

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 460**

51 Int. Cl.:
C09K 21/14 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02258722 .4**
96 Fecha de presentación: **18.12.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1431370**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2004**

54 Título: **Materiales resistentes al fuego**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.04.2012

73 Titular/es:
SYNBRA TECHNOLOGY B.V.
ZEEDIJK 25
4871 NM ETTEN-LEUR, NL

72 Inventor/es:
Aslin, David C.

74 Agente/Representante:
Arpe Fernández, Manuel

ES 2 379 460 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

Materiales resistentes al fuego

5 **[0001]** La presente invención se refiere a la fabricación de espumas de poliestireno expandido resistentes al fuego, así como de paneles compuestos construidos a partir de dichos materiales. Estas espumas presentan una reacción al fuego significativamente reducida, y mantienen en gran medida su integridad cuando se ven expuestas a situaciones de incendio. Estas espumas se pueden fabricar en su totalidad mediante las mismas secuencias de fabricación y utilizando el mismo equipo que el utilizado comercial y convencionalmente para la fabricación de poliestireno expandido (EPS).

10 **[0002]** Convencionalmente, la espuma de poliestireno expandido en forma de hojas se utiliza como aislante en la industria de la construcción, y concretamente, como núcleo de los paneles y paramentos aislantes tipo sándwich, por lo general en aplicaciones de refrigeración. Las caras de dichas paredes o paramentos suelen consistir en una delgada lámina de revestimiento de acero. Las estructuras pueden montarse mediante la utilización de adhesivos o sistemas metálicos de fijación, o una combinación de ambas técnicas. Las hojas de EPS también se utilizan como aislamiento térmico en la industria de la construcción.

15 **[0003]** El proceso convencional de fabricación de hojas o formas de espuma de poliestireno expandido es la siguiente:

20 a) El glóbulo de poliestireno no expandido se fabrica mediante un proceso de polimerización en suspensión, y es suministrado por el fabricante en formato granular, graduado en función del tamaño de partícula, siendo los granos aproximadamente de forma esférica. Este poliestireno granular tiene una proporción de pentano disuelto en él que actúa como agente de expansión o soplado.

25 b) El glóbulo se expone al calor, normalmente inyectándole vapor en la parte inferior de una columna elevada. Cuando los glóbulos pasan desde la parte inferior de la columna a la superior se ablandan, y a medida que se pierde el pentano de la solución sólida, el gas liberado hace que el glóbulo de poliestireno reblandecido se expanda hasta alcanzar cincuenta veces el volumen original. El glóbulo de poliestireno expandido de baja densidad se recoge en la parte superior de la columna de expansión.

30 c) Los glóbulos expandidos siguen conteniendo una pequeña cantidad de pentano tras este proceso de expansión primario. Están humedecidos a causa del vapor utilizado en el dispositivo primario de expansión y existe un vacío parcial en el interior de los poros formados durante la expansión del glóbulo. Convencionalmente, los glóbulos recién expandidos se almacenan en tolvas y se deja que maduren, perdiéndose el exceso de agua a lo largo de dicho proceso, e igualándose el vacío parcial a la presión atmosférica.

35 d) Los glóbulos madurados y expandidos se introducen en moldes, cuyas paredes se encuentran perforadas por una multitud de aberturas de pequeño tamaño conectadas a través de cámaras de aire situadas detrás de cada pared. La carga puede comprimirse. Se introduce vapor en el recipiente que contiene el glóbulo de poliestireno expandido a unas presiones no superiores a 1,5 bares. Los glóbulos de poliestireno se vuelven a reblandecer y se libera el pentano residual. En esta segunda fase, la expansión volumétrica de la carga es retenida por las paredes del molde, que mantiene juntos por la fuerza los glóbulos, fundiéndolos para formar una masa ligera de espuma de poliestireno expandido.

40 e) Si el molde tiene forma de bloque, los bloques de poliestireno expandido se cortan seguidamente en rodajas para formar hojas, utilizando alambres calientes. Estas rodajas se utilizan como núcleos de los paramentos o paneles aislantes mencionados anteriormente.

45 **[0004]** Anteriormente se habían combinado poliestireno y resina de grafito exfoliable para obtener EPSs retardantes de llama. Ya se conoce la incorporación de grafito exfoliable en el procedimiento inicial de síntesis (a) anteriormente descrito. No obstante, este método limita y restringe los métodos utilizados en el procedimiento y el proceso de polimerización de la emulsión de poliestireno. La utilización satisfactoria de estos procedimientos requiere un profundo bagaje de conocimientos y experiencia. La incorporación en esta fase de materiales adicionales, tales como grafito exfoliable, limita de forma importante la realización y flexibilidad de dichos procesos. Con la invención actual, no se requiere ningún tipo de alteración o modificación de los procedimientos de síntesis iniciales.

