



10 ES	11 NUMERO 444.862	10 A 1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 3 FEB. 1976	

444,862

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
***	***	***

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C.8K	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA ***
------------------------	--	---

64 TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento para la obtencion de un producto ignifugo de resina epoxi"

71 SOLICITANTE (S)

D. CARLOS FRADERA PELLICER y D. LUIS COSTA ROMA

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

calle Balma, n.º 454, BARCELONA

72 INVENTOR (ES)

Dr. Ludwig Mesch, D. Luis Costa Roma y D. Carlos Fradera Pellicer

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

M. Corell Sufiol

R-2009-49-II

**POOR
QUALITY**

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

5.

solicitada en España a favor de D. CARLOS FRADNERA FERRICER y D. LUIS COSTA BONA, de nacionalidad española, domiciliados en calle Balma, núm. 454, BARCELONA, por "Procedimiento para la obtención de un producto ignífugo de resina epoxi" - - - - -

DESCRIPCION

10.

La presente invención se refiere, conforme expresa su enunciado, a un procedimiento para la obtención de un producto ignífugo de resina epoxi. - - - - -

15.

Las resinas epoxi a utilizar según la presente invención, cuya molécula contiene en principio dos veces el grupo epoxi, son empleadas con endurecedores sobre la base de poliamidas cuyos átomos de hidrógeno capaces de reaccionar se combinan con los oxígenos del grupo epoxi dando grupos CH en una resina epoxi reticulada. - - - - -

La invención también comprende un sistema ignífugo de resina epoxi con utilización de polioles y monofosfatos o polifosfatos amónicos conjuntamente con melamina o diisocianato-

nida. - - - - -

5.

En vez de los endurecedores sobre la base de poliaminas también pueden utilizarse endurecedores sobre la base de las poliamidoaminas, por ejemplo las versamidias de la empresa Schering o similares. Si se eligen otros sistemas de endurecedores, por ejemplo los endurecedores de anhídridos, entonces deberán estar siempre acompañados, según la invención básica, de poliaminas o de poliamidoaminas, debiéndose elegir aquellos sistemas de aminas cuya temperatura de endurecimiento sea lo más alta posible y compatible con la temperatura de endurecimiento de los anhídridos. - - - - -

10.

Mediante la utilización preferente de aminas, la resina epoxi reticulada contiene desde el principio una cantidad considerable de moléculas de nitrógeno, las cuales representan una gran ventaja en una desintegración pirolítica. Se observa, sin embargo, que para una buena protección ignífuga debe alcanzarse adicionalmente una formación de escuma, en la que se forman en primer lugar principalmente ésteres del ácido fosfórico, los cuales se descomponen en el calor conjuntamente con las melaminas o productos similares, formando una estructura suelta de carbono. - - - - -

15.

20.

Con ello se producen simultáneamente las siguientes reacciones, las cuales obstruyen el proceso de combustión: - - - - -

25.

1.- Reacciones fisicoquímicas con consumo de oxígeno

lor (evaporación y descomposición). - - - - -

2.- Desdoblamiento de gases incombustibles (por ejemplo con contenido de nitrógeno) y adicionalmente evitación de la difusión de oxígeno hacia el foco del incendio. -

5. 3.- Formación de radicales (CH, OH, CO, etc.) que interrumpen la cadena. - - - - -

4.- Formación de una capa de espuma de carbón. - -

10. De por sí es conocida la formación de una capa de espuma de carbón mediante la utilización de fosfato monomónico o poliamónico, o igualmente la utilización de polioleas, por ejemplo pentacritrita, así como la utilización de melamina o diciandiamida para obtener una intensificación. Sin embargo, se ha observado que para la ejecución de procesos con las etapas 1-4, estas sustancias auxiliares no son suficientes, debido a que se encuentran muy cercanas entre sí en su temperatura de descomposición. Sorprendentemente se han descubierto las ventajas que proporciona el empleo de otro grupo de sustancias para mantener el proceso ignífugo durante tanto tiempo como sea posible y de alargarlo según la norma DIN 4102 hasta conseguir una protección contra incendios de la clase F 60 - F 90. - - - - -

15.

20.

