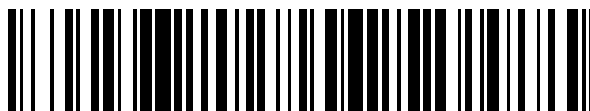


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 494**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00	(2006.01)	C08F 283/01	(2006.01)
C08J 9/06	(2006.01)	C09D 163/10	(2006.01)
C08L 67/06	(2006.01)	C09D 4/00	(2006.01)
C08K 5/01	(2006.01)	C09D 5/18	(2006.01)
C08K 5/3492	(2006.01)		
C08K 5/16	(2006.01)		
C08K 5/053	(2006.01)		
C08K 5/51	(2006.01)		
C09D 167/06	(2006.01)		
C09J 167/06	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2009 PCT/EP2009/008587**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2010 WO10069465**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2009 E 09764459 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016 EP 2358797**

54 Título: **Compuesto termoestable para piezas de composites y revestimientos intumescentes**

30 Prioridad:

18.12.2008 FR 0807147

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.05.2017

73 Titular/es:

**CRAY VALLEY S.A. (100.0%)
16-32, rue Henri Regnault La Défense 6
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**HERMAN, SERGE;
COUDEVILLE, URBAIN y
FOUSSARD, THIERRY**

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 611 494 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

Compuesto termoestable para piezas de composites y revestimientos intumescentes

5 **[0001]** La presente invención se refiere a compuestos termoestables, en concreto, para piezas de composites intumescentes, a un procedimiento de preparación, a los usos de dichos compuestos termoestables y más concretamente en los ámbitos del transporte, de la construcción, de la ingeniería civil y las obras públicas, de ocio y mobiliario urbano así como de los productos acabados como las piezas de composites, los revestimientos, masillas, adhesivos estructurales, gel coats (revestimientos de superficie) y top coats (revestimientos de acabado de
10 superficie) a base de dichos compuestos.

[0002] El uso de materiales a base de compuestos termoestables en este ámbito está aumentando por cuestiones de aumento de peso y de energía para un rendimiento mecánico elevado. Por otro lado, la exigencia de las normas de seguridad cada vez más estrictas en este ámbito de uso acentúa la necesidad, que ya es importante,
15 de desarrollar materiales con rendimiento elevado que tengan una resistencia al fuego significativamente mejorada sin halógenos, y más concretamente, de materiales intumescentes para aplicaciones cada vez más específicas.

[0003] Es difícil obtener un rendimiento intumescente, en concreto, para un compuesto termoestable, por diferentes razones relacionadas con la complejidad del fenómeno y con la dependencia del carácter intumescente global, cumpliendo además diferentes factores o rendimientos más específicos, difíciles de conciliar a priori. Por tanto, la mejora del comportamiento intumescente según la presente invención para un material composite candidato requiere, al igual que para el compuesto termoestable del que se deriva, satisfacer ciertas exigencias y criterios como los siguientes:
20

25 - una capacidad de ablandamiento y de dilatación significativos bajo el efecto del aumento de la temperatura para poder formar una coquilla expandida y aislante de la fuente de calor y del oxígeno;
- un comportamiento cohesivo suficiente de dicha coquilla, que debe tener una estructura expandida uniforme y homogénea que presente un buen comportamiento mecánico;
- un comportamiento intumescente que satisfaga al menos el nivel HL2 y preferentemente el nivel HL3 según la
30 exigencia R1 de la norma prCEN/TS 45545-2:2008, sin presencia de halógenos en el compuesto termoestable y sin presencia de componentes cancerígenos mutágenos y reprotóxicos (CMR) y con una reducción de la toxicidad y de la opacidad de los humos emitidos;
- más concretamente para las piezas estratificadas, un comportamiento intumescente independiente de la calidad de la cara expuesta al fuego.
35

[0004] Más concretamente todavía, para ciertos compuestos preferidos, poder tener:

- una estabilidad en el almacenamiento del compuesto termoestable que conduzca a un material composite final, con una estabilidad expresada en términos de evolución mínima de la viscosidad en una duración de almacenamiento de
40 hasta 2 meses, correspondiente a una evolución inferior o igual al 15 % respecto de la viscosidad inicial. Esta exigencia está relacionada con la facilidad de manipulación y la aplicación de la formulación termoendurecedora durante la aplicación.
- un clasificación M1F1 según la norma NF EN ISO 16-101 con una formulación exenta de cualquier halógeno y de cualquier componente cancerígeno, mutágeno y reprotóxico (CMR) y con una toxicidad y una opacidad reducidas de
45 los humos emitidos: la clasificación M1 caracteriza la propagación de la gaseosos según $5 < IF < 20$.

[0005] De hecho, el problema técnico que hay que resolver es un encontrar un compromiso específico y difícil de alcanzar en términos de rendimiento de los compuestos termoestables a los que nos referimos, que deben presentar a la vez una excelente resistencia al fuego y al calor, una toxicidad y una opacidad reducidas de los
50 humos emitidos pero presentar también un comportamiento mecánico satisfactorio sin afectar ni a las características aplicativas ni a la facilidad de aplicación ni a la facilidad de aplicación de dicho compuesto, con una buena humectabilidad y buenas propiedades de manipulación y de almacenamiento. Este compromiso solo es posible mediante una elección específica de los constituyentes (componentes) de dicho compuesto termoestable y mediante una elección específica de sus proporciones relativas (específicas). Preferentemente, la viscosidad del compuesto
55 es estable durante un periodo de almacenamiento de al menos 2 meses con una variación que no sobrepase el 15 % respecto del valor inicial. La viscosidad del compuesto puede ser y es una característica importante para ciertas de las aplicaciones mencionadas, para las que los procedimientos de aplicación varían, como por ejemplo, el moldeo por contacto o por proyección o por compresión por vía húmeda o por centrifugado o por bobinado filamentario o por impregnado continuo o por colada o por pultrusión o por molde cerrado como la inyección o la

infusión o el RTM (Resin Transfer Molding).