50 **[0005]** Es perfectamente conocida la utilización de grafito exfoliable en aquellas aplicaciones en las que se utiliza para sellar huecos en caso de incendio. El grafito está soportado en un ligante con o sin otros productos inorgánicos de relleno, o se aplica a un elemento textil o de fieltro. Estas aplicaciones se limitan invariablemente al sellado de pequeños huecos, como los que suelen darse en torno a los recintos, y para sellar, en caso de incendio, las aberturas residuales a través de las cuales pueden producirse penetraciones en torno a canalizaciones de servicios, tales como tuberías, o cuando penetran los cables en lo que de otro modo sería una barrera cortafuegos eficaz instalada con fines de compartimentación.

[0006] El documento DE 19910257 se refiere a materiales resistentes al fuego basados en materiales a base de espuma fabricados a partir de poliestireno, revestidos, por ejemplo, con grafito expandible utilizando resinas fenólicas.

5 **[0007]** El documento JP 4356543 se refiere a una espuma obtenida a partir de partículas preparadas mediante la aplicación de una emulsión de un polímero orgánico a las superficies de las partículas de poliestireno pre-expandido impregnadas con propano como agente de soplado, el esparcimiento en las mismas de una fibra de negro de carbón/fibra de carbono como sustancia conductora y sal de La Rochela como sustancia dieléctrica, a lo que sigue el sacado de las partículas.

10 **[0008]** También se conoce la utilización de EPSs de grafito exfoliable ligados con resina para la obtención de compuestos retardantes de llama. Las resinas descritas como adecuadas para los ligantes son acrilonitrilo/butadieno, butadieno de estireno, acetato de etil vinilo, acetato de polivinilo, cloruro de polivinilo y resinas de poliácrlato. Los ligantes descritos en la técnica anterior actúan como adhesivos adecuados para el grafito exfoliable. No obstante, se producen efectos muy adversos en las propiedades físicas del bloque de poliestireno sin que se aporten propiedades ignífugas adicionales.

15 **[0009]** De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se facilita un método de obtención de un material resistente al fuego que comprende proporcionar una pluralidad de glóbulos expandibles de material polimérico que comprende poliestireno, y revestir dichos glóbulos con un grafito exfoliable, caracterizado porque el grafito exfoliable se adhiere a los glóbulos con una resina cuyos parámetros de solubilidad alcanzan esencialmente hasta $1,02 \text{ mPa}^{1/2}$ ($0,5 \text{ (cal cm}^{-3})^{1/2}$) del parámetro de solubilidad del material polimérico, donde dicha resina comprende una emulsión
20 que a su vez comprende uno o más de los siguientes productos: un homopolímero de estireno, un copolímero de cloruro de vinilo vinilideno, o siloxano de metilfenilo, haciendo posteriormente que dichos glóbulos se expandan y fundan.

[0010] De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención, existe un material resistente al fuego que comprende una pluralidad de glóbulos expandidos y fusionados fabricados con un material polimérico que
25 comprende poliestireno, estando dichos glóbulos revestidos con un grafito exfoliable, caracterizado porque el material de grafito exfoliable se adhiere a los glóbulos mediante una resina, teniendo dicha resina un parámetro de solubilidad de esencialmente $1,02 \text{ MPa}^{1/2}$ ($0,5 \text{ (cal cm}^{-3})^{1/2}$) del parámetro de solubilidad del material polimérico, incluyendo la resina una emulsión que comprende uno o más de los productos siguientes: un homopolímero de estireno, un copolímero de cloruro de vinilo vinilideno, o siloxano de metilfenilo.

30 **[0011]** De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se facilita un compuesto para crear un material resistente al fuego, que comprende una pluralidad de glóbulos expandibles fabricados con un material polimérico a base de poliestireno, estando dichos glóbulos revestidos con un grafito exfoliable, caracterizados porque el grafito exfoliable se adhiere a los glóbulos mediante una resina con un parámetro de solubilidad de esencialmente $1,02 \text{ MPa}^{1/2}$ $0,5 \text{ (cal cm}^{-3})^{1/2}$ del parámetro de solubilidad del material polimérico, incluyendo la resina una emulsión que
35 comprende uno o más de los productos siguientes: un homopolímero de estireno, un copolímero de cloruro de vinilo vinilideno, o siloxano de metilfenilo.

[0012] El material polimérico comprende poliestireno. Preferiblemente, dichos glóbulos se disponen en forma de bloques mediante su expansión en moldes cerrados utilizando vapor.