A continuación se describen más detalladamente estas sustancias que se añaden como aditivos a las resinas básicas, siendo también posible adicionar sustancias con con-

terido de cloro y/o bromo a estos aditivos. - - - - -

- 1.- Compuestos de cloro y fósforo, como tris-dicloroetilfosfato, - - - - -
- 5. 2.- Compuestos de bromo y fósforo, como (2,3 di-bromopropil)fosfato, - - - - -
- 3.- Benzenosulfonohidracida en cloroparafina y/o - - - - -
- 4.- Dinitropentacotilantetrazina y/o - - - - -
- 5.- La sal de cinc de pentaclorotiofenol y/o - - - - -
- 6.- N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenildismina y/o - - - - -
- 10. 7.- Portadores similares de nitrógeno cuya temperatura de descomposición se encuentra dentro del margen de 200 a 400°C. - - - - -

Entre éstos se encuentran los siguientes productos, cuyas temperaturas iniciales de descomposición se indican en tres paréntesis: melaminofosfato (360°), melaminborato (más de 360°), guanidincarbonato (190°), guanidinfofosfato secundario (246°), guanilureaofosfato (alrededor de 175°), guanilurea (105°), etc. - - - - -

20. Dado que en numerosos procesos de descomposición se produce adicionalmente agua por desdoblamiento y algunos aditivos se descomponen lentamente por el agua, se ha comprobado que es ventajoso adicionar medios fuertemente deshidratantes, los cuales se fabrican principalmente a base de zeolitas, por ejemplo aluminosilicato sódico. No obstante, en algunos casos

han resultado ser idóneos otros productos como el yeso anhidrita en forma finamente dividida. - - - - -

5.

La eficacia de estas sustancias tiene entonces lugar a una temperatura más elevada, por lo que el agua absorbida a temperatura baja se desprende lentamente a una temperatura más elevada dentro del margen de 600 a 1000°C, con lo cual se produce una mayor extensión de la espesa y un considerable incremento de la resistencia térmica. - - - - -

10.

Para la aplicación práctica es importante que las resinas epoxi estén dotadas de tantos grupos reactivos como sea posible, pudiéndose utilizar con ellas endurecedores latentes en caliente de resina epoxi, como guanilurea. El endurecimiento de aminas mencionado al principio y su aplicación en un medio protector contra incendios, produce generalmente un endurecimiento en frío. Mediante el endurecedor latente en caliente se continuarían endureciendo otra vez en el caso de un incendio los grupos reactivos de la resina epoxi que han quedado libres y la reacción pirrolítica se desplaza hacia márgenes de temperatura más elevados, originándose entonces, además, una estructura más estable de carbono. Adicionalmente se consigue un considerable desprendimiento de gas nitrógeno, el cual actúa de manera ignífuga. - - - - -

15.

20.

25.

Se ha descubierto, además, según la invención, que a las mezclas de resina epoxi y endurecedor puede adicionarse hasta un 40% de productos bituminosos cuando el sistema

epoxi se le añaden sustancias con un 30-40% de nitrógeno y un 40-50% de fósforo en la molécula, como guanidinfosfato secundario. Ventajosamente se utilizan adiciones del 10-40% en peso, en relación con la mezcla de epoxi. Las mezclas de resinas epoxi con resinas de hidrocarburos pueden, de esta manera, devenir igualmente resistentes al fuego. - - - - -

5.

Con ello, la combinación de aditivos resistentes al fuego por formación de espuma se compone en total de sustancias básicas para la formación de la espuma y de otras sustancias para la eliminación del oxígeno y la extinción de la llama, las cuales coden sus componentes individuales como N, P, Cl, Br, CO, H₂O, etc., así como sus radicales pirolíticos que interrumpen la cadena, en distintos escalones de temperatura, o, en su caso, originan productos intermedios, que se forman a temperaturas más bajas y no se descomponen nuevamente hasta temperaturas considerablemente mayores. - -

10.

15.

La composición de aditivos de esta clase se muestra en los siguientes ejemplos, referidos a partes en peso: - -

Ejemplo 1

20.

- 42 partes de polifosfato amónico, - - - - -
- 25 partes de pentaeritrita, - - - - -
- 10 partes de melamina, - - - - -
- 3 partes de cloro-alkilfosfato (por ejemplo, Phosgard 2 KC 20 de la firma Monsanto, de Estados Unidos) - - - - -

- 5 partes de benzosulfhidracida en cloroparafina, - - - - -
- 5 partes de sal de cinc de pentaclorotiofenol, - - - - -
- 1 parte de zeolita. - - - - -

9.

