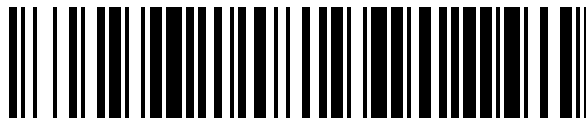


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **1 204 511**

21 Número de solicitud: 201731608

51 Int. Cl.:

**A62D 5/00** (2006.01)

**A62B 17/00** (2006.01)

**A41D 31/00** (2006.01)

12

SOLICITUD DE MODELO DE UTILIDAD

U

22 Fecha de presentación:

**28.12.2017**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**05.02.2018**

71 Solicitantes:

**ASOCIACION DE INVESTIGACION DE LA  
INDUSTRIA TEXTIL (AITEX) (100.0%)**

**Plaza Emilio Sala, 1  
03801 Alcoy (Alicante) ES**

72 Inventor/es:

**FAGES SANTANA, Eduardo;  
SANZ BUADES, Victoria;  
BAEZA GARCÍA, Ramón;  
MARÍN CATALÁ, María y  
CAMBRA SÁNCHEZ, Vicente**

74 Agente/Representante:

**TOLEDO ALARCÓN, Eva**

54 Título: **Composite de propiedades mejoradas en el comportamiento frente al fuego**

ES 1 204 511 U

**COMPOSITE DE PROPIEDADES MEJORADAS EN EL COMPORTAMIENTO FRENTE AL FUEGO**

**DESCRIPCIÓN**

5

**OBJETO DE LA INVENCION**

10 La presente invención se refiere a un composite resistente al fuego compuesto por una matriz termoestable y un tejido natural de refuerzo, donde dicho material compuesto presenta propiedades de resistencia al fuego mejoradas mediante el uso de aditivos sostenibles, tanto aditivos libres de compuestos halogenados y de derivados de antimonio, como aditivos retardantes derivados de especies vegetales.

15 El composite desarrollado se caracteriza por su carácter renovable, con lo que eso supone en cuanto a emisión de gases de efecto invernadero, siendo respetuoso con el medioambiente. El objeto de este desarrollo es ofrecer un composite con propiedades específicas de comportamiento mejorado frente al fuego, siendo medioambientalmente sostenible al emplear aditivos libres de halógenos y de antimonio.

20

Así, el objeto de la invención presenta un carácter ecológico y respetuoso con el medio ambiente

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

25

Se entiende por material compuesto aquel formado por dos o más componentes, de forma que las propiedades del material final sean superiores que las de los componentes por separado. Las características que definen un material compuesto son:

30

- El material compuesto, debe ser expresamente fabricado por la mano del hombre. De este modo queda fuera de la definición una larga lista de materiales compuestos naturales, tales como los que componen nuestros huesos, las masas arbóreas, etc.

- Deben presentar discontinuidad estructural, componentes distinguibles de forma visual y separables física o químicamente.

35

- Deben de ser materiales novedosos y la mezcla mejora alguna de las características.

Por tanto, un compuesto estructural es un sistema material consistente en dos o más fases en una escala macroscópica, cuyo comportamiento mecánico y propiedades están diseñados para ser superiores a aquellos materiales que lo constituyen cuando actúan independientemente. Una de las fases es usualmente discontinua, conocida habitualmente como fibra la cual es un material rígido mientras que la fase continua es llamada matriz.

Las propiedades de un material compuesto dependen de las propiedades de los elementos, la geometría, y distribución de las fases. Uno de los parámetros más importantes es la fracción en volumen o en peso de fibras en el material compuesto. La distribución del refuerzo determina la homogeneidad o uniformidad del sistema del material. La geometría y orientación del refuerzo afecta la anisotropía del sistema.

Las fases del sistema compuesto tienen diferentes funciones que dependen del tipo y aplicación del material compuesto. En el caso de un material compuesto de bajo o medio comportamiento, el refuerzo es usualmente en la forma de fibras cortas o partículas, proporcionando alguna rigidez, pero sólo frente a esfuerzos locales del material. La matriz, en cierta forma, es el principal elemento que soporta cargas gobernando las propiedades mecánicas del material. En el caso de compuestos estructurales de alto comportamiento, son usualmente reforzados con fibra continua, la cual es la columna vertebral del material que determina la rigidez y refuerzo en la dirección de la fibra y los esfuerzos locales se transfieren de una fibra a otra. La interfase a pesar de su corto tamaño, puede jugar un importante rol en controlar el mecanismo de fractura, la fuerza para fracturar y en conjunto el comportamiento esfuerzo – deformación del material.