40 **[0013]** La resina comprende una emulsión que incluye uno o más de los siguientes productos: un homopolímero de estireno, un copolímero de cloruro de vinilo vinilideno, o siloxano de metilfenilo. La resina puede incluir un retardante de llama halogenado, pudiendo también incluir un agente sinérgico, que puede comprender un óxido o un elemento del grupo 6B de la tabla periódica. El retardante de llama halogenado puede comprender un retardante de llama bromado. El retardante de llama puede incluir hexabromociclododecano.

[0014] El agente sinérgico puede comprender óxido de tungsteno, y por ejemplo, óxido de tungsteno amarillo.

45 **[0015]** Preferiblemente, los glóbulos expandibles comprenden glóbulos de poliestireno parcialmente expandidos.

[0016] De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se facilitan materiales de poliestireno expandido con unas propiedades ignífugas mejoradas, obtenidos mediante el revestimiento de un glóbulo de EPS parcialmente expandido con grafito exfoliable, utilizando como adhesivo resinas con un parámetro de solubilidad δ de $1,02 \text{ MPa}^{1/2}$ ($0,5 \text{ (cal cm}^{-3})^{1/2}$) de poliestireno, utilizándose dichas resinas como emulsiones que comprenden uno o más de una serie de materiales que incluyen un homopolímero de estireno, que comprende copolímero de cloruro de vinilo, o siloxano de metilfenilo, y que se aplica al glóbulo de poliestireno expandido, disponiéndose posteriormente el glóbulo de poliestireno expandido en bloques mediante su expansión final en moldes cerrados utilizando vapor.

[0017] La resina comprende una emulsión que a su vez incluye un homopolímero de estireno, y/o un copolímero de cloruro de vinilo de vinilideno y/o un siloxano de metilfenilo.

55 **[0018]** La emulsión de resina contiene retardantes de llama bromados y agentes sinérgicos compuestos por óxidos de los elementos pertenecientes al grupo 6b de la tabla periódica.

[0019] El retardante de llama es preferiblemente HBCD.

[0020] El sinérgico puede ser óxido de tungsteno amarillo.

5 [0021] De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se facilitan barreras cortafuegos compuestas por materiales de poliestireno expandido de acuerdo con lo anteriormente descrito, montadas entre capas exteriores rígidas no inflamables, donde el poliestireno expandido contiene suficiente grafito exfoliable como para llenar por completo la cavidad situada entre las capas exteriores y que se genera tras la fusión y la pérdida del poliestireno.

[0022] En la realización preferida de la presente invención, el proceso de la técnica anterior se modifica llevando a cabo las siguientes etapas con posterioridad a las etapas anteriores (1) a (e), es decir:

10 f) Revestir los glóbulos no expandidos obtenidos a partir de la síntesis inicial con una mezcla que contenga grafito exfoliable, y expansión de dichos glóbulos mediante el proceso primario de expansión (b) indicado anteriormente; o

g) Revestir el glóbulo expandido obtenido mediante el proceso primario de expansión (b) precedente con una mezcla que contenga grafito exfoliable, y tras el proceso de maduración indicado en el punto (c) precedente, expansión del mismo a través del proceso secundario de expansión para formar bloques, como en el punto (d) precedente; o

15 h) Revestir los glóbulos madurados y expandidos con una mezcla que contenga grafito exfoliable, y expansión de dichos glóbulos utilizando el proceso secundario de expansión para formar bloques de acuerdo con lo indicado en el punto (d) precedente.

20 [0023] En los puntos (f), (g) y (h) precedentes, se hace que el grafito exfoliable se adhiera al glóbulo incorporándolo a una mezcla de revestimiento formada por diversos materiales resinosos. Adicionalmente, pueden aplicarse otros retardantes de llama y materiales que actúen como agentes sinérgicos del sistema de retardo de llama al poliestireno con la resina y la mezcla de grafito exfoliable.

25 [0024] El grafito exfoliable y el material resinoso pueden formar conjuntamente un compuesto y aplicarse al glóbulo de EPS mediante la combinación de la mezcla en una mezcladora de cinta o en cualquier otro dispositivo mezclador de poca capacidad. Preferiblemente, el material resinoso debería aplicarse a la superficie del glóbulo EPS cuando se procede a su mezclado en la mezcladora, hasta que la superficie quede uniformemente revestida, rociándose entonces el grafito exfoliable sobre la masa que está mezclándose, permitiendo que se adhiera a la superficie del glóbulo EPS húmedo.

30 [0025] El grafito exfoliable (o expandible mediante cualquier otro método) consiste en grafito nativo tratado con diversos ácidos, como sulfúrico, nítrico, hidrofúrico, de forma que el conjunto de dichas adiciones con agua quede atrapado entre los planos de los cristales de grafito, a razón de un máximo del 10% del peso del producto final. Cuando dichos grafitos tratados se exponen al calor se liberan los materiales atrapados en forma de gas, haciendo que el grafito se expanda hasta 250 veces su volumen original.

