



21 FEB 1978
CONCEDIDA

ES 159495 A1
FECHA DE PRESENTACION
- 4 JUN. 1977

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
--	--	--
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09D	--
54 TITULO DE LA INVENCION		
"Procedimiento para la fabricación de un concentrado de grano fino de aditivos ignifugos espumantes sólidos para materias plásticas, lacas y pinturas, masas de recubrimiento y substratos similares"		
71 SOLICITANTE (S)		
D. CARLOS FRADERA PELLICER		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Balnes nº 454, BARCELONA		
72 INVENTOR (ES)		
D. Ludwig Wesch y D. Carlos Fradera Pellicer		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
M. Curell Suñol		

R-2009-51

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de D. CARLOS FRADERA PELLICER, de nacionalidad española, domiciliado en calle Balmes nº 454, BARCELONA, por "Procedimiento para la fabricación de un concentrado de grano fino de aditivos ignífugos espumantes sólidos para materias plásticas, lacas y pinturas, masas de recubrimiento y substratos similares". - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

10. La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un concentrado de grano fino de aditivos ignífugos espumantes sólidos para materias plásticas, lacas y pinturas, masas de recubrimiento y substratos similares.-

15. La invención se refiere, además, a la utilización de los concentrados fabricados de grano fino como medios de protección ignífuga, particularmente en cuerpos moldeados termoplásticos o duroplásticos o en masas de recubrimiento con inclusión de pinturas de dispersión acuosas. - - - - -

Es conocido el procedimiento de incluir en mate-

rias plásticas o en masas de recubrimiento que consisten substancialmente de materias plásticas unos aditivos que desdoblan nitrógeno y/o agua bajo condiciones pirolíticas y/o forman armazones de carbono a modo de espuma, a través de los cuales se reduce fuertemente la conductibilidad térmica y se incrementa con ello la acción ignífuga de estos aditivos. Como aditivos de esta clase han llegado a ser conocidos por ejemplo polioles sólidos, como la pentaeritrita, compuestos con contenido de nitrógeno, como la melamina, la guanina y la urea, así como los fosfatos o los polifosfatos amónicos como espumantes. - - - - -

En la utilización de estas sustancias en pinturas ignífugas, las cuales tienen generalmente un espesor medio de recubrimiento de 0,2 a 0,7 mm, se forman, bajo las condiciones de una desintegración pirolítica, unas estructuras de espuma de 5 a 10 mm de altura. La protección ignífuga según DIN 4102 corresponde por término medio solamente a la clase F15 hasta F30, lo cual no solamente es debido a la altura relativamente reducida de la espuma, sino también a una estructura irregular de la espuma y su reducida resistencia mecánica, cuya causa es el contenido relativamente elevado de sustancias de acción ignífuga o espumantes que se requiere y frecuentemente su insuficiente compatibilidad (por ejemplo a causa de las características hidrófilas de los polioles) con el aglutinante de materia plástica. Ade-

más, estas pinturas o masas de recubrimiento presentan poca resistencia a la intemperie, lo cual debe atribuirse a las mismas causas. - - - - -

5. Se ha descubierto que estos inconvenientes pueden evitarse si los aditivos ignífugos se llevan según la invención a una forma determinada de un concentrado de grano fino que es compatible con el aglutinante y asegura una distribución uniforme de la substancia activa al introducirla en el aglutinante o en la materia plástica. - - - - -

10. El procedimiento según la invención para la fabricación de un concentrado de grano fino de aditivos ignífugos espumantes sólidos para materias plásticas, lacas y pinturas, masas de recubrimiento y substratos similares está caracterizado porque los aditivos se desmenuzan a un tamaño de grano inferior a 5 micras, se recubren con un material polímero que es compatible o idéntico con la masa de recubrimiento, se seca, en su caso, la mezcla recubierta después de extenderla para formar una hoja homogeneizada a una temperatura inferior a los 200°C, se desmenuza nuevamente a un tamaño

15. de grano inferior a 50 micras, se repite, en su caso, el recubrimiento, el desmenuzado y el secado otra vez o una pluralidad de veces con el mismo o diferente material polímero. - - - - -

