



19 ES	11 N 459516	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION - 6 JUN. 1977	

PATENTE DE INVENCION

24 FEB. 1978
CONCEDIDA

50 PRIORIDADES:		
51 NUMERO --	52 FECHA --	53 PAIS --
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09K	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA --
54 TITULO DE LA INVENCION "Procedimiento para la obtención de un material ignifugo de resina epoxi"		
71 SOLICITANTE (S) D. CARLOS FRADERA PELLICER		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Balmes 454, BARCELONA		
72 INVENTOR (ES) D. Ludwig Wesch y D. Carlos Fradera Pellicer		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE M. Curell Suñol		

R-2009-52

BAD ORIGINAL

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

por VEINTE años

solicitada en España a favor de D. CARLOS FRAMERA PELLICER,
de nacionalidad española, domiciliado en calle Balma nº 454,
5. BARCELONA, por "Procedimiento para la obtención de un mate-
rial ignífugo de resina epoxi". - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a un procedimiento para la
obtención de un material ignífugo de resina epoxi, especial-
mente para la utilización del material de resina epoxi como
10. masa de recubrimiento y revestimiento, por ejemplo como pin-
tura ignífuga o en laminados resistentes al fuego. - - - -

Es conocido el procedimiento de fabricar materia-
les de resina epoxi para aislamiento térmico y con ello tam-
bién inhibitorios de la inflamación porque una resina epoxi
15. se carboniza bajo la acción del calor si se mezcla como aglu-
tinante con unos materiales inertes a temperatura ambiente
que entran escalonadamente en reacciones químicas bajo la
acción del calor, a temperaturas cada vez más elevadas para

cada etapa de reacción. En estas reacciones se liberan frecuentemente sustancias que se transforman en la reacción subsiguiente. Por ejemplo, un material de relleno de tetraborato sódico y fosfato amónico monobásico en una mezcla de resina epoxi-polisulfuro endurecida con aminas como aglomerante, puede desprender amoníaco al calentarse la masa, debido a lo cual la resina que se va carbonizando obtiene una estructura porosa a modo de espuma. El trióxido bórico formado, en una reacción subsiguiente sobre los residuos porosos carbonizados forma una capa reflectora o absorbente del calor. Otro producto de la reacción es el agua que produce, debido a su calor de evaporación y, además, por formación endotérmica de hidratos, una inhibición adicional de la inflamación. - - - - -

5. Se ha observado que estas sustancias de relleno en materiales de resina epoxi de clase conocida poseen unas temperaturas de descomposición que se encuentran situadas demasiado cerca entre sí para poder satisfacer las elevadas exigencias de una protección eficaz contra incendios. La invención evita este inconveniente. - - - - -

10. El material ignífugo de resina epoxi obtenido según la invención, que comprende aditivos que reaccionan de modo endotérmico a temperaturas elevadas y/o sustancias de relleno con una resina epoxi endurecida con aminas como aglutinante, se caracteriza porque además del endurecedor uti-

25.

lizado contiene del 30 al 70% en peso, en relación con el peso de la resina epoxi y del endurecedor, de por lo menos dos sustancias que contengan más del 20% en moles de nitrógeno y/o de fósforo y presentan una temperatura de descomposición de 100 a 400°C. - - - - -

5.

Las sustancias utilizables y preferentes que contienen nitrógeno son poliaminas cíclicas y alifáticas con pesos moleculares entre 100 y 400, como compuestos de melamina, compuestos de guanidina y compuestos de urea, así como polimetileno-poliaminas y polietileno-poliaminas, y poliaminas aromáticas y alicíclico-aromáticas, por ejemplo N-fenil-N-ciclohexil-p-fenilendiamina. Son particularmente preferentes aquellas sustancias que contienen tanto átomos de nitrógeno como de fósforo, como por ejemplo melaminofosfato, guanidinfosfato y guanilureosfosfato. Aparte de ello pueden utilizarse también otras sales de estas bases de nitrógeno, como melaminborato, guanidincarbonato y similares. Las temperaturas de descomposición de las sustancias utilizadas en el material de resina epoxi deben estar separadas entre sí como mínimo en 50°C, preferentemente 100°C. - - - - -

10.

15.

20.