En este sentido, son conocidos composites de alta resistencia frente al fuego basados en el empleo de matrices que presentan buenas propiedades frente al fuego. Para ello son aditivadas con compuestos comerciales de los denominados resistentes al fuego que, generalmente, incluyen compuestos halogenados, los cuales son sobradamente conocidos por ser muy persistentes y peligrosos para el medioambiente.

Si bien es cierto, que el estado de la técnica también comprende composites con cierto carácter sostenible que presentan propiedades de resistencia frente al fuego, es decir, son composites que se caracterizan por emplear resinas termoestables aditivadas con compuestos libres de halógenos, pero que no son de origen biológico o renovable.

En este sentido, el documento de patente núm. ES2537546T3 divulga un material textil composite resistente al fuego integrado por, al menos, una capa textil y, al menos, una capa impermeable unidas mediante un adhesivo por laminación. La capa textil está integrada por  
5 fibras de celulosa de origen renovable, siendo el 50% de las fibras de carácter retardante del fuego al incorporar un inhibidor de llama conocido. Ambas capas incorporan en masa agentes retardantes del fuego libres de halógenos. Sin embargo, el documento no divulga que los agentes retardantes sean de origen biológico y/o renovable.

10 Es por ello, que el solicitante del presente modelo de utilidad detecta la necesidad de ofrecer un composite que resuelva la problemática anteriormente descrita mediante una invención que contribuya al estado de la técnica con un composite funcional, en términos de resistencia al fuego mejorada, como consecuencia de la aditivación del elemento matriz con compuestos de origen biológico y/o renovable.

15

### **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

El composite de propiedades mejoradas en el comportamiento frente al fuego que se  
20 preconiza resuelve de forma plenamente satisfactoria la problemática anteriormente expuesta, en base a un material compuesto integrado por una matriz de resina termoestable y un refuerzo tipo textil que, presentando propiedades de resistencia al fuego, es respetuoso con el medioambiente.

25 Más concretamente, el composite está formado por una matriz de resina termoestable (de origen petroquímico o parcialmente renovable) funcionalizada con un aditivo resistente al fuego de origen biológico renovable, mientras que el tejido de refuerzo es de origen natural, habiendo sido tratado con un aditivo resistente al fuego libre de halógenos y de antimonio. De esta forma, tanto la matriz como el tejido de refuerzo de la presente invención presentan  
30 propiedades de resistencia al fuego mejoradas.

El desarrollo de los composites considerados en la presente invención requiere el empleo de resinas termoestables. Dicha resina termoestable, que hace las veces de elemento matriz en el material compuesto, puede ser de cualquiera de los siguientes tipos: de políester  
35 insaturado, de vinil-éster, epoxi, acrílica, de poliuretano y/o fenólicas. Nótese que dichas resinas pueden ser de origen petroquímico en su totalidad o bien, ser un compuesto químico

donde un porcentaje de la mezcla provenga de precursores vegetales, caso de las resinas epoxi y de poliéster alifático parcialmente renovables.

5 Con el fin de ofrecer un comportamiento medioambientalmente responsable del composite de la invención, el aditivo resistente al fuego de origen renovable incorporado a la resina termoestable (elemento matriz) es seleccionado entre los siguientes:

- Sal de fitato,
- Extracto de espinaca,
- Lignina,
- 10 - Extracto de cola de caballo,
- Extracto de alfalfa,
- Extracto de *fucus algae* y/o
- Extracto de corteza de sauce o sauce blanco.

15 Concretamente, para el uso de la sal de fitato, se emplea un fitato de aluminio por ser un material sostenible. En este sentido, los componentes metálicos de esta mezcla se asocian con los componentes de fósforo, asegurando una mayor estabilidad de la capa superficial carbonizada generada durante la combustión, hecho que retrasa el avance de la llama.