[0006] En el documento WO 97/31056 se describen formulaciones termoestables de poliésteres insaturados para mejorar la resistencia al fuego, que contiene, como componentes antifuego básicos, melamina y un compuesto fosforado. Más concretamente, estos compuestos excluyen la presencia de agentes que favorezcan la formación de un residuo carbonizado, conocidos también con el nombre de agentes «char source». Estos compuestos no proporcionan un carácter intumescente, porque no hay formación de escudo intumescente.

[0007] A pesar de los esfuerzos que se han llevado a cabo para desarrollar materiales intumescentes mejorados, en la actualidad no hay ningún producto comercial totalmente satisfactorio en términos de intumescencia según las exigencias definidas anteriormente. Sin embargo, sigue existiendo la necesidad de mejorar el carácter intumescente de los compuestos termoestables descritos en el estado de la técnica. La solución específica de la presente invención satisface dicha necesidad, proponiendo un compuesto termoestable específico que tiene características particulares gracias a un efecto de sinergia generado por la combinación, en condiciones específicas, de los componentes del compuesto termoestable de la presente invención.

[0008] El alcance de la invención y varios modos de realización de la invención se definen en las reivindicaciones

[0009] El primer objeto de la presente invención se refiere a un compuesto termoestable específico, y más concretamente a un compuesto termoestable, para piezas de composites resistentes al fuego o más concretamente intumescentes, que está exento (libre) de cualquier aditivo halogenado y de cualquier estructura halogenada en sus componentes y que presenta:

a) para 100 partes en peso de una resina, peso expresado en peso de resina seca (sin diluyentes), que contiene o está constituido por:

a1) al menos un poliéster insaturado, con un índice de ácido inferior a 10, preferentemente que no sobrepase 8 y más preferentemente inferior a 5, o una combinación de a1) con

a2) al menos un viniléster, preferentemente elegido entre los vinilésteres derivados de las resinas de fenol-formaldehído epoxidadas, más preferentemente derivados de las resinas epoxi-novolac

b) 40 a 200, preferentemente 50 a 180 y más preferentemente 60 a 160 partes en peso de al menos un diluyente reactivo seleccionado entre los monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con dicha resina, preferentemente seleccionados entre los monómeros (met)acrílicos y/o vinílicos y/o alílicos y más preferentemente con dicho componente b) que contenga o esté constituido por un componente b1) que contenga o esté constituido por al menos un monómero vinilo o alilo aromático y opcionalmente, b) que contenga o esté constituido por un componente b2) que contenga o esté constituido por al menos, un monómero met(acrílico) multifuncional de funcionalidad que tenga de 2 a 4

c) 20 a 110, preferentemente de 25 a 100 partes en peso de al menos un agente de expansión por descomposición térmica, seleccionado entre: melamina y derivados de melamina, guanidina, glicina, urea, tri-isocianuratos, azodicarbonamida, preferentemente melamina y derivados y más preferentemente la melamina

d) 0 a 250, preferentemente de 0 a 175 partes en peso de hidróxido de aluminio

e) 10 a 80, preferentemente 10 a 70 partes en peso de al menos un agente precursor de carbonización también llamado «char source», seleccionado entre: los polioles multifuncionales de azúcares, almidón, fécula de patata, el pentaeritritol (PET) y/o derivados de PET, siendo el pentaeritritol (PET) alcohilado, y/o el di- y/o el tri- pentaeritritol y más preferentemente dicho componente e) se elige entre: el pentaeritritol y/o derivados de PET como los predefinidos y aún más preferentemente el pentaeritritol y el pentaeritritol alcohilado

f) 50 a 200, preferentemente de 70 a 175 partes de un compuesto entre al menos un derivado fosforado y/o al menos un derivado del ácido bórico, preferentemente el borato de amonio, siendo dicho compuesto f) preferentemente un derivado fosforado seleccionado entre los fosfonatos y/o fosfatos (dichos fosfatos incluyen los polifosfatos) y/o ácidos y/o sales correspondientes o el fósforo rojo, y según una preferencia particular, elegido entre los fosfatos de urea o de amonio (dicho amonio puede derivar de aminas) y/o los polifosfatos de amonio, y más preferentemente entre: los polifosfatos de amonio y aún más preferentemente entre los polifosfatos de amonio que tengan un número n de motivos de al menos 1000, comúnmente conocidos también como polifosfatos de amonio de fase II

g) opcionalmente, al menos un óxido metálico, como el TiO₂ y preferentemente en forma de pasta concentrada, y más concretamente en una proporción de óxido metálico de hasta 25 y preferentemente hasta 6 partes en peso (de óxido metálico) y más preferentemente de 2 a 25 y más preferentemente todavía de 2 a 6 partes en peso

h) opcionalmente, otros aditivos y cargas

i) opcionalmente, refuerzos a base de fibras naturales o sintéticas y tejidos correspondientes, preferentemente refuerzos como: fibras, filamentos, mats y tejidos de vidrio o fibra de carbono o de poliamida, en este último caso, preferentemente una poliamida aromática como el Kevlar^R

5 y con,

dicho poliéster a1), a base de un componente ácido constituido por al menos el 60 % en mol de ácido y/o anhídrido maléico y de un componente polioliol constituido por al menos el 70 % en mol de propilenglicol (PG), con el posible restante seleccionado entre el dipropilenglicol (DPG) y/o el etilenglicol (EG) y/o el dietilenglicol (DEG) y/o el neopentilglicol (NPG) y/o el 2-Me propanodiol (2-MPD) y/o butanodiol (BD) y/o pentanodiol (PD) y/o hexanodiol (HD), en los tres últimos casos de dioles, dichos dioles incluyen sus derivados sustituidos metilo y/o etilo.