20. Particularmente debe encontrarse en el concentrado

terminado del 30 al 90% en peso de los aditivos ignífugos. -

5. La fabricación de granos de un concentrado recubierto de los aditivos ignífugos impide el desmezclado prematuro de estos aditivos, tal como era la regla según el estado de la técnica a causa de las diferentes densidades y asegura con ello la formación de una capa uniforme de espuma y con ello una protección ignífuga uniforme en todos los puntos. - - - - -

10. Según un modo de ejecución de la invención se procede del modo siguiente: - - - - -

15. Los aditivos individuales con inclusión de los espumantes se someten a una operación de molienda de 12 - 24 horas, debiéndose encontrar el tamaño de las partículas individuales por debajo de 5 micras, preferentemente debajo de 1 micra. Después de la operación de la molienda, las partículas se recubren con un aglutinante de por sí conocido, como una laca o una materia plástica, y se hacen pasar por un molino de cilindros. La masa se seca a continuación en una capa muy delgada, preferentemente bajo presión disminuída.

20. La temperatura de secado no deberá sobrepasar los 200°C, pero deberá encontrarse preferentemente cerca de 100°C. - - - - -

Después de haberse obtenido el secado completo se somete la masa nuevamente a un proceso de molienda. El

grado de finura depende en este caso de la finalidad de aplicación. Cuando se trata de masas de recubrimiento que deben aplicarse en capas espesas, el polvo producido por el proceso de molienda puede tener por término medio un tamaño de grano de 5 - 10 micras y como máximo 50 micras. En ello no se produce ningún daño fuerte de la superficie de las sustancias, y los componentes individuales de la mezcla activa están rodeados por una envoltura protectora. Cuando se ha efectuado el mezclado con el material de recubrimiento, las partículas activas recubiertas de los aditivos ignífugos permanecen a una distancia predeterminada entre sí y continúan en estado altamente activo. - - - - -

En los aumentos de temperatura por encima de los 500°C, las reacciones ignífugas se producen con una rapidez mucho mayor y la conductibilidad térmica se reduce ya en un momento muy temprano. Frente a un mezclado normal se consigue aquí una ganancia considerable en resistencia ignífuga. Así pueden trasladarse las masas de recubrimiento, que eran justamente aptas para obtener la clase F30 de protección ignífuga, a la clase F60. - - - - -

Estos valores se incrementan en parte todavía más si el material obtenido después de haber efectuado la primera envoltura se somete a un segundo o tercer tratamiento.

Según la invención, para incrementar la eficacia

del concentrado se emplea por lo menos en la última capa exterior un material polímero que desdoble nitrógeno y/o agua bajo condiciones pirolíticas. Substancias polímeras particularmente adecuadas y por lo tanto preferentes para este fin son resinas epoxi endurecidas mediante aminas y/o amidas, resinas de melamina o poliésteres no saturados con contenido de grupos hidróxilos. - - - - -

5.

La aplicación del recubrimiento se efectúa de modo de por sí conocido mediante inmersión, impregnación y agitación. En muchos casos es preferente la pulverización de contracorriente, debido a que proporciona un polvorecubierto de una manera particularmente uniforme. También se pueden obtener en algunos casos resultados favorables mediante procedimientos de lecho fluidizado. - - - - -

10.

Es preferente, además, utilizar para por lo menos una capa del recubrimiento de los aditivos ignífugos un material polímero que reaccione bajo condiciones pirolíticas de modo endotérmico con el substrato o con el aglutinante. Para ello son adecuadas por ejemplo resinas de condensación de fenoles con compuestos de nitrógeno, por ejemplo polialquiloureas, como con p-cresol con dimetilurea, o también productos de alfa-ureidoalquilación de fenoles. - - -

15.

20.