20 Además, el extracto de espinaca, lignina, extracto de cola de caballo, extracto de alfalfa, extracto de *fucus algae* y extracto de corteza de sauce o sauce blanco son productos ecológicos de elevada disponibilidad. Generalmente, presentan sales minerales como son el sodio, magnesio, silicato, hierro, nitrógeno proteico y otros componentes metálicos que ofrecen un efecto retardador de llama.

25 Por otro lado, el tejido de refuerzo de origen natural del composite es lino, yute, algodón, ramio sisal, kenaf y/o cáñamo. Así, el elemento refuerzo del composite estaría formado, preferentemente, por una pluralidad de capas de tejido de cualquiera de las fibras naturales anteriormente señaladas. De esta forma, cuantas más capas de tejido de refuerzo formen el  
30 elemento de refuerzo del composite, mayor resistencia mecánica ofrecerá el producto final obtenido.

Concretamente, el uso de lino como tejido de refuerzo ofrece propiedades técnicas y es  
35 ampliamente utilizado para aplicaciones semi-estructurales y decorativas, de hecho, su comportamiento se compara con la fibra de vidrio en determinadas sollicitaciones.

Por todo lo descrito anteriormente, el composite de la invención incluye en su configuración una matriz termoestable de comportamiento mejorado frente al fuego como consecuencia de la funcionalización de la misma con aditivos de origen biológico y renovable, la cual ha sido  
5 reforzada con un conjunto de textiles de origen natural que, presentando también propiedades de resistencia al fuego aumentada, se caracteriza por su carácter ecológico.

Queda totalmente excluido el uso de compuestos halogenados y/o de derivados de antimonio como compuestos retardantes a la llama en cualquiera de los dos elementos  
10 constituyentes del composite objeto de invención: el elemento matriz y el elemento refuerzo.

### **DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

Para complementar la descripción que seguidamente se va a realizar y con objeto de ayudar  
15 a una mejor comprensión de las características del invento, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica del mismo, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, una figura en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

20 La figura 1.- Muestra un esquema representativo del procedimiento de acabado de tejidos tipo foulard empleado para la funcionalización del elemento refuerzo del composite considerado en la presente invención.

### **25 REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION**

Se detalla en primer lugar el procedimiento preferente de obtención del composite de la invención, para ello se describe la obtención del textil de refuerzo, de la matriz polimérica funcionalizada y, a continuación, del composite en sí.

30 A la vista de la figura reseñada, el tejido de refuerzo se funcionaliza mediante un proceso de acabado por impregnación, donde el aditivo se aplica sobre el tejido, y es absorbido por éste. Seguidamente se fija al tejido a través del curado de la resina o agente ligante previamente incorporado en el baño del proceso de acabado, generalmente, por activación  
35 térmica.

De esta forma, el tejido (1), desplazándose mediante rodillos o cilindros (2), se sumerge en la cubeta (3) que contiene la formulación del baño de aditivo resistente al fuego (4) para su impregnación. A continuación, el tejido impregnado es escurrido entre los cilindros exprimidores (5) mediante una presión constante, que determina el porcentaje de impregnación que absorbe el tejido, para seguidamente secarse (6) y reticular la resina o agente ligante incluida en la formulación del baño, fijándose así el aditivo retardante frente al fuego sobre la superficie del tejido de fibra natural (elemento refuerzo).

10 Procesos alternativos de acabado de tejidos son también válidos para llevar a cabo el tratamiento de funcionalización del elemento textil de refuerzo del composite objeto de invención: acabado mediante procedimientos de agotamiento y acabado mediante procesos de esprayado

15 El elemento matriz, la resina termoestable, también es objeto de funcionalización en la presente invención. En este caso, dada la alta viscosidad de las resinas termoestables habitualmente empleadas en la industria de composites, resulta sumamente complejo dispersar en las mismas un aditivo en estado sólido. Por este motivo, en la presente invención se han hecho uso de procedimientos de dispersión altamente eficientes basados  
20 en el uso de dispositivos tales como agitadores de palas, agitadores magnéticos sumergidos en baño de ultrasonidos, sistemas de calandrado de dos y de tres rodillos. La última de las opciones anteriormente indicadas ha sido la utilizada de forma preferente.