[0010] La resina a) puede ser a base de a1) resina de poliéster insaturado o a base de una mezcla de a1) y a2) resina de viniléster como se ha definido más arriba (mezcla = a1) + a2)). Dicho poliéster insaturado a1) puede ser una mezcla de al menos dos resinas de poliésteres insaturados como los descritos más arriba. Igualmente, dicho viniléster a2) puede ser una mezcla de al menos dos resinas de vinilésteres. Preferentemente, en el caso de una mezcla de vinilésteres, esta mezcla contiene al menos un viniléster a base de resinas epóxicas fenol-formaldehidas de tipo epoxi-novolac, y más preferentemente dichos vinilésteres fenol-formaldehidos constituyen al menos el 50 % en peso de dicha mezcla de vinilésteres. Hay que señalar que se pueden usar los dos términos «resina de poliéster insaturado» o «poliéster insaturado», que significan lo mismo a falta de otra especificación más concreta. La misma precisión es válida para los términos «resina de viniléster» y «viniléster». En ambos casos, el peso de dicha resina a) que se tiene en cuenta es el material seco (resina) sin diluyente. Preferentemente, la resina a) está hecha o exclusivamente a base de poliéster insaturado a1) como se ha definido anteriormente (incluida una mezcla de poliésteres insaturados) o a base de una mezcla entre a1) y a2) (mezcla = a1) + a2)), como las definidas más arriba (a2) = viniléster) con una proporción de poliéster insaturado a1) de más del 50 % y preferentemente de al menos el 70 % en peso respecto del peso de dicha mezcla de a1) + a2). En caso de que dicho viniléster a2) sea fenol-formaldehído, dicha mezcla a1) + a2) puede hacerse con cualquier otra proporción entre a1) y a2).

[0011] Los expertos en la materia en el ámbito de los materiales composites o de los gel coats conocen perfectamente la resina de poliéster insaturado y/o la resina de viniléster.

[0012] En general, se obtiene un poliéster insaturado por reacción de policondensación (esterificación) entre un componente ácido que contiene al menos un ácido y/o un anhídrido policarboxílico (poliácido) que contiene una insaturación etilénica, como el ácido y/o el anhídrido maléico, en presencia eventual de un poliácido/anhídrido saturado, con un componente polioliol, como el propilenglicol (PG).

[0013] Un viniléster es un oligómero epoxi-acrilato, resultante de la esterificación con ácido (met)acrílico de un oligómero poliepoxidado, por ejemplo diepoxidado al final de la cadena como el éter diglicidil de bisfenol A (DGEBA) o multiepoxidado (funcionalidad superior a 2) como las resinas fenol-formaldehidas epoxidadas, y más concretamente las resinas epoxi-novolac.

[0014] Preferentemente, dicho viniléster a2) se selecciona de forma que haya al menos un viniléster derivado de una estructura epoxidada fenol-formaldehida, más preferentemente de funcionalidad superior a 2 y aún más preferentemente de 3 como mínimo y aún más concretamente de 7 como mínimo y más concretamente todavía, de una resina epoxi-novolac. Estas resinas epoxidas fenol-formaldehidas precursoras de vinilésteres en cuestión, tienen, preferentemente, una estructura lineal y se obtienen por reacción de condensación entre la epoclorhidrina y condensados fenol-formaldehido. Dichos vinilésteres tienen preferentemente índices de ácidos inferiores a 20.

[0015] Según un modo particularmente preferido, dicho componente diluyente reactivo b) consta de:

b1) un monómero que contiene:

b1a) al menos un monómero vinilo o alilo aromático elegido entre: el estireno y/o el viniltolueno y/o terc-butil metil éter y/o divinilbencenos, diviniltoluenos, para los vinilos aromáticos y/o entre los ftalatos de dialilo para los alilos aromáticos y eventualmente,

b1b) al menos un monómero (met)acrílico monofuncional, preferentemente elegido entre los monómeros metacrílicos, como el metacrilato de metilo (MAM) y el metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y opcionalmente

b2) al menos un monómero (met)acrílico multifuncional, que contenga al menos 2, preferentemente de 2 a 4 y más preferentemente de 2 a 3 funciones (met)acrílicas y más preferentemente todavía con dicho diluyente monómero b) que contenga al menos un monómero b1) y al menos un monómero b2) como se ha definido anteriormente. Más particular y preferentemente, la proporción de peso del monómero (met)acrílico multifuncional b2) es del 2 al 60 %, preferentemente del 2 al 40 % y aún más preferentemente del 5 al 30 % del peso total del componente diluyente b).