Como aditivos ignífugos son adecuados para el procedimiento según la invención la mayoría de las substancias

- conocidas para este fin, como compuestos fosfóricos, polioles, aminas y/o amidas. Adicionalmente pueden utilizarse, además, sustancias minerales ligantes de agua, como los minerales conocidos como "filtros moleculares" (zeolitas),
5. $Al(OH)_3$, hemihidrato. Sustancias particularmente adecuadas para el procedimiento según la invención son los compuestos fosfóricos ignífugos, tri-p-cresilfosfato, éster fenílico del ácido clorurofosfórico, dihidrogenfosfato amónico, trisodiofosfato-hidrato, disodiofenilfosfato y/o
10. colemin-fenolftaleinfosfato. - - - - -

Los concentrados de grano fino fabricados según la invención pueden utilizarse como aditivos ignífugos espumantes en cuerpos moldeados de materias termoplásticas o duroplásticas o en masas de recubrimiento, con inclusión de

15. pinturas de dispersión acuosas. - - - - -

Los polvos sirven por ejemplo para introducirlos en masas de resina epoxi, las cuales se utilizan para la ulterior elaboración de placas o estructuras sandwich protegidas contra incendios o también tubos, particularmente

20. en la petroquímica, por ejemplo para refinerías. Estas mezclas también pueden aplicarse como gelcoats, por ejemplo sobre otros soportes de resina o sobre otros soportes como madera, tableros de virutas o cartones. Conjuntamente con los polvos según la invención que se han descrito, pueden

utilizarse sin más otras substancias adicionales ignífugas o formadoras de capas aislantes, reduciéndose considerablemente mediante el objeto de la invención la influencia recíproca en comparación con la situación anterior. - - - - -

5. Los polvos de concentrado fabricados según la invención también pueden utilizarse en dispersión acuosa. Esto comprende también dispersiones de resina fenólica que sirven para reforzar fibras de vidrio y que pueden producir un considerable aislamiento térmico en el caso de incendio. A ello hay que añadir que ya no es necesario limitar la cantidad de aplicación de estas dispersiones por m³ a un mínimo, sino que la cantidad depende de las necesidades técnicas. Mediante la variación en la composición del núcleo del polvo y la capa exterior que lo envuelve, el
10. polvo puede adaptarse de manera excelente al fin de aplicación correspondiente y adicionalmente a la substancia de base, lo cual no era posible según el estado de la técnica.

- Para facilitar la comprensión de las precedentes ideas, se describen seguidamente unos ejemplos de realización de la invención, los cuales, dado su carácter meramente ilustrativo, deberán ser considerados como desprovistos de todo alcance limitativo respecto de la protección legal que se solicita. - - - - -
- 20.

EJEMPLO I

Las siguientes substancias se someten durante 12 horas a un proceso de molienda. - - - - -

- 100 gr. de dihidrogenfosfato amónico
- 5. 50 gr. de pentaeritrita
- 30 gr. de resina de melamina y formaldehído (endurecida en forma de polvo)
- 5 gr. de éster fenílico de ácido clorurofosfórico

- Después de la molienda los productos se introducen
- 10. en una solución al 50% en peso de caucho clorado en benceno y se secan bajo vacío. Los componentes secados se muelen nuevamente en un molino de bolas para formar un polvo con una porción de partículas de un tamaño máximo de 50 micras. El máximo de la curva de distribución se encontraba en 10
 - 15. micras. - - - - -

- El polvo se mezcló con una cantidad del 30% en peso con un condensado de p-cresol-dimetilurea, se secó a 150°C aproximadamente, se volvió a moler nuevamente, se volvió a mezclar con el condensado, se secó y se molió y a continuación se mezcló con una laca de resina alquídica. Una capa de pintura sobre madera con esta pintura de dispersión dió como resultado en el ensayo de inflamación según DIN 4102 la clase F50 de protección ignífuga. En comparación con ello,
- 20.

la misma laca que contenía la misma cantidad de los mismos aditivos ignífugos no recubiertos según la invención solamente alcanzó la clase F30 de protección ignífuga. - - - -

EJEMPLO II

5. Las siguientes sustancias se molieron durante 24 horas en un molino de bolas:

150 gr. de fosfato monoamónico

50 gr. de pentaeritrita

40 gr. de dietilentetramina

10. 20 gr. de una parafina clorada

10 gr. de zeolita

15. La masa fue introducida a continuación en una mezcla de resina epoxi y endurecedor de aminoamidas con una viscosidad de 500 cP y se endureció la misma. Se utilizaron 150 gr. de resina epoxi y se empleó la cantidad de endurecedor ajustada al número epoxi y al equivalente de aminas. La resina epoxi era un aducto de epiclorhidrina y bisfenol A. - - - - -