La presente invención contempla el uso de diferentes técnicas de fabricación del producto  
25 final o composite, tales como: proceso de infusión de resina con vacío, proceso de moldeo por transferencia de resina o el proceso de moldeo por transferencia de resina con vacío asistido.

Para la obtención del composite en sí se realiza, preferentemente, un proceso de infusión de  
30 resina. Se trata de un proceso que permite obtener un material compuesto por un tejido de refuerzo embebido en una matriz polimérica termoestable, generando un composite de pequeño espesor con elevadas propiedades mecánicas.

El proceso se realiza en un molde abierto sobre el cual se coloca el tejido de refuerzo  
35 obtenido y tras ser cubierto mediante una bolsa de vacío, sellada por todo su perímetro, se

5 aplica el vacío para extraer el aire del interior. Se comprueba la ausencia de fugas que pudieran permitir la entrada de aire en el interior de la bolsa y se inserta la resina que ha sido previamente catalizada. Seguidamente, el elemento de refuerzo de naturaleza textil embebido en el elemento matriz (resina termoestable) se dejan curar bajo la condición de vacío para la obtención del composite.

10 A continuación, se detallan ejemplos de la realización de la invención, aportando resultados para demostrar la mejora del comportamiento al fuego de los composites obtenidos con aditivos resistentes al fuego de origen natural al ser comparados con un composite que no está provisto de estas propiedades.

15 Los composites que se han desarrollado han sido fabricados con tejido natural de lino como elemento de refuerzo. En todos los casos, el tejido de refuerzo ha sido tratado con aditivos resistentes al fuego altamente sostenibles (libres de compuestos halogenados y de óxidos de antimonio), concretamente el aditivo de nombre comercial Cetaflam 3MW comercializado por AVOCET ®.

20 A continuación, se describen las dos matrices experimentales preparadas (“MATRIZ EXPERIMENTAL 1” y “MATRIZ EXPERIMENTAL 2”). En el desarrollo de las muestras de la “MATRIZ EXPERIMENTAL 1” y de la “MATRIZ EXPERIMENTAL 2” se ha hecho uso de dos tipos de resinas termoestables diferentes: resina epoxi parcialmente renovable y resina de poliéster insaturado, respectivamente.

25 En los trabajos de prototipado de la “MATRIZ EXPERIMENTAL 1” se ha utilizado una resina epoxi sostenible (parcialmente renovable), concretamente la resina de nombre comercial Greenpoxy 56 de Sicomin ® presente en las muestras referenciadas como 1, 2 y 3. La resina termoestable de la muestra 3 incluye adicionalmente en su composición, el aditivo resistente al fuego de origen biológico fitato de aluminio.

30

35



Tabla 1.- MATRIZ EXPERIMENTAL 1. Composites con resina epoxi ecológica.

Referencia	Descripción	Resina	Tejido de refuerzo	Número de capas
1	Composite original	Greenpoxy 56	Lino	3
2	Composite con tejido FR	Greenpoxy 56	Lino + aditivo Cetaflam 3MW	3
3	Composite con tejido FR y resina FR	Greenpoxy 56 + 10% p/p de fitato de aluminio	Lino + aditivo Cetaflam 3MW	3

5

En los trabajos de prototipado de la “MATRIZ EXPERIMENTAL 2” se ha utilizado una resina de poliéster insaturado, concretamente la resina de nombre comercial HQ 102A 60 presente en las muestras referenciadas como 4, 5 y 6. La resina termoestable de la muestra 6 incluye adicionalmente en su composición, el aditivo resistente al fuego de origen biológico extracto de espinaca.

10

Tabla 2.- MATRIZ EXPERIMENTAL 2. Composites con resina de poliéster.

Referencia	Descripción	Resina	Tejido de refuerzo	Número de capas
4	Composite original	HQ 102A 60	Lino	3
5	Composite con tejido FR	HQ 102A 60	Lino + aditivo Cetaflam 3MW	3
6	Composite con tejido FR y resina FR	HQ 102A 60 + 10% p/p de extracto de espinaca	Lino + aditivo Cetaflam 3MW	3

Los composites anteriormente referenciados se han caracterizado, en términos de comportamiento frente al fuego, mediante el ensayo de Cono Calorimétrico. En este ensayo se mide la evolución del calor mediante una técnica denominada calorimetría de agotamiento de oxígeno, según la ISO 5660-1:1993 (E). Es uno de los ensayos más utilizados debido la gran cantidad de información que aporta y a la capacidad de escalar sus resultados a escenarios reales.