Además de compuestos de aminas también son adecuados otros formadores de nitrógeno, con la condición de que las temperaturas de desintegración se encuentren dentro del margen indicado, como son los compuestos amónicos cuaternarios.

rios o compuestos de hidracina, por ejemplo la benzosulfonhidracida. - - - - -

Adicionalmente, los materiales de resina epoxi según la invención pueden contener compuestos que desprendan cloro o bromo a temperaturas desde 100 a 600°C, que como tal son conocidos como sustancias ignífugas, por ejemplo el pentaclorotiofenol y sus sales metálicas o también compuestos fosfóricos con contenido de cloro o bromo, como el tris(dicloroetil)fosfato o tris(2,3-dibromopropil)fosfato. - - -

5. Preferentemente, estos compuestos de cloro o bromo deben adicionarse en las cantidades corrientes para la protección ignífuga, siendo importante esta cantidad particularmente del 10 al 30% en peso en relación con la resina epoxi.

10. Se ha descubierto, además, que las sustancias inorgánicas, particularmente minerales, que tienen un intenso efecto ligante de agua pueden utilizarse ventajosamente de manera adicional en la obtención de los materiales de resina epoxi según la invención, debido a que poseen la propiedad de volver a desprender lentamente entre 600 y hasta 1000°C el agua que han retenido a temperaturas bajas. Debido a ello se produce una espumación incrementada de la estructura de carbono formado por la combustión, y se produce, por el calor de evaporación, una protección ignífuga adicional. Estas sustancias son particularmente los silicatos de aluminio (zeolitas) conocidos como filtros moleculares, pero

15.

20.

25.

también la anhidrita u otros sulfatos cálcicos (hemihidrato) con bajo contenido de agua de cristalización, e hidróxido de aluminio. - - - - -

Para aumentar la estabilidad de la estructura porosa de carbono que permanece como residuo después de la inflamación o la separación del material ignífugo de resina epoxi según la invención, pueden adicionarse a la mezcla de resina epoxi, endurecedor y sustancias de relleno, así como de aditivos ignífugos o espumantes y retenedores de agua, también fibras de vidrio, preferentemente en un estado finamente molido de menos 1 micra de longitud y de 7 a 13 micras de espesor, o también con una longitud de 0,5 a 7 mm (vidrio E). Las mismas actúan también en el sentido de un retardo de la desintegración de las sustancias con contenido de nitrógeno y fósforo y mejoran con ello la inhibición de la inflamación o la resistencia al fuego. - - - - -

Según un modo de ejecución especial de la invención se aplica el material ignífugo epoxi una capa de protección a base de un uretano provista en su caso de aditivos ignífugos de por sí conocidos. Según se ha observado, esta capa de protección cede bajo la acción del calor al aumento del volumen del material hasta una determinada extensión que depende del comportamiento elástico del poliuretano elegido. Por regla general, esta capa de protección no se rompe hasta que se alcanzan temperaturas de más de 200 a 300°C. - - - -

- Además, mediante la capa de protección se controla la formación de espuma del material epoxi bajo la acción de un calor mayor. Se forma una película y el fondo no se abre. También es posible, además, mediante la capa de protección una pigmentación y una disminución del desprendimiento del calcinado superficial de aditivos del material epoxi. La capa de protección puede contener, en su caso, aditivos ignífugos corrientes, como organofosfatos de cloro y bromo, en su caso conjuntamente con $Al(OH)_3$. - - - - -
- 5.
10. Como resina epoxi que forma el aglutinante para el material según la invención puede servir una resina corriente provista de más de un grupo epoxi capaz de reaccionar, como la que se obtiene por ejemplo mediante la transformación de una epihalogenhidrina con un fenol polifuncional, por ejemplo bisfenol A. - - - - -
- 15.
20. Como endurecedores sirven de manera primaria las poliaminas o poliaminocidas de por sí conocidas, preferentemente con temperaturas de endurecimiento superiores a los 80°C. Mediante la utilización de endurecedores de aminas - de los que también forman parte bases cicloalifáticas o heterocíclicas de aminas - se garantiza el efecto ya que con la acción del fuego se forma una determinada cantidad de nitrógeno, lo cual actúa contra la combustión. Aparte de ello pueden utilizarse conjuntamente también los endurecedores corrientes de anhídrido del ácido policarboxílico.
- 25.