35 [0026] Los glóbulos de poliestireno expandido, modificados con el grafito exfoliable de acuerdo con lo indicado en los párrafos (e), (f) o (g) precedentes se introducen en los moldes y se exponen al mismo ciclo de calentamiento mediante vapor descrito en el párrafo (c) anterior. Cuando los glóbulos de poliestireno se expanden, se ablandan y se adhieren entre sí, y la mezcla de grafito y resina se incorpora al bloque EPS. El grafito queda atrapado en el límite de expansión de cada glóbulo, pero la resina, los retardantes de llama y los agentes sinérgicos suelen quedar atrapados en el EPS.

40 [0027] Se obtienen mejoras ventajosas con respecto al rendimiento de reacción al fuego si se añade grafito hasta un equivalente de la décima parte del peso del poliestireno expandido. No obstante, para obtener el mejor rendimiento de la reacción al fuego, o la protección frente al fuego más estable, el peso del grafito exfoliable debe ser aproximadamente equivalente al peso del poliestireno, por lo que dobla la densidad del EPS. Dado que el EPS se utiliza básicamente por sus propiedades de aislamiento térmico, al multiplicarse por dos el SG no se alteran las propiedades de aislamiento del EPS modificado.

45 [0028] Cuando el poliestireno modificado obtenido de acuerdo con cuanto antecede se expone a regímenes de calor y fuego, se observa un comportamiento completamente diferente en comparación con el poliestireno expandido sin modificar. Si se expone directamente a un régimen de fuego, se activa el grafito exfoliable y se produce su intumescencia hacia el exterior, en dirección a la fuente de calor, obteniéndose una masa aislante no inflamable que protege el EPS subyacente. El carácter y la rigidez del residuo carbonoso pueden modificarse de forma crítica mediante la selección de la resina en la mezcla de resina.

50 [0029] Asimismo, en presencia de la masa intumesciente, parece mejorar la eficiencia de los sistemas adicionales de retardo de llama en términos de reducción en la combustión de gases volátiles y emisión de humos. En condiciones de fuego, un EPS sin modificar generará gotitas llameantes de EPS fundido procedentes de la zona del incendio. Aunque los sistemas retardantes de llama pueden hacer que las gotitas llameantes se extingan con rapidez, los métodos y procedimientos descritos en la presente invención pueden eliminar este fenómeno.

[0030] Asimismo, si el poliestireno expandido modificado de esta forma con grafito exfoliable y resinas seleccionadas se construye formando compuestos con capas exteriores ignífugas compuestas por laminado fenólico o placa cerámica, dichas estructuras compuestas actuarán entonces como barreras de aislamiento térmico, que en caso de incendio actuarán como barreras cortafuego. En esta situación, el comportamiento del EPS modificado mediante grafito exfoliable será diferente de su comportamiento al verse expuesto directamente a la llama. Al verse expuesto a un régimen de fuego como el descrito en EN 1363, el grafito exfoliable se expandirá llenando por completo el hueco existente entre las capas externas que anteriormente ocupaba el EPS modificado mediante grafito exfoliable con una masa de residuos grafiticos que actuará como un aislamiento estable, cuyos compuestos pueden obtener una clasificación antiincendios de hasta una hora. Si el EPS modificado está diseñado para este tipo de aplicaciones antiincendios, la selección de la calidad del grafito exfoliable resulta fundamental, y su nivel de incorporación debe seleccionarse de forma que rellene por completo la cavidad residual situada entre las capas exteriores del sistema de paramentos.

[0031] Debe observarse que el ligante de resina utilizado ejercerá una importante influencia sobre las propiedades físicas del EPS modificado mediante grafito exfoliable. Un aspecto de la presente invención consiste en la naturaleza del tipo de ligante de resina utilizado. Una de las ventajas que conlleva la presente invención consiste en que las propiedades físicas del EPS mejoran o no se ven alteradas, aunque incorpora las ventajas de rendimiento ante el fuego y las llamas. La mezcla de resina se aplica a la parte exterior de los glóbulos en forma de revestimiento de grafito pegado mediante la resina, y aparece como una resina en la parte exterior de los glóbulos. En el procedimiento final de expansión los glóbulos se expanden preferiblemente hacia el interior y a través de esta película, y se funden para formar los bloques acabados. De este modo, el residuo de la película de resina aplicada aparecerá en las uniones de las celdas. A menos que la resina aplicada sea compatible con el poliestireno, el bloque definitivo se verá debilitado.