20

Los resultados de caracterización frente al fuego de los 6 composites analizados son los que se describen a continuación.

5 Tabla 3.- Emisiones de calor de los composites compuestos por resina epoxi ecológica y fitato de aluminio (“MATRIZ EXPERIMENTAL 1”).

Referencia	Descripción	Emisión calor máx. (kW/m <sup>2</sup> )	Emisión calor medio 180s (kW/m <sup>2</sup> )	Emisión calor medio 300s (kW/m <sup>2</sup> )	% Reducción de emisión de calor máx. respecto referencia 1
1	Composite original	847,81	310,49	215,01	-
2	Composite con tejido FR	718,26	278,04	199,43	15,28
3	Composite con tejido FR y resina FR	575,93	266,73	184,79	32,07

Tabla 4.- Emisiones de calor de los composites compuestos por resina de poliéster y extracto de espinaca (“MARIZ EXPERIMENTAL 2”).

Referencia	Descripción	Emisión calor máx. (kW/m <sup>2</sup> )	Emisión calor medio 180s (kW/m <sup>2</sup> )	Emisión calor medio 300s (kW/m <sup>2</sup> )	% Reducción calor máx. respecto referencia 4
4	Composite original	720,64	351,38	244,87	-
5	Composite con tejido FR	464,44	216,12	232,28	35,55
6	Composite con tejido FR y resina FR	406,93	239,16	176,96	43,53

10

Tal y como se puede observar en las dos tablas anteriores, las emisiones de calor (emisión de calor máxima, emisión de calor medio a los 180 segundos y emisión de calor medio a los 300 segundos) disminuyen a medida que aumenta el contenido de producto resistente al fuego (FR de sus siglas en inglés *fire retardant*) en el composite.

15

En el caso de los composites fabricados con resina epoxi y fitato de aluminio (tabla 3) se

5 puede ver una mejora de comportamiento al fuego de hasta un 15% con respecto al composite original (referencia 1), al incorporar tejido de lino funcionalizado con Cetaflam 3 MW como tejido de refuerzo. Asimismo, si adicionalmente se emplea resina aditivada con un 30% de fitato de aluminio, se obtiene una reducción de hasta el 32% en el valor de emisión máxima de calor.

10 Por otro lado, en el caso de los composites desarrollados mediante resina de poliéster insaturado y extracto de espinaca (tabla 4), la emisión de calor disminuye de manera más brusca, llegando a alcanzar una mejoría del 35,55% respecto a la muestra original utilizando tan solo el tejido FR de lino. Utilizando, además, extracto de espinaca como aditivo FR de la resina, la emisión de calor máxima baja desde los 720,64 kW/m<sup>2</sup> hasta los 406,93 kW/m<sup>2</sup>, es decir, disminuye un 43,53 %.

15 El calor liberado por los materiales en combustión es directamente proporcional a la cantidad de oxígeno consumido en el proceso de combustión. Por tanto, conociendo el valor de este consumo de oxígeno se pueden obtener parámetros como el MARHE (de sus siglas en inglés *Maximum Average of Heat Emission*), es decir, la velocidad máxima de calor medio emitido (expresado en KW/m<sup>2</sup>). Este es uno de los parámetros más significativos de este ensayo. Cuanto menor sea el valor MARHE mejor comportamiento contra al fuego se obtiene.

Se muestran a continuación los resultados obtenidos de valor MARHE.

25 Tabla 5.- Valor MARHE de los composites compuestos por resina epoxi ecológica y fitato de aluminio ("MATRIZ EXPERIMENTAL 1").

Referencia.	Descripción	MARHE (Kw/m <sup>2</sup> )	% Reducción MARHE respecto referencia 1.
1	Composite original	207,53	-
2	Composite con tejido FR	171,86	17,19
3	Composite con tejido FR y resina FR	160,56	22,63

Tabla 6.- Valor MARHE de los composites compuestos por resina de resina de poliéster insaturado y extracto de espinaca ("MATRIZ EXPERIMENTAL 2").