Para la formación de una capa porosa de carbono en la descomposición pirolítica del material epoxi se emplean preferentemente los de por sí conocidos monofosfatos o polifosfatos amónicos, así como, en su caso, polioles, por ejemplo pentaeritrita y productos de refuerzo para la formación de gas, como melamina o diciandiamida. En general, el material poliepoxi deberá poseer en lo posible muchos grupos capaces de reaccionar, o formarlos por la acción del calor, con el fin de que sean posibles reacciones endotérmicas consecutivas con los aditivos o con los productos de descomposición de los mismos. - - - - -

El material ignífugo de resina epoxi obtenido según la invención se utiliza directamente como masa de recubrimiento o en laminados, o se aplica también sobre una imprimación de adherencia que está ajustada en cuanto al sustrato a proteger, como madera o hierro, y representa generalmente igualmente una resina epoxi. Cuando se utiliza una capa cubriente de poliuretano puede aplicarse por lo tanto un recubrimiento de una a tres capas según la técnica de pintar corriente por el método de inmersión, a brocha o a pistola. Por lo general se aplican aproximadamente 50 a 150 gr./m² de imprimación de adherencia, 1000 hasta 3000 gr./m² de material de resina epoxi y una capa de protección de poliuretano de 0,05 a 0,1 mm de espesor para obtener valores de protección contra incendios correspondientes a las

clases F60 - F90 según DIN 4102. Esto corresponde a un espesor de capa del material de resina epoxi de 0,1 a 2 mm aproximadamente, aplicándose capas más gruesas por el procedimiento a pistola. - - - - -

5. En la fabricación del material ignífugo epoxi según la invención, los aditivos se adicionan total o parcialmente en el componente de resina, o en el endurecedor o mezcla de endurecedores, o en ambos, antes de mezclar los dos componentes. En su caso, pueden aplicarse además adicionalmente diluyentes reactivos como butilglicidiléter u otros disolventes de epoxi con el fin de ajustar la viscosidad. La viscosidad del diluyente reactivo no deberá sobrepasar 500 cP. - - - - -
- 10.

15. Preferentemente se mezclan los aditivos ignífugos individualmente entre sí y finalmente se muelen de modo muy fino, pudiendo impartir la cantidad de los aditivos un total del 30 al 70% en peso en relación con la mezcla de resina epoxi y endurecedor. El mezclado de los aditivos con la resina epoxi y/o mezcla de endurecedores se efectúa de modo
20. de por sí conocido mediante máquinas de cilindros, tales como las conocidas en la fabricación de lacas y pinturas. En su caso puede adicionarse también a la resina epoxi una resina neutra, por ejemplo resina de hidrocarburo. - - - - -

El campo de aplicación del nuevo material de resina

epoxi se encuentra en el sector de la protección ignífuga de la madera, de vigas de hierro, particularmente en las grandes naves industriales, en hangares para aviones, y además en la petroquímica para la protección ignífuga de depósitos y tuberías, y en buques petroleros y demás embarcaciones. La especial adherencia de las resinas epoxi sobre un fondo de materia plástica posibilita también la protección ignífuga en todas las demás materias plásticas fácilmente inflamables, ya sea directamente o mediante una imprimación de adherencia. - - - - -

5.

10.

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. - - - - -

15.

EJEMPLO I

Se emplea una mezcla de una resina epoxi fabricada con epiclorohidrina y bisfenol A (Gromalit K300, empresa Gross & Perthun, Mannheim, República Federal de Alemania) y un endurecedor de poliaminas (Gromalit H300) en la proporción de 4 : 1 como imprimación de adherencia para recubrir (100 gr./m²) un sustrato a proteger. - - - - -

20.

Sobre la misma se aplica después del endurecimiento-

to un material de resina epoxi con la composición siguientes:

<u>A. Resina</u>		<u>partes en peso</u>
9.	Resina epoxi de epicalorohidrina y bisfenol A (0164/SV - Rütgerswerke Duisburg)	34
	Mezcla de las siguientes substancias de relleno o aditivos:	
	Pentaeritrita fina	13,82
	Polifosfato amónico	24,72
10.	Resina de benzocguanamina	4,44
	Resina de melamina	5,35
	Tris(dicloroetil)fosfato (Phosgard G 22 R de la empresa Monsanto USA)	8,58
15.	Fibras de amianto	0,52
	Níca	4,74
	Nojo de óxido de hierro	3,83
<u>B. Mezcla de endurecedores</u>		<u>partes en peso</u>
	Amina cicloalifática	42,24
20.	Poliamida (endurecedor LG de Rütgerswerke Duisburg)	25,34
	Tridimetilaminofenol	12
	Mezcla de los siguientes materiales de relleno:	
25.	Fibras de vidrio de menos de 1 micra ("milled fibres")	10,42
	Hidróxido de aluminio	10,0

Se mezclan 4 partes en peso de A con una parte en peso de B. Después del endurecimiento, se aplica a esta capa una capa de cubrición de un poliuretano fabricado como sigue: A) 3 partes en peso de una mezcla de 29,83 partes en peso de poliéster de ácido adípico, ácido ftálico y glicerina (Demophen 800 de la empresa Bayer AG) y butilacetato en la proporción de 2 : 1 y una mezcla de sustancias de relleno y aditivos de:

		<u>partes en peso</u>
10.	Dióxido de titanio	34,25
	Talco	8,33
	Espato pesado	8,33
	Tris(dicloroetil)fosfato (Phosgard C 22 R)	12,58
15.	Etilglicolacetato	7,68

y B) 1 parte en peso de una mezcla de 61 partes en peso de triisocianato de glicerina y toluenediisocianato (Demodur N de la empresa Bayer AG), así como una mezcla de disolventes de 19,5 partes en peso de metilglicolacetato y 19,5 partes en peso de xilol. - - - - -

Espesor de la aplicación 40 á 60 micras. - - - - -

Se observó que con una cantidad de aplicación de material de resina epoxi de 1350 gr/m² se obtiene una resistencia ignífuga media y con 2700 gr./m² una resistencia

ignifuga máxima. - - - - -

EjemPlo II

A una resina epoxi de epiclorohidrina y bisfenol A con una mezcla de endurecedores de 80 partes en peso de una poliamina, 10 partes en peso de una poliacinamida y 10 partes en peso de anhídrido del ácido c-ftálico en una proporción de peso de 4 : 1 se adicionaron los siguientes aditivos que habían sido fabricados mediante molado a máquina y subsiguiente molienda de los componentes: - - - - -

- | | | | |
|-----|----|------------------------|--------------------------------|
| 10. | a) | 42,0 partes en peso de | polifosfato amónico |
| | | 25,0 " " " | pentacritrita |
| | | 10,0 " " " | diciandiamida |
| | | 5,0 " " " | fosfato de melamina |
| | | 10,0 " " " | guanilurea |
| 15. | | 5,0 " " " | pasta de seolita al 50% |
| | | 10,0 " " " | tris(2,3-dibromopropil)fosfato |
| | b) | 30,0 partes en peso de | polifosfato amónico |
| | | 15,5 " " " | pentacritrita |
| | | 10,5 " " " | fosfato de melamina |
| 20. | | 20,0 " " " | guanilurea fosfato |
| | | 10,0 " " " | guanidinafosfato secundario |
| | | 7,5 " " " | diciandiamida |

	e)	30,0	partes en peso de	polifosfato amónico
		35,5	" " " "	pentaeritrita
		10,5	" " " "	borato de melamina
		10,0	" " " "	melamina
5.		15,0	" " " "	guanilurea
		5,0	" " " "	éster del ácido cloroalquilofo- fórico (Phogard 2 XC 20)
		10,0	" " " "	fibras de vidrio molidas
10.		5,0	" " " "	fibras de vidrio con una longi- tud de 0,5 - 7 mm.
		5,0	" " " "	pasta de zeolita al 50%
		10,0	" " " "	guanidinofosfato secundario

15. Se mezclaron el 30, el 50 y el 70% en peso respec-
tivamente de las mezclas a), b) y c) en la mezcla de resina
epoxi y endurecedoras. - - - - -

20. En ensayos de ignición efectuados con madera con
espesores de capa del material de resina epoxi obtenido de
1 mm aproximadamente se alcanzaron valores de protección de
la clase de protección ignífuga F60 según DIN 4102 en cada
uno de los casos. - - - - -

EJEMPLO III

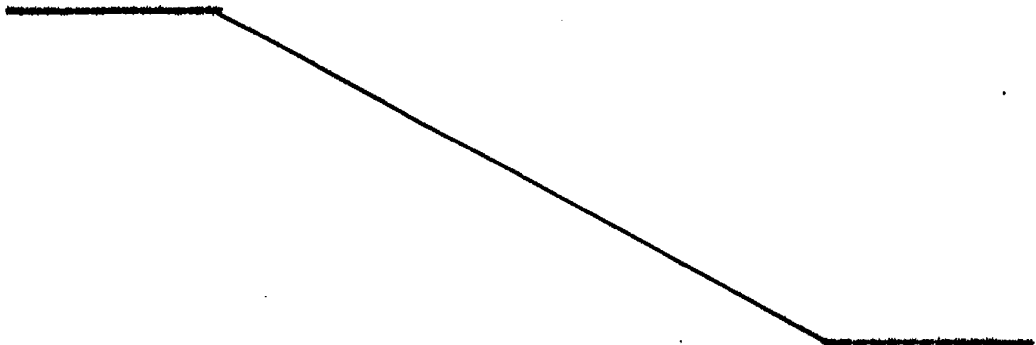
25. Una mezcla de resina epoxi y endurecedores según
el ejemplo II se mezcló con una mezcla de los siguientes adi-
tivos (50% en peso): - - - - -