20. Después del endurecimiento se sometió la mezcla a un nuevo proceso de molienda fina y se molió hasta un tamaño medio de grano de 5 micras. - - - - -

A continuación, el material se pulverizó a contra-

corriente con una solución de una mezcla de resina epoxi y anhídrido en la proporción de 1 : 1, y durante la caída a través de la torre de pulverización se endureció a una temperatura de 130°C. Entonces se produjo una segunda capa exterior alrededor del polvo de concentrado seco, y después del endurecimiento solamente fue necesario un ligero trabajo de molienda para separar las partículas que eventualmente estaban pegadas entre sí. - - - - -

5. A continuación, el polvo se aventó para obtener una finura uniforme. - - - - -

10. El polvo fue empleado en una cantidad del 35% en peso con una mezcla de la misma clase de resina epoxi y endurecedor para la fabricación de tubos reforzados con fibra de vidrio. Los tubos presentaron una protección ignífuga de la clase F60 según DIN 4102. - - - - -

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

20. 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 fabricación de un concentrado de grano fino de aditivos ignífugos espumantes sólidos para materias plásticas, lacas y pinturas, masas de recubrimiento y substratos similares, caracterizado porque los aditivos se desmenuzan a un tamaño de grano inferior a 5 micras, se recubren con un material polímero que es compatible o idéntico con la masa de recubrimiento, se seca, en su caso, la mezcla recubierta después de extenderla para formar una hoja homogeneizada a una temperatura inferior a 10. los 200°C, se desmenuza nuevamente a un tamaño de grano inferior a 50 micras y se repite, en su caso, el recubrimiento, el desmenuzado y el secado otra vez o una pluralidad de veces con el mismo o con diferente material polímero. - - - -

15. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de los aditivos se elige de tal manera que en el concentrado terminado se encuentra del 30 al 90% en peso de estos aditivos. - - - - -

20. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como material polímero se utiliza por lo menos en la última capa exterior, un material que desdobla nitrógeno y/o agua bajo condiciones pirolíticas. - - -

4.- Procedimiento, según la reivindicación 3, ca-

racterizado porque como material polímero se emplea por lo menos en la última capa exterior una resina epoxi endurecida mediante aminas y/o amidas, una resina de melamina o un poliéster no saturado con contenido de grupos hidróxilos. - -

5. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 1 a 4, caracterizado porque el mezclado de los aditivos con el material polímero se efectúa mediante pulverización de contracorriente. - - - - -

10. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 1 a 5, caracterizado porque se emplea un material polímero para por lo menos uno de los recubrimientos de los aditivos, el cual reacciona de modo endotérmico con el sustrato bajo condiciones pirolíticas. - - - - -

15. 7.- Procedimiento, según la reivindicación 1 a 6, caracterizado porque se utilizan como aditivos ignífugos compuestos fosfóricos, polioles, aminas y/o amidas y adicionalmente sustancias minerales ligantes de agua. - - - - -

20. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se utilizan como compuestos fosfóricos ignífugos tri-p-cresilfosfato, éster fenílico del ácido clorurofosfórico, amoníodihidrogenfosfato, trisodiofosfato-hidrato, disodiofenilfosfato y/o colemin-fenolftaleinfosfato. - - - - -

9.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por la utilización de concentrados de grano fino de aditivos ignífugos espumantes como medios de protección contra incendios en cuerpos moldeados de materia termoplástica o duroplástica o en masas de recubrimiento, con inclusión de pinturas de dispersión acuosas. - - - - -

10.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN CONCENTRADO DE GRANO FINO DE ADITIVOS IGNIFUGOS ESPUMANTES SOLIDOS PARA MATERIAS PLASTICAS, LACAS Y PINTURAS, MASAS DE RECUBRIMIENTO Y SUBSTRATOS SIMILARES". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de catorce hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID - 4 JUN. 1977

P.A. M. CURELL SUÑOL