Referencia	Descripción	MARHE (Kw/m <sup>2</sup> )	% Reducción MARHE respecto referencia 4.
4	Composite original	211,09	-
5	Composite con tejido FR	166,88	20,94

6	Composite con tejido FR y resina FR	144,82	31,39
---	-------------------------------------	--------	-------

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto el efecto sinérgico obtenido en los composites desarrollados como consecuencia de la utilización conjunta de tejidos tratados con aditivos FR sostenibles y de resinas termoestables aditivadas con compuestos derivados de fuentes renovables, también con capacidad de la mejora del comportamiento frente al fuego.

En el caso de los composites fabricados con resina epoxi y fitato de aluminio (tabla 5) se puede ver una reducción del MARHE de hasta un 17% con respecto al composite original (referencia 1), al incorporar tejido de lino funcionalizado con Cetaflam 3 MW como tejido de refuerzo. Asimismo, si adicionalmente se emplea resina aditivada con un 30% de fitato de aluminio, se obtiene una reducción de hasta el 22% en el valor de MARHE.

Por otro lado, en el caso de los composites desarrollados mediante resina de poliéster insaturado y extracto de espinaca (tabla 6), el valor de MARHE disminuye de manera más acusada, llegando a alcanzar una reducción del 20% respecto a la muestra original utilizando tan solo el tejido FR de lino. Utilizando, además, extracto de espinaca en calidad de aditivo FR de la resina, el valor de MARHE baja desde los 211,09 kW/m<sup>2</sup> hasta los 144,82 kW/m<sup>2</sup>, es decir, disminuye un 31,39 %.

Por lo que se refiere al valor MARHE, al igual que las emisiones de calor, este valor disminuye al insertar el tejido tratado con producto FR y la resina aditivada con otro extracto FR.

**REIVINDICACIONES**

- 1<sup>a</sup>.- Composite de propiedades mejoradas en el comportamiento frente al fuego, estando éste constituido por una matriz de resina termoestable y un refuerzo de tipo textil,  
5 caracterizado porque la matriz de resina termoestable incorpora un aditivo resistente al fuego de origen biológico renovable, mientras que el tejido de refuerzo es de origen natural, habiendo sido funcionalizado con un aditivo resistente al fuego libre de halógenos y de antimonio.
- 10 2<sup>a</sup>.- Composite de propiedades mejoradas en el comportamiento frente al fuego, según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la resina termoestable es de cualquiera de las siguientes composiciones químicas: políester insaturado, de vinil-éster, epoxi, acrílica, de poliuretano y/o fenólicas.
- 15 3<sup>a</sup>.- Composite de propiedades mejoradas en el comportamiento frente al fuego, según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el aditivo resistente al fuego de origen biológico y renovable incorporado a la matriz de resina es una sal de fitato, extracto de espinaca, lignina, extracto de cola de caballo, extracto de alfalfa, extracto de fucus algae y/o extracto de corteza de sauce.
- 20 4<sup>a</sup>.- Composite de propiedades mejoradas en el comportamiento frente al fuego, según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el refuerzo de tipo textil es de origen natural, de composición lino, yute, algodón, ramio sisal, kenaf y/o cáñamo.

25

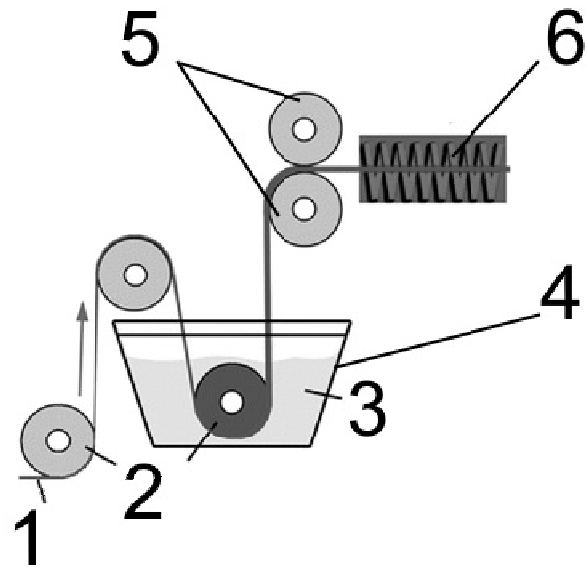


FIG. 1