[0032] La compatibilidad de las resinas ligantes puede determinarse teniendo en cuenta los parámetros de solubilidad de la resina ligante y del poliestireno. En general, y por razones de solubilidad mutua, el parámetro de solubilidad δ de las dos resinas debe ser de $1,02\text{MPa}^{1/2}$ ($0,5 \text{ (cal cm}^{-3})^{1/2}$). En la presente invención, los látex de resina utilizados como ligantes del grafito en los glóbulos son copolímeros de cloruro de polivinilo/polivinilideno y/o homopolímeros de estireno y/o siloxanos de metilfenilo, pudiendo todos ellos aplicarse en forma de emulsión.

[0033] Otro aspecto de la realización preferida consiste en la incorporación de agentes sinérgicos al sistema de retardo de la llama. Convencionalmente se han incorporado al EPS retardantes de llama bromados, sobre todo el hexabromociclododecano (HBCD), para mejorar la resistencia a la llama. Los óxidos metálicos, y preferiblemente los del grupo 6B de la tabla periódica, se pueden añadir al retardante de llama como productos sinérgicos. Se observará una importante reducción adicional de la emisión de humos y una reducción de la inflamabilidad si se añaden los óxidos metálicos a la mezcla aplicada al glóbulo de EPS con el sistema de resina y/o grafito exfoliable. Al igual que en el documento EP 01309918.9, el producto sinérgico preferido es el óxido de tungsteno.

[0034] A continuación se describirán realizaciones de la invención, únicamente a modo de ejemplo.

[0035] Todos los ejemplos que figuran a continuación para mostrar el método y la eficacia del proceso utilizan una de las dos rutinas siguientes:

A) Aplicación a un glóbulo de EPS recién expandido.

[0036] El glóbulo de poliestireno, que se ha expandido siguiendo el método convencional en el dispositivo de expansión primario, se reviste con una mezcla de los látex seleccionados con retardantes de llama adicionales y productos sinérgicos. Por comodidad, el glóbulo debería tomarse y tratarse directamente a la salida del dispositivo de expansión primario. La forma de aplicación es irrelevante, siempre que los glóbulos se agiten o remuevan de forma que la superficie del glóbulo quede adecuada y completamente revestida. Resulta adecuado un mezclador de cinta convencional o cualquier aparato que actúe de forma igualmente efectiva. Cuando el glóbulo se encuentra completamente revestido, se rocía el grafito exfoliable sobre la superficie del glóbulo y se distribuye de una forma similar. El látex resinoso hará que el grafito exfoliable se adhiera a la superficie del glóbulo. A continuación se deja que el glóbulo se seque y madure de la forma convencional, preferiblemente en sacos ventilados de material textil. Una vez seco, el glóbulo se comporta en una forma que no difiere del glóbulo sin revestir, y por tanto, puede manipularse mediante sistemas convencionales conocidos en la técnica. El glóbulo se carga en el bloque o en moldes de preformado, y se expande mediante vapor para formar formas o bloques rígidos.

B) Aplicación al glóbulo de EPS madurado.

[0037] El glóbulo de poliestireno, que se ha expandido siguiendo el método convencional en el dispositivo de expansión primario y se ha dejado madurar en bolsas textiles ventiladas, se reviste con una mezcla de los látex seleccionados con retardantes de llama adicionales y productos sinérgicos. Cuando el glóbulo se ha revestido por completo, el grafito exfoliable se rocía sobre la superficie del glóbulo y se distribuye de forma similar. A continuación, el glóbulo se carga directamente en los moldes de bloques. A pesar de estar húmedo, el glóbulo se comporta de forma similar al glóbulo no revestido. No obstante, teniendo en cuenta que el glóbulo está húmedo por el agua procedente de la emulsión de resina y cualquier agua adicional que se haya utilizado, se requieren unos períodos de

vaporización para que fragüe el bloque, y los bloques de EPS formados siguiendo este método requieren hasta 14 días para que su peso se establezca.

[0038] Tras cualquiera de los dos procedimientos precedentes, los bloques pueden cortarse mediante cortadores de alambre caliente en la misma forma que los bloques de EPS sin modificar.

5 **[0039]** La invención puede apreciarse mediante los 22 ejemplos que figuran a continuación (de tipo comparativo y de acuerdo con la invención), cuyas formulaciones, procedimientos y resultados se muestran en las tablas 1, 2 y 3 a continuación.

10 **[0040]** Los ejemplos se obtuvieron en un molde de bloques de laboratorio de 200 x 200 x 300 mm que simulaba el comportamiento y la construcción de los moldes de producción de bloques a escala real. Los ejemplos 1 a 12 se obtuvieron tomando glóbulos madurados, revistiéndolos con las mezclas de resinas, retardantes de llama y productos sinérgicos que se muestra, y revistiendo posteriormente la superficie humedecida con grafito exfoliable, procediendo a su expansión cuando aún se hallaban húmedos en el molde de bloques, aplicando vapor al molde de bloques a una temperatura de entre 102 y 111° C y una presión de entre 1,5 y 2,5 Bar.