[0016] Los más preferidos entre dichos monómeros b1a) son el estireno y/o viniltolueno y los más preferidos entre dichos monómeros (met)acrílicos b1b) son los monómeros metacrílicos, como el metacrilato de metilo (MAM) y/o el metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA). Dicho componente b) cuenta con una primera parte de diluyente reactivo, presente con la resina diluida en origen, porque los productos comerciales de resinas de poliésteres insaturados o devinilésteres están diluidos y, normalmente, contienen en origen una proporción del 25 al 45 % en peso de diluyente reactivo, como el estireno. En dicho monómero diluyente b) se tiene en cuenta el monómero diluyente de un posible aditivo de este compuesto, como los aditivos reológicos de tipo bentonita (por ejemplo Claytone®) en dispersión en el estireno.

[0017] Una segunda parte de diluyente reactivo b) puede ser eventualmente necesaria para ajustar la proporción final de diluyente reactivo b) en la composición termoendurecedora final o formulación de aplicación final, en función de las necesidades de la aplicación buscada (ajuste de viscosidad).

[0018] Entre los monómeros b2) que pueden utilizarse para la invención, se pueden citar los siguientes: butano-1,4-diol di(met)acrilato (BDD(M)A), butanodiol 1,3 di(met)acrilato (BGD(M)A), trimetilol propano tri(met)acrilato (TMPT(M)A), etilenglicol di(met)acrilato (EGD(M)A), dietilenglicol di(met)acrilato (DEGD(M)A), hexametilenglicol di(met)acrilato (HMD(M)A), pentaeritritol tetra(met)acrilato (PETT(M)A), neopentilglicol di(met)acrilato (NPGD(M)A). Los monómeros b2) preferidos son los monómeros metacrílicos. El monómero b2) más preferido es el BDD(M)A y el más preferido todavía es el BDDMA.

[0019] El agente de expansión c) se descompone preferentemente en un intervalo de temperatura de 130 a 350°C, más preferentemente de 200 a 320°C. Dichos derivados de melamina pueden ser compuestos como el melam, melem, melón, cianurato de melamina, fosfato de melamina o borato de melamina. El melam, melem y melón, son derivados cíclicos condensados de la melamina (con eliminación de amoníaco) derivados perfectamente conocidos para los expertos en la materia. El melam corresponde a la condensación de dos moléculas de melamina con eliminación del amoníaco, el melem es una estructura condensada de 3 ciclos derivado del melam por eliminación de amoníaco, y el melón es la forma policondensada del polímero poliamina derivado del melam. El componente c) preferido es la melamina y sus derivados, como el melam, el melem, el melón siendo la melamina la más preferida, con una temperatura de descomposición (para la melamina) cercana a los 300°C.

[0020] Los componentes c), d), e), f), g), se añaden preferentemente en forma de polvo a la composición de resina a) diluida con (que contenga) el diluyente b) y donde dicho componente h) puede ser líquido o sólido en el caso de ciertos aditivos y las cargas son sólidas. La proporción de dicho diluyente b) puede ajustarse en el intervalo indicado anteriormente, para ajustar la viscosidad final de la formulación en función de la aplicación final y del procedimiento utilizado.

[0021] En el caso de la aplicación para estratificados y otras aplicaciones, excepto para las aplicaciones de pultrusión y «compounds» (como BMC, moldeo por compuesto a granel), se ajusta la viscosidad de dicho compuesto termoestable si es necesario para obtener una viscosidad durante el uso inferior a 1500 mPa.s, preferentemente inferior a 1000 mPa.s y más preferentemente inferior a 500 mPa.s, dicha viscosidad está medida a 23°C y con un gradiente de cizalladura de 1000 s⁻¹. En el caso de la pultrusión, preferentemente, esta viscosidad es inferior a 2500 mPa.s.

[0022] El componente d) es opcional y puede estar presente en una cantidad que vaya de 0 a 250 partes, y preferentemente de 0 a 175 partes en peso de dicha resina a).

[0023] El componente e) es un agente precursor de carbonización, también conocido como «char source», su función es favorecer la formación de una película carbonizada protectora que, por la expansión previa causada por la descomposición térmica del agente c), se convierte así en una pantalla (coquilla expandida carbonizada), aislante térmico (escudo térmico) y que protege el material de la exposición al fuego.

[0024] La presencia del componente g) y/o eventualmente del componente d) proporciona una tendencia a

mejorar la consistencia del escudo térmico protector, formado tras la exposición al fuego. En ese caso, el componente d) está presente en una proporción que va hasta 250, preferentemente hasta 175 partes en peso para 100 partes de resina a).

5 **[0025]** En función de la aplicación, los otros aditivos h) pueden ser aditivos de reología, como la sílice pirogenada o las arcillas/bentonitas, por ejemplo las Claytone® o los aditivos antirretracción o LP (low profile) o aditivos dispersantes (tensioactivos) o agentes humectantes o agentes de desmoldeo, pigmentos, pastas colorantes o cargas minerales como el carbonato de calcio o el talco (silicato de magnesio dihidroxilado) o boehmita (óxido hidróxido de aluminio: Al(OH)).

10

[0026] Estos otros aditivos h) se pueden adaptar en función de la aplicación final y en función del procedimiento de aplicación utilizado y los expertos en la materia de los compuestos termoestables los conocen perfectamente.