La cantidad total del aditivo según el ejemplo 1 se mezcla durante varias horas a máquina, efectuándose al final una molienda fina. La cantidad de aditivo en el sistema de resina y endurecedor depende de la clase de la protección contra incendios que se desea alcanzar y de la técnica de aplicación. Puede oscilar entre el 30 y el 70% en peso, referida a 100 partes de mezcla de resina y endurecedor. Después del mezclado se efectúa una ulterior elaboración en las máquinas conocidas en la técnica de los lacas, por ejemplo tratamiento a través de un molino de cilindros. - - - - -

10.

15.

En el caso de que la viscosidad aumentase demasiado a causa de las características y de la cantidad de aditivo, es admisible rebajarla mediante la adición de un diluyente reactivo, cuya viscosidad no debe ser superior a 500 cP, o bien trabajar con disolventes corrientes para las resinas epoxi, de manera que el producto pueda ser aplicado sobre el objeto a proteger por el procedimiento de inmersión, de pulverización o a la brocha, debiéndose difundir el disolvente tan rápidamente como sea posible fuera del fondo de la capa de protección contra incendios. - - - - -

20.

El espesor de la capa de protección sobre la base

de resina epoxi se encuentra generalmente entre 200 y 1500 micras, aplicándose los espesores de capa más gruesos mediante procedimientos de pulverización, preferentemente procedimientos de pulverización en caliente. - - - - -

5. Ejemplo 2

42,0 partes de polifosfato amónico, - - - - -

25,0 partes de pentaeritrita, - - - - -

10,0 partes de dicianhidruído, - - - - -

5,0 partes de fosfato de melamina, - - - - -

10. 10,0 partes de guanilurea, - - - - -

5,0 partes de pasta de eolita al 50%, - - - - -

10,0 partes de tric-(2,3-dibromopropil)-fosfato, - - - - -

Ejemplo 3

30,0 partes de polifosfato amónico, - - - - -

15. 35,5 partes de pentaeritrita, - - - - -

10,5 partes de fosfato de melamina, - - - - -

20,0 partes de guanilurea-fosfato, - - - - -

10,0 partes de guanidilfosfato secundario, - - - - -

7,5 partes de dicianhidruído, - - - - -

20. Ejemplo 4

30,0 partes de polifosfato amónico, - - - - -

35,5 partes de pentaeritrita, - - - - -

10,5 partes de borato de melamina, - - - - -

- 10,0 partes de malamina, - - - - -
- 15,0 partes de guanilurea, - - - - -
- 5,0 partes de Phocgard 2 XC 20 de la firma Monsanto, EE.UU.,
- 5. 10,0 partes de fibras de vidrio molidas, - - - - -
- 5,0 partes de fibras de vidrio de una longitud de 0,5-7 mm,
- 5,0 partes de pasta de seolita al 50%, - - - - -
- 10,0 partes de guanidinfosfato secundario. - - - - -

10. Las fibras de vidrio molidas contenidas en el ejemplo 4 son, por lo general, fibras de vidrio de un espesor de 7-13 micras, de una longitud inferior a 1 micra y, al igual que las fibras de vidrio de la longitud de 0,5-7 mm, son de vidrio A. Las dos clases de fibras de vidrio pueden utilizarse cada una por sí sola o mezcladas entre sí y retardan primero la desintegración rápida de los aditivos, para entrar mas tarde en la estructura de carbono cuando se forma la espuma, aumentando substancialmente la estabilidad de esta última. Al mezclar los aditivos con los componentes de resina y endurecedor es admisible, según las características químicas de los aditivos, adicionar una parte de estos últimos a los endurecedores y mezclar el resto con la resina epoxi. -

15.

20.