15 **[0041]** Los ejemplos 13 a 22 se obtuvieron tomando glóbulos recién expandidos, revistiéndolos con las mezclas de resina, retardantes de llama y productos sinérgicos de acuerdo con lo indicado, y revistiendo posteriormente la superficie humedecida con grafito exfoliable. A continuación se dejó madurar los glóbulos en bolsas textiles, expandiéndose en seco en los moldes de bloque de laboratorio, aplicándose vapor al molde de bloques a una temperatura de entre 102 y 111° C y una presión de entre 1,5 y 2,5 Bar.

20 **[0042]** En los ejemplos, las resinas acrílicas de estireno (no acordes con la invención) se representan mediante Pliolite LS1, un producto fabricado por Goodyear Chemicals, las resinas de poliestireno aparecen representadas por Emultex 340, un producto de Synthomer Ltd, las resinas de cloruro de vinilo/vinilideno aparecen representadas mediante Haloflex 202, un producto de Neoresins BVm y los siloxanos de fenilmetilo aparecen representados por Silikophen P65W, un producto de Thomas Goldschmidt GmbH.

25 **[0043]** El retardante de llama adicional es el HBCD (hexabromociclododecano) pero puede ser cualquier otro retardante de llama convencional. El producto sinérgico es óxido de tungsteno, pero puede ser cualquier óxido o combinación de óxidos de los elementos del grupo 6b de la tabla periódica. Se observará que el ejemplo 22 es un control.

30 **[0044]** Se midió el rendimiento de la protección ignífuga montando muestras de 200 x 200 x 100 mm cortadas a partir de los bloques obtenidos mediante el molde de bloques del laboratorio, entre capas exteriores de acero con revestimiento de plastisol, de 0,8 mm de espesor, y montándolos como barreras ignífugas en un horno de ensayos capaz de reproducir la curva ISO de incendio de la celulosa. Se controló la temperatura de la cara posterior de las muestras hasta una temperatura de fallo equivalente a un promedio de 140° C por encima de la temperatura ambiente. Tras el fuego, se retiró la cara fría de cada una de las muestras, registrándose el estado y las condiciones del residuo de grafito exfoliable, y especialmente, la capacidad del residuo para rellenar la cavidad previamente ocupada por el EPS modificado.

35 **[0045]** El rendimiento de la reacción al fuego se midió montando dos muestras de 600 x 100 x 50 cortadas a partir de los bloques obtenidos mediante el molde de bloques del laboratorio, en un aparato capaz de simular las condiciones del aparato del elemento único en combustión (EN 13823). Se ha demostrado que este aparato tiene una correlación de 0,93 entre el índice de la tasa de propagación del fuego (FIGRA) que registra y el índice FIGRA registrado por el aparato a escala completa. Por lo tanto, mediante estos cálculos se obtuvo el cálculo de la Euroclass indicada.

[0046] Las propiedades físicas se midieron de forma enteramente convencional.

[0047] A partir de los resultados que se muestran, resulta bastante evidente que con los tipos de resina definidos:-

45 (a) proporcionar una cantidad suficiente de grafito exfoliable se encuentra presente en la fórmula para el relleno de la cavidad que queda entre las caras exteriores de la barrera ignífuga al producirse la ignición, consiguiéndose unas excelentes barreras ignífugas sin perder el aislamiento a bajas temperaturas.

(b) Se pueden conseguir unas excelentes propiedades de reacción al fuego para los materiales EPS situados al aire, con una mejora de sus propiedades físicas.

50 (c) Pueden incluirse ventajosamente retardantes de llama convencionales, así como sus productos sinérgicos, en las mezclas aplicadas al EPS.

ES 2 379 460 T3

Tabla 1 Peso experimental de cargas en un modelo a escala de laboratorio de un molde para bloques de 200 x 200 x 300 mm

Ejemplo N°	Condición	Glóbulo de EPS	Peso EPS	Peso grafito	Resina	Peso Resina	Agua	HBCD	WO2
1 *	WAWS	1420F	330	330	Pliolite LS1	110	110		
2	WAWS	1420F	330	330	Emulte x 340	110	110		
3	WAWS	1420F	330	330	Emulte x 340	110	0	3.3	
4	WAWS	1420F	330	330	Emulte x 340	110	110	33	3.3
5	WAWS	1420F	330	330	Halofle x 202	110	0		
6	WAWS	1420F	330	330	Halofle x 202	110	55		3.3
7	WAWS	1420F	330	330	Halofle x 202	110	55	33	3.3
8	WAWS	1420F	330	330	Silikophe n P65W	110	55		
9	WAWS	1420F	330	330	Silikophe n P65W	110	55	3.3	3.3
10	WAWS	1420F	330	330	Halofle x 202	55	0		
					Silikophe n P65W	55			
11	WAWS	1420F	330	330	Halofle x 202	55	110	3.3	
					Silikophe n P65W	55			
12	WAWS	1420F	330	330	Halofle x 202	55	55	3.3	3.3
					Silikophe n P65W	55			
13 *	WADS	1014 F	330	330	Pliolite LS1	110	110	-	
14 *	WADS	1014 F	330	370	Pliolite LS1	110	110	-	
15 *	WADS	1014 F	330	370	Pliotite LS1	110	110	-	
16 *	WADS	1014 F	330	370	Pliolite LS1	110	110	2.5	
17	WADS	1014 F	330	370	Halofle x 202	110	55	6	3