15 **[0027]** Dicho poliéster instaurado se obtiene por métodos conocidos por los expertos en la materia, por una reacción de policondensación entre un componente diácido y/o anhídrido carboxílico, que contenga un diácido o anhídrido etilénicamente insaturado como el diácido/anhídrido maléico (incluso en forma de ácido fumárico) y/o itacónico, preferentemente maléico y un componente polioliol. Preferentemente, dicho poliéster insaturado está hecho a base de un componente ácido constituido por el 60 al 100 % y preferentemente el 100 % en mol de ácido y/o de anhídrido maléico, siendo el resto, respecto al 100 % (es decir, de 0 al 40 % y preferentemente 0 %) preferentemente el ácido o anhídrido orto-ftálico y/o isoftálico. La proporción de ácido/anhídrido etilénicamente insaturado en el componente ácido controla el grado de insaturación y la reactividad de dicho poliéster. Dicho poliéster insaturado también puede ser un poliéster insaturado modificado con dicitopentadieno (DCPD). Preferentemente, el componente polioliol de dicho poliéster a1) está constituido por el 70 al 100 % en mol de propilenglicol (PG), o más preferentemente del 100 % en mol de PG, con el posible restante, como máximo al 30 % en mol y preferentemente al 0 % en mol de este componente polioliol, con dichos posibles polioles restantes elegidos como se ha especificado más arriba. Según un modo más particular de la presente invención, dicho poliéster a1) está hecho a base de un componente diácido constituido por el 60 al 100 % en mol de diácido/anhídrido maléico y a base de un componente polioliol constituido por el 70 al 100 % en mol de PG. Más preferentemente todavía, la resina de poliéster insaturado a1) es una resina con un componente ácido al 100 % mol de maléico y con un componente polioliol al 100 % de PG.

20

25

30

[0028] Las resinas de poliésteres insaturados a1) con al menos el 60 %, preferentemente del 60 al 100 % y más preferentemente el 100 % en mol de maléico en el componente ácido y al menos el 70 %, preferentemente del 70 al 100 % y más preferentemente el 100 % de PG en el componente polioliol, son más convenientes concretamente para formulaciones con un comportamiento antifuego que cumpla los criterios M1F1 según NF EN ISO 16-101.

35

[0029] La viscosidad del compuesto termoestable según la invención depende de la aplicación final y del procedimiento de aplicación utilizado. Los compuestos termoestables para estratificados tienen una viscosidad inferior a 1500 mPa.s, preferentemente inferior a 1000 mPa.s y más preferentemente inferior a 500 mPa.s a 23°C para un gradiente de cizalladura de 1000 s-1.

40

[0030] Los compuestos según la presente invención presentan las siguientes ventajas respecto de los compuestos conocidos según el estado de la técnica:

45

- compuestos fluidos y fáciles de aplicar por los procedimientos conocidos de aplicación citados anteriormente, sin halógenos, sin compuestos tóxicos (CMR) y compuestos que cumplen al menos el criterio HL2 y preferentemente HL2 y HL3 según la exigencia R1 de la norma prCEN/TS 45545-2:2008.

- a la vez resistencia al fuego como se ha indicado, asociado a un mantenimiento del comportamiento mecánico del material y con una toxicidad y una opacidad reducida de los humos emitidos.

50

[0031] Más concretamente, dichos compuestos son estables en términos de evolución de la viscosidad con los tiempos de almacenamiento, con un aumento en dos meses de almacenamiento que no sobrepasa el 15 % respecto de la viscosidad inicial del compuesto (formulación).

55

[0032] Así mismo se divulga un compuesto termoestable que sirve para la preparación (precursor) de un compuesto termoendurecedor según la invención como la que se define más arriba, dicho compuesto (precursor) consta o está constituido por componentes a) y b) como los que se han definido más arriba. Más concretamente, este compuesto (precursor) está constituido por la resina a) y los monómeros b) como los que se han definido más

arriba, es decir, sin los otros componentes.

[0033] La presente invención se refiere también a un procedimiento de preparación del compuesto termoestable según la invención, dicho procedimiento se compone de las etapas de mezcla de un compuesto precursor como el que se ha definido más arriba con dichos componentes c), d), (d) si está presente), e), f), g), (g) si está presente) y h) (h) si está presente) como los que se han definido más arriba y eventualmente consta de una última etapa de adición de dichos refuerzos i).

[0034] La presente invención se refiere también a un compuesto de moldeo para piezas de composites o a un compuesto de aplicación para estratificados o compuesto de adhesivo estructural o de masilla o de hormigón de poliéster o de masas de colada o de gel coat o de top coat, donde dicho compuesto consta al menos de un compuesto termoestable como el que se ha definido más arriba según la invención. Dicho compuesto puede ser un compuesto de moldeo composite entre: BMC (Bulk Molding Compounds), AMC (Advanced Molding Compound), CIC (Continuous Impregnating Compound) que son conocidos por los expertos en la materia que conoce bien los compuestos de moldeo para composites. Dichos compuestos contienen como refuerzos i), fibras naturales como las fibras de cáñamo y/o de lino y/o fibras sintéticas y/o tejidos correspondientes y en concreto fibras de vidrio o de carbono o de poliamida, en concreto de poliamida aromáticas, y los tejidos correspondientes.

[0035] Según otra posibilidad, dicho compuesto puede ser un compuesto de aplicación por pultrusión para piezas de composites, por ejemplo para perfiles de canaletas eléctricas o por proyección (pistola) o por contacto (rodillo) para estratificados, por ejemplo para las piezas de cerramientos, para los paneles y las piezas industriales o por infusión para piezas industriales o por centrifugado para conductos y canalizaciones o por inyección/compresión (RTM: Resin Transfer Molding) para piezas de transporte (como las cabinas) o por enrollado de filamento para silos y contenedores o por colada para el hormigón de poliéster o impregnación continua para placas onduladas. Según otra posibilidad, puede tratarse de un compuesto de adhesivo estructural para ensamblado de piezas de composite o de un compuesto de gel coat o de top coat, pigmentado o no pigmentado.