25. El campo de aplicación de la nueva combinación de resina epoxi se encuentra en el sector de la protección de la madera, en el sector de la protección de vigas de hierro, particularmente en grandes naves industriales y en hangares para aviones, y además en el sector petroquímico para la pro-

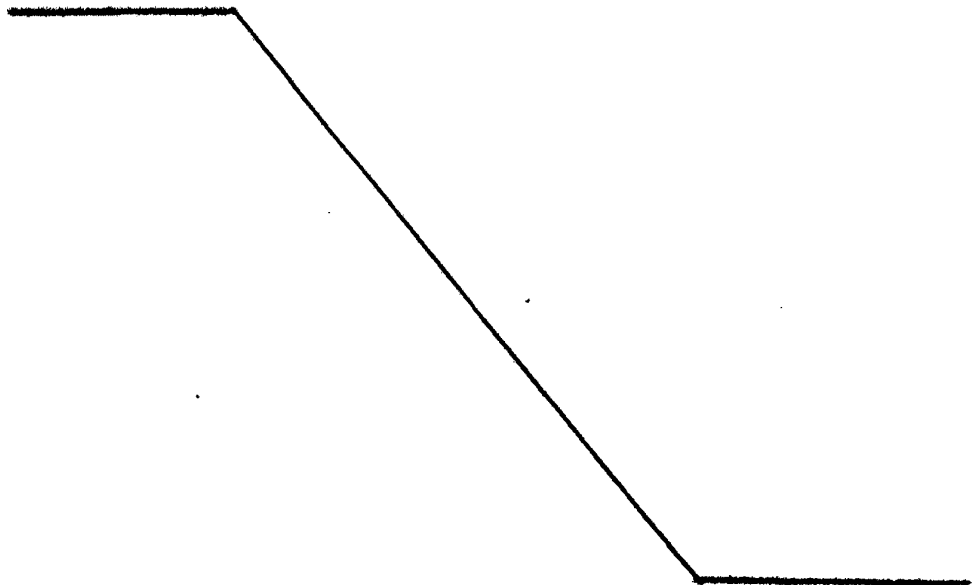
tocción de depósitos y tuberías y en buques petroleros y demás embarcaciones. La especial adherencia de las resinas epoxi sobre un fondo de materia plástica proporciona la posibilidad de proteger también todas las demás materias plásticas fácilmente inflamables, ya sea directamente o mediante una imprimación. - - - - -

5.

Descritas convenientemente las características de la invención, se hace constar que en la misma podrán introducirse cuantas variantes de detalle pueda aconsejar la experiencia, siempre que con ello no se modifique la esencialidad de la misma. - - - - -

10.

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento para la obtención de un producto ignífugo de resina epoxi, concretamente en sistemas de resina epoxi del tipo en que se utilizan polioles y mono o polifosfatos amónicos conjuntamente con melaminas o dihidroimidida, caracterizado porque a los aditivos del sistema de resina se añaden sustancias que contienen nitrógeno y/o átomos de fósforo, en unión molecular, en una cantidad superior al 20%, difiriendo sus temperaturas de desintegración en varias centenas de grados entre sí. - - - - -

10. 2.- Procedimiento, según la reivindicación anterior, caracterizado porque se añade a los aditivos hasta un 25% de cloro y/o compuestos de bromofósforo. - - - - -

15. 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se mezclan deshidratantes con el sistema de resina epoxi en una cantidad de un máximo del 10% en relación con el sistema de resina epoxi. - - - - -

20. 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se mezcla hasta un 20% de fibras de vidrio moliénas y/o fibras de vidrio de una longitud de 0,5 a 7 mm, en el sistema de resina epoxi. - - - - -

5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se añade, como aditivo adicional,

5.

una sustancia del grupo que comprende: tris-dicloroetilfosfato, 2,3 di-bromopropilfosfato, benzenosulfonhidruada en cloroparafina, dinitropentanetil tetramina, sal de cinc de pentaclorotiofeno, N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenildiamina, fosfato de melamina, borato de melamina, guanidincarbonato, guanidinfosfato secundario, guanilurea fosfato y guanilurea, ya sea solas, ya sea en combinacion entre ellas. - - - - -

10.

6.- Procedimiento, segun las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se utilizan endurecedores latentes en caliente para resinas epoxi, los cuales desplazan la desintegracion pirolitica de las resinas epoxi hacia temperaturas mas elevadas, dando como resultado productos de desintegracion con un elevado contenido de nitrogeno. - - - - -

15.

7.- Procedimiento, segun las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque mediante la utilizacion de fuertes deshidratantes se retienen productos de desintegracion a base de agua y la pirólisis se desplaza hacia el margen comprendido entre 600°C hasta 1000°C. - - - - -

20.

8.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN TERMOESTABLE DE RESINA EPOXI". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de tres hojas, foliadas y marcadas



nografadas por una sola de sus caras.

MADRID, 3 FEB. 1976

P.A. E. CURELL SUÑOL