42	partes en peso de	polifosfato amónico
25	" " " "	pentacritrita
10	" " " "	melamina
5	" " " "	cloroalquilo fosfato (Phosgard 2 XC 20 de la empresa Monsanto)
5	" " " "	benzoesulfonhidruído en cloroparafina
5	" " " "	sal de cinc de pentaclorotiofenol
1	" " " "	zeolita

10. En los recubrimientos de madera con un espesor de 1,5 mm se alcanzó la clase F90 de protección ignífuga según NBR 4102. - - - - -

15. Describas 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 su esencialidad.

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



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de un material ignífugo de resina epoxi, comprendiendo aditivos que reaccionan de modo endotérmico a temperaturas elevadas y/o sustancias de relleno con una resina epoxi endurecida con aminas como aglutinante, caracterizado porque además del endurecedor utilizado se hacen presentes del 30 al 70% en peso, en relación con el peso de la resina epoxi y del endurecedor, de por lo menos dos sustancias, las cuales contienen más del 20% en moles de nitrógeno y/o fósforo y presentan una temperatura de descomposición de 100 a 400°C. - - - - -

5.

10.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como sustancias con contenido de nitrógeno contiene poliaminas cíclicas, alifáticas, aromáticas con pesos moleculares entre 100 y 400. - - - - -

15.

3.- Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se utilizan sustancias que contienen tanto átomos de nitrógeno como de fósforo. - - - - -

4.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utilizan compuestos del grupo que comprende fosfato de melamina, fosfato de guanidina, guanilurea-fosfato, N-fenil-N-ciclohexil-p-fenilendiamina, borato de melamina, carbonato de guanidina y benzoculfonhidracida. - - - - -

20.



5.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utilizan adicionalmente compuestos que desprenden cloro o bromo a temperaturas de 100 a 600°C. - - - - -

5.

6.- Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque se utiliza pentaclorotiofenol o una sal metálica del mismo, tris(dicloroetil)fosfato o tris(2,3-dibromopropil)fosfato. - - - - -

10.

7.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utilizan adicionalmente sustancias inorgánicas que poseen una fuerte acción ligante de agua. - - - - -

15.

8.- Procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado porque se utiliza adicionalmente un compuesto del grupo formado por silicato de aluminio (zeolita), sulfato cálcico anhidro o pobre en agua de cristalización (anhidrita, hemihidrato) o hidróxido de aluminio. - - - - -

20.

9.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se utilizan adicionalmente fibras de vidrio en estado finamente molido y/o con una longitud de 0,5 a 7 μ m. - - - - -

10.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se prevé la deposición de

una capa de protección a base de un poliuretano. - - - - -

5. 11.- Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se utilizan aditivos de por sí conocidos para la formación de una estructura porosa de carbono a modo de espuma durante la combustión, con inclusión de sustancias que refuerzan la formación de gas. - - -

10. 12.- Procedimiento, según la reivindicación 11, caracterizado porque se utilizan como aditivos de por sí conocidos polioles, como pentaeritrita, y melamina o diisocianida. - - - - -

15. 13.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque una mezcla de por lo menos dos sustancias que contienen más del 20% en moles de nitrógeno y/o fósforo y presentan una temperatura de desintegración de 100 a 400°C, así como, en su caso, otros compuestos que desprenden cloro o bromo a temperaturas de 100 a 600°C y/o sustancias inorgánicas fuertemente ligantes de agua y/o fibras de vidrio en estado finamente molido o con una longitud de 0,5 a 7 µm se muele y se mezcla por separado o conjuntamente con
20. el componente de resina o el componente de endurecedores de un sistema de resina epoxi y endurecedores de amina, y se mezclan a continuación entre sí las mezclas o los componentes del sistema de resina epoxi y endurecedores de amina y se endurece el mismo. - - - - -

14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque las masclas o componentes se aplican sobre un sustrato al que se ha aplicado previamente una imprimación de una mezcla de resina epoxi y endurecedores. - - - -

5.

15.- Procedimiento, según la reivindicación 13 ó 14, caracterizado porque después del endurecimiento se aplica una capa de protección a base de un poliuretano. - - - - -

10.

16.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el producto obtenido se constituye en masa de recubrimiento y revestimiento. - - - - -

17.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MATERIAL IGNIFUGO DE RESINA EPOXI". - - - - -

15.

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

MADRID - 6 JUN. 1977

P. A. M. CURELL SUÑOL

Alvencur

neo