[0036] Los usos particularmente buscados en los compuestos termoestables como los que se definen según la presente invención se refieren a la fabricación y la utilización de piezas de composites moldeadas o a otras piezas de composites, como las piezas de composite estratificadas o adhesivos estructurales o masillas o gel coats o top coats u otros revestimientos o piezas industriales, en el ámbito de la resistencia al fuego. Más concretamente, los materiales que resultan de este uso de compuestos termoestables son resistentes al fuego y/o intumescentes.

[0037] Un uso preferido se refiere a las aplicaciones en el ámbito del transporte, más concretamente en el ámbito del transporte automóvil, transporte ferroviario (más concretamente transporte urbano, en tren o en metro), transporte marítimo y transporte aeronáutico, en el ámbito de la construcción, en el ámbito de la ingeniería civil y obras públicas como los puentes y los túneles o en el ámbito del ocio y de mobiliario urbano como los parques de ocio.

[0038] Más concretamente, el uso del compuesto termoestable como el que se define según la presente invención se refiere a la fabricación y la utilización de: piezas de composites moldeadas o a otras piezas de composites, como las piezas de composite estratificadas o adhesivos estructurales o masillas o gel coats o top coats derivados, para el transporte ferroviario. Más concretamente, estas piezas y productos acabados cumplen al menos el criterio HL2 y preferentemente HL2 y HL3 según la exigencia R1 de la norma prCEN/TS 45545-2:2008.

[0039] Más concretamente, los compuestos termoestables según la invención se utilizan para la fabricación de paneles estructurales o para la fabricación de otras piezas de composites para los medios de transporte público como el transporte ferroviario (tren, incluso el tren de alta velocidad (TGV en Francia), el tren de cercanías (RER en Francia), el metro), el transporte marítimo (barcos) o transporte por carretera (camiones, coches).

[0040] Se pueden mencionar otras posibles aplicaciones:

- en la construcción: para revestimientos (renovación sobre un soporte existente, hormigón u otro) o instalación de paneles estructurales durante la construcción,
- aplicación de hormigón para construcciones u obras públicas: ya sea el zunchado de hormigones existentes (como túneles o puentes) ya sea la protección de elementos existentes (como los pilares), o la realización de hormigón polímero intumescente, como sustituto del cemento hidráulico,
- aplicación con función integrada, por ejemplo, realización de encofrados con estratificado intumescente, en los que el hormigón estructural tradicional será colado, este procedimiento se puede aplicar en el ámbito de los pilares

estructurales o en el ámbito de las losas de hormigón, etc.

[0041] Finalmente, la presente invención se refiere a piezas de composites moldeadas o a otras piezas de composites transformadas o a revestimientos, uniones o aplicaciones de adhesivos estructurales o a masillas para composites y gel coats, aplicados sobre dichas piezas de composites o sobre otros sustratos, con dichas piezas o dichos revestimientos o gel coats o top coats o juntas (o aplicaciones) que resultan de la reticulación de al menos un compuesto termoestable como el que se define según la presente invención, y dichos productos acabados tienen un carácter intumescente.

10 **[0042]** Más concretamente, dichas piezas de composite, moldeadas o transformadas, revestimientos o juntas o aplicaciones de adhesivos estructurales o de masillas o de gel coats o top coats, como los que se definen en la presente invención, tienen un comportamiento antifuego que cumple al menos el criterio HL2 y más preferentemente el criterio HL3 según la exigencia R1 de la norma prCEN/TS 45545-2:2008.

15 **Parte experimental**

A) Materias primas utilizadas: ver tabla 1 a continuación

[0043]

20

Tabla 1: Materias primas utilizadas, referencias y origen

Referencia producto	Proveedor	Función técnica	Naturaleza química
EPOVIA® OPTIMUM KRF 1001	Cray Valley	Resina de viniléster	Viniléster a base de Bisfenol A: 41,5 % estireno (% resina seca: 58,5 %); Viscosidad: 4,5 dPa.s (25 °C), IA < 8
EPOVIA® OPTIMUM KRF 1051	Cray Valley	Resina de viniléster	Viniléster a base de epoxy-novolac: 30,0 % estireno (% resina seca: 70,0 %); Viscosidad: 4,5 dPa.s (25°C), IA< 15 y de funcionalidad de 3,6
NORSODYNE® S86407TB	Cray Valley	Resina de poliéster insaturado (UPR)	UPR a base de maleato isoftalato NPG y de DPG: 42,0 % estireno (% resina seca: 58,0 %); Viscosidad: 8,5 dPa.s (25°C)
Enydyne® C40 8161 C	Cray Valley	Resina de poliéster insaturado (UPR)	UPR modificada DCPD clasificada M2F1 según NF EN ISO 16-101, utilizada como resina de soporte (sustrato) de estratificación
Norsodyne® G 703	Cray Valley	Resina de poliéster insaturado (UPR)	UPR a base de maleato (46% mol) - isoftalato (54%) de PG (100%): 44,5 % estireno (% resina seca: 55,5 %); Viscosidad: 3,2 dPa.s (25°C)
Norsodyne® UPEX 081341	Cray Valley	Resina de poliéster insaturado (UPR)	UPR a base de maleato (100 %) de PG (100 %), I _A =3 e I _{OH} = 67, 35,9 % estireno (64,1 % resina seca), Viscosidad 5,7 dPas (25°C)
HDK® N20	WACKER	Agente reológico según h)	Sílice pirogénica
Claytone® PS3	Chimilab Essor	Aditivo reológico h)	bentonita modificada sal de amonio cuaternario
Estireno	Total Petro Chemical	Diluyente reactivo b1a)	Estireno (>99,7 % de pureza)
Sartomer® SR 214 (BDDMA)	Sartomer	Diluyente reactivo b2	Butano-1,4-diol dimetacrilato (BDDMA)
MAM	ARKEMA	Diluyente reactivo b1b	Metacrilato de metilo
FR CROS® 484	Budenheim	Derivado fosforado según f)	Polifosfato de amonio modificado con 32,5 % P y D50 de 18 μ (n> 1000)

