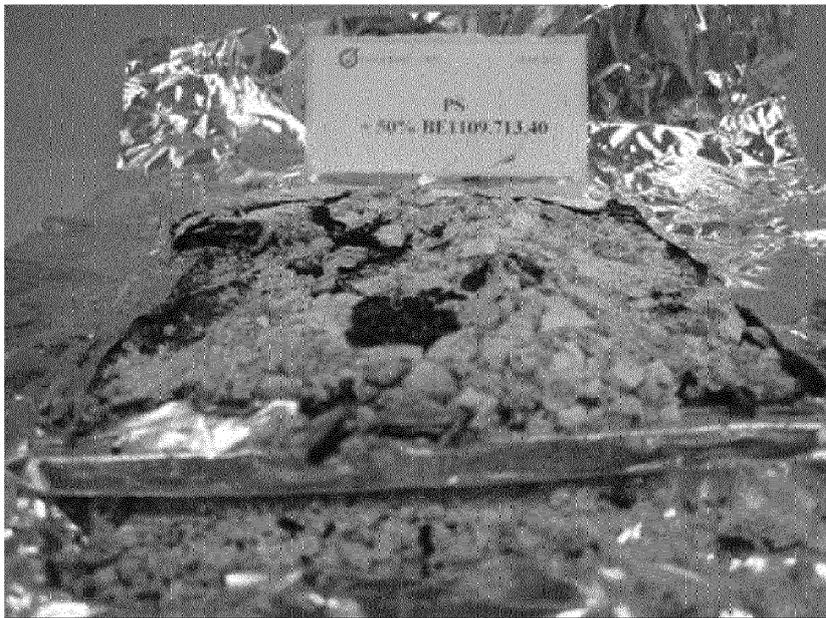


Fig. 21B