ES 2 379 460 T3

18	WADS	1014 F	330	370	Haloffex 202	110	55		
19	WADS	1014F	330	370	Haloffex 202	110	55	2.5	
20	WADS	1014 F	330	370	Haloflex x 202	110	55	6	3
21	WADS	1014 F	330	370	Haloflex x 202	110		6	3
					Silikophe n P65W	110			
22 *	WADS	1014 F	330	-	ausente	-	-	-	-

*ejemplos comparativos

Clave: WAWS – Glóbulo madurado, Aplicado en húmedo, Vaporizado en húmedo WADS – glóbulo recién expandido, Aplicado en húmedo, madurado, Vaporizado en seco

Tabla 2 Ejemplos 1 a 22: pesos de la formulación expresados en porcentaje

	% EPS	% Grafito	% Sólidos en la resina	%HBCD	%W02	Total
ejemplo 1 *	46.88	46.88	6.25	0	0	100
ejemplo 2	46.15	46.15	7.69	0	0	100
ejemplo 3	45.94	45.94	7.66	0.46	0	100
ejemplo 4	45.73	45.73	7.62	0.46	0.46	100
ejemplo 5	46.15	46.15	7.69	0	0	100
ejemplo 6	45.94	45.94	7.66	0	0.46	100
ejemplo 7	45.73	45.73	7.62	0.46	0.46	100
ejemplo 8	46.88	46.88	6.25	0	0	100
ejemplo 9	46.44	46.44	6.19	0.46	0.46	100
ejemplo 10	46.51	46.51	6.98	0	0	100
ejemplo 11	46.3	46.3	6.94	0.46	0	100
ejemplo 12	46.08	46.08	6.91	0.46	0.46	100
ejemplo 13*	46.88	46.88	6.25	0	0	100
ejemplo 14*	44.35	49.73	5.91	0	0	100

ES 2 379 460 T3

ejemplo 15*	44.35	49.73	5.91	0	0	100
ejemplo 16*	44.21	49.56	5.89	0.33	0	100
ejemplo 17	43.19	48.43	7.2	0.79	0.39	100
ejemplo 18	43.71	49.01	7.28	0	0	100
ejemplo 19	43.56	48.84	7.26	0.33	0	100
ejemplo 20	43.19	48.43	7.2	0.79	0.39	100
ejemplo 21	43.19	48.43	7.2	0.79	0.39	100
ejemplo 22*	100					100
*ejemplos comparativos						

Tabla 3 Resultados de rendimiento para los ejemplos 1 a 22

Ejemplo	Resultados de la protección contra incendios				Resultados de la reacción al fuego			Propiedades físicas			Valor K
	Tiempo hasta $\Delta 40$	Temp. A los 30 Mins	Temp. A los 60 Mins	% Relleno de la cavidad	FIGRA (PD)	Calculado	Euroclases	S G	Resistencia al aplastamiento		
	Minutos	Grados C	Grados C			FIGRA	Estimado		75% Pascal	50% Pascal	$J M^{-1}K^{-1} 10^2$
*ejemplo 1	39,5	118		90	41,04	4,72	D	28	11.300	18.200	
ejemplo 2	12,5	334		60	47,77	5,52	D	25	12.800	20.400	
ejemplo 3	11	330		50	20,02	2,21	D	25	11.800	19.700	
ejemplo 4	10,5	293		35	22,69	2,53	D	31	13.200	20.400	
ejemplo 5	13,5	239		75	20,27	2,24	D	34	11.700	17.900	
ejemplo 6	10	312		65	32,19	3,66	D	31	14.600	22.600	
ejemplo 7	12	223		60	23,68	2,65	D	35	13.400	21.000	
ejemplo 8	8	369		40	6,41	0,58	C	33			
ejemplo 9	115	302		50	4,72	0,38	B	18	13.500	20.800	
Ejemplo 10	9,5	334		70	7,2	0,68	C	38	11.200	18.200	
Ejemplo 11	13	202		75	9,64	0,97	C	32	12.100	19.600	
Ejemplo 12	9	384		25	21,05	2,33	D	33	11.100	18.200	
* ejemplo	33,5	149	220	80	45,43	5,24	D	29	18.200	24.000	39,2