Trietilfosfato	INNOCHEM	Derivado fosforado según el ejemplo 36 de WO 97/3105	Pureza > a 99,5
Melamina	ECEM	Agente expansión según c)	Melamina
Charmor® PM 40	Perstorp	Char source según e)	Pentaeritritol (95-100 %) dipentaeritritol (0-5 %)
APYRAL® 20 X	NABAL TEC	Componente d)	Trihidrato de aluminio (ATH) al 99,7 %, de superficie específica (BET) 1,2 m ² /g y densidad de 2,4 g/cm ³ y D90(μm) de 80
Durcal® 2	Omya	Cargas h)	Carbonato de calcio 33-47 % inferiores a 2 μm
Talco (Westmin® 8E)	Mondo Mineral	Cargas h)	Talco (silicato de magnesio dihidroxilado) Con el 60 % de tamaño inferior a 2 μm
BYK® - A555	BYK Chemie	Aditivo antiburbujas según h)	Solución polímera
BYK® - W940	BYK Chemie	Aditivo dispersante/humectante Antisedimentación	Ácido policarboxílico / copolímero polisiloxano IA: 130-170-: solución copolímera al 55 % ES
BYK® - W980	BYK Chemie	Aditivo dispersante/humectante h)	Solución al 80 % de sal de poliamina amidas insaturadas con poliésteres ácidos (Ia=40, lamina= 30)
Promotor D	AKZO Nobel	promotor de descomposición de peróxidos	Dietilacetoacetamida
EUMULGIN® SML 20	Cognis	Tensioactivo según h)	Monolaurato Sorbitán Polioxietilenado
MHPT	Albermarle Corp.	promotor de descomposición de peróxidos	Amina secundaria N-(2-hidroxi-etil)-N-metilpara-toluidina > 95% (pm 165,24)
Trigonox ®21S	AKZO Nobel	Cebador peróxido	Peroxi-2-etilhexanoato de terbutilo
Trigonox ®C	AKZO Nobel	Cebador peróxido	Peroxibenzoato de terbutilo
Butanox® LPT	AKZO Nobel	Cebador peróxido	Peróxido de metiletilcetona en el ftalato de diisobutilo/Oxígeno activo: 8,4 -8,6 %
Butanox® M50	AKZO Nobel	Cebador peróxido	Peróxido de metiletilcetona en el ftalato de dimetilo Oxígeno activo: 8,8 - 9,0 %
Accelerator® NL -23	AKZO Nobel	Acelerador de descomposición de peróxidos	Solución de sal de 2-etilhexanoato de cobalto y de dimetilaniolina en un solvente tipo «white spirit»
Accelerator NL -51 P (Co 6%)	AKZO Nobel	Acelerador de descomposición de peróxidos	Solución de sal de 2-etilhexanoato de cobalto al 6 % en un éster alifático
Referencia producto	Proveedor	Función técnica	Naturaleza química
Soligen® stabilizer C	OMG Borchers	Acelerador de descomposición de peróxidos	Solución de sales orgánicas de cobalto al 21 % en un aceite mineral de parafina
Moulex ®352 A	ADDITEK	Aditivo según h)	Agente de desmoldeo pultrusión
Estearato de Zn 101-6	Peter Greven	Desmoldeante interno	Estearato de Zinc
Inhibitor NLC® 10	AKZO Nobel	Inhibidor	Para-terbutil catecol en solución al 10 % en un éster

Pasta blanca CV n.º 9557	Cray Valley	Pasta pigmentaria blanca	Pasta colorante blanca a base del 50 % de óxido de titanio en una resina de poliéster insaturado
MAT 123	VETROTEX	Refuerzo fibra vidrio según i)	Mat de vidrio con aglomerante en polvo - Mat 450 g/m ²
Roving P 192	VETROTEX	Refuerzo fibra vidrio según i)	Hilo continuo 4800 Tex / 4,8 g/m
Roving RB 2043	PPG	Refuerzo fibra vidrio según i)	Hilo continuo texturizado 5000 Tex / 5 g/m

*Claytone® PS3: mencionada con el nombre simplificado «Claytone®» en la parte experimental que sigue

B) Pruebas de evaluación general de los rendimientos

5 1) Viscosidad inicial y evolución

[0044] La viscosidad de las resinas formuladas se ha medido con ayuda de un reómetro de Anton Paar (modelo MCR 100) con una geometría de «cilindros concéntricos» (modelo CC27 3539).

10 **[0045]** Se introducen 20 g aproximadamente de resina hasta la señal del sistema de medida del contenedor. El cilindro (móvil) se coloca en el banco de medida. Se regula la temperatura de la resina y se mantiene a $23 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

15 **[0046]** Se estabiliza la temperatura de la muestra y se somete a un gradiente de cizalladura de 1000s^{-1} durante 3 minutos. Se extrae el resultado pasados los 3 minutos.