ES 2 379 460 T3

13												
* ejemplo 14	>70	82	141	100	37	4,24	D	28	13.000	25.700	48,5	
* ejemplo 15	49	110	173	100	26,91	3,03	D	31	12.600	24.400	39,2	
* ejemplo 16	29,5	162	186	90	41,43	4,77	D	28	16.800	31.300	43,5	
Ejemplo 17	40,5	128	189	85	6,68	0,61	C	33	16.800	29.400	57,3	
Ejemplo 18	49	117	173	85	38,68	4,44	D	35	16.500	27.300	42,7	
Ejemplo 19	58	101	162	90	22,8	2,54	D	31	11.900	24.700	39,2	
Ejemplo 20	>70	80.3	143	95	4,69	0,38	B	35	12.700	25.400	42,1	
Ejemplo 21	>70	83.8	121	95	3,4	0,22	B	35	14.000	25.100	33	
* ejemplo 22	7	418	519	0	111,39	13,13	E	17	10.000	22.900	30,3	
*ejemplos comparativos												

REIVINDICACIONES

1. Composición para la obtención de un material resistente al fuego, que comprende un pluralidad de glóbulos expandibles fabricados en un material polimérico, comprendiendo dicho material polimérico poliestireno, estando dichos glóbulos revestidos con un grafito exfoliable, **caracterizada porque** el grafito exfoliable se adhiere a los glóbulos mediante una resina con un parámetro de solubilidad de hasta esencialmente $1,02 \text{ MPa}^{1/2}$ ($0,5(\text{cal cm}^{-3})^{1/2}$) del parámetro de solubilidad del material polimérico, comprendiendo la resina una emulsión que contiene uno o más de una serie de materiales que incluyen un homopolímero de estireno, un copolímero de cloruro de vinilo, o siloxano de metilfenilo.
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizada porque** la resina incluye un retardante de llama halogenado.
3. Composición de acuerdo con la reivindicación 2 **caracterizada porque** la resina incluye un producto sinérgico que comprende un óxido de un elemento del Grupo 6B de la tabla periódica.
4. Composición de acuerdo con la reivindicación 2 o 3 **caracterizada porque** el retardante de llama halogenado comprende un retardante de llama bromado.
5. Composición de acuerdo con la reivindicación 2, 3 or 4 **caracterizada porque** el retardante de llama comprende hexabromociclododecano.
6. Composición de acuerdo con la reivindicación 3, 4, o 5 (en el caso de que las reivindicaciones 4 o 5 dependan de la reivindicación 3) **caracterizada porque** el producto sinérgico comprende óxido de tungsteno.
7. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 3 a 6 (en el caso de que las reivindicaciones 4 o 5 dependan de la reivindicación 3) **caracterizada porque** el producto sinérgico comprende óxido de tungsteno amarillo.
8. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada porque** los glóbulos expandibles comprenden glóbulos de poliestireno parcialmente expandidos.
9. Método de fabricación de un material resistente al fuego, que comprende:
- proporcionar de una pluralidad de glóbulos expandibles de un material polimérico que incluya poliestireno;
 - revestir dichos glóbulos con un grafito exfoliable, adhiriéndose el grafito exfoliable a los glóbulos mediante una resina con un parámetro de solubilidad que llega esencialmente hasta $0,5 (\text{cal cm}^{-3})^{1/2}$ del parámetro de solubilidad del material polimérico, comprendiendo la resina una emulsión que contiene uno o más de una serie de materiales que incluyen un homopolímero de estireno, un copolímero de cloruro de vinilo, o siloxano de metilfenilo;
 - hacer o permitir que dichos glóbulos se expandan y fusionen entre sí.
10. Material resistente al fuego, que comprende una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en la que se ha permitido que los glóbulos se expandan y fusionen entre sí.
11. Barrera cortafuegos formada por un material resistente al fuego de acuerdo con la reivindicación 10 dispuesto entre las caras exteriores no inflamables, conteniendo el material resistente al fuego suficiente grafito exfoliable para rellenar esencialmente la cavidad dejada entre las caras exteriores al producirse la expansión tras la fusión y la pérdida del material polimérico en una situación de incendio.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

La lista de referencias citada por el solicitante lo es solamente para utilidad del lector, no formando parte de los documentos de patente europeos. Aún cuando las referencias han sido cuidadosamente recopiladas, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

5

Documentos de patente citados en la descripción

- DE 19910257 [0006]
- EP 01309918 A [0033]
- JP 4356543 B [0007]