2) Clasificación M y F según NF EN ISO 16-101

2.1) Clasificación M (ensayo por radiación) según prueba con epirradiador a partir del índice q según NF P 92-501

20 **[0047]** El índice q permite posicionar el material en la clasificación M, según la tabla de clasificación que sigue, donde MO corresponde a la mejor clasificación.

Valor	q = 0, sin inflamabilidad efectiva y PCS* < 2,5 MJ/k	0 < q < 2,5	2,5 ≤ q < 15	15 ≤ q < 50	q ≥ 50
Clasificación	M0	M1	M2	M3	M4

* PCS: Poder calorífico superior

25

2.2) Clasificación F

2.2.1 Prueba de opacidad en la cámara de humos según NF X 10-702

30 **[0048]** Se miden:

- la densidad óptica específica máxima Dm tras 20 minutos de prueba
- el valor VOF4 corresponde al oscurecimiento causado por el humo, medido en los 4 primeros minutos del ensayo (ver B)3.3.2)).

35

2.2.2. Prueba de toxicidad en el horno tubular y cromatografía según NF P 70-100

[0049] Primero se determina el índice ITC (índice de toxicidad convencional).

40 **[0050]** Después se calcula el índice global de humos IF, donde F0 corresponde a la mejor clasificación:

$$IF = (Dm/100) + (VOF4/30) + (ITC/2)$$

y este índice IF da la clasificación F según la tabla que sigue:

Valor	IF ≤ 5	5 < IF ≤ 20	20 < IF ≤ 40	40 < IF ≤ 80	80 < IF ≤ 120	IF > 120
Clasificación	F0	F1	F2	F3	F4	F5

5

Observación importante: en el marco de la norma prCEN/TS 45545-2:2008, todas las pruebas de toxicidad se han realizado en la cámara de humos y no en el horno tubular. Los gases se han analizado directamente en la cámara por FTIR. La muestra, en posición horizontal, se expone a una irradiancia de 50 kW/m². Además, los NOx (óxidos de nitrógeno) se tienen en cuenta igualmente en el cálculo del índice ITC.

10

3) MARHE, CFE, ITC, VOF4 y Ds(4) según prCEN/TS 45545-2:2008

3.1) Determinación del MARHE con el calorímetro de cono según ISO 5660-1

15 [0051]

El MARHE es el máximo del ARHE (Average Rate of Heat Emission) y se puede definir como el máximo de la velocidad media de emisión de calor durante la combustión. Matemáticamente, el ARHE corresponde a la integral de la curva del caudal calorífico. Cuanto más débil sea, mejor será el resultado.

3.2) Determinación del CFE con el panel radiante según ISO 5658-2

20

[0052] El objetivo de este ensayo es evaluar la propagación lateral de una llama. El parámetro que nos interesa es el CFE: flujo crítico en el punto de extinción en kW/m², es el flujo energético incidente en la superficie de la probeta (flujo en el punto situado sobre el eje intermedio horizontal) donde la llama deja de avanzar y por lo tanto puede apagarse.

25

[0053] La distancia de propagación lateral de la llama está correlacionada con un flujo energético determinado previamente cada 5 cm durante la calibración de los flujos. Unas marcas sobre el soporte permiten evaluar esta distancia. Cuanto más elevado sea el CFE, mejor será el resultado.

30 3.3) Determinación del Ds(4) y del VOF4 por la cámara de humos en posición horizontal según ISO 5659-2

3.3.1) Densidad óptica específica a los 4 minutos Ds(4)

35 [0054]

La medida del grado de opacidad del humo es el logaritmo decimal negativo de la transmisión relativa T de la luz a los 4 minutos, multiplicado por un factor calculado dividiendo el volumen V del recinto del ensayo por el producto de la superficie A expuesta de la probeta y de la longitud L del haz de la luz:

$$Ds(4) = (\log_{10}(100/T) + F) * (V/A * L)$$

40 con T en % y con F, factor dependiente de la densidad óptica del filtro

3.3.2) VOF4

45 [0055]

Valor acumulado de la densidad óptica específica en los 4 primeros minutos del ensayo:

$$VOF4 = Ds(1) + Ds(2) + Ds(3) + Ds(4)/2$$

3.4) ITC según prCEN/TS 45545-2:2008, según el Anexo C

50 [0056]

El índice de toxicidad convencional (ITC) se calcula por espectrometría infrarroja transformada de Fourier (FTIR) directamente en la cámara de humos. La técnica FTIR se utiliza para la identificación y la cuantificación de componentes constituidos por moléculas diatómicas y poliatómicas con enlaces heteronucleares.

55 [0057]

Se dirige un haz de luz a través de la célula de análisis y se recoge un interferograma en un momento predeterminado que corresponde a x minutos desde el inicio del ensayo, donde x corresponde a 4 y a 8 minutos respectivamente, y después los dos interferogramas correspondientes se convierten en espectros de absorción y

que hay que analizar.

[0058] Las concentraciones de gas presentes en la muestra se calculan a partir de los datos de la banda de absorción específica del compuesto, comparados con los espectros correspondientes a las mezclas de gas de referencia (patrones de referencia).

[0059] El cálculo del ITC se hace de la siguiente manera:

$$ITC = 0,0805 \cdot \sum_i (c_i/C_i)$$

10

con $i = 1$ a 8 para los 8 gases buscados-detectados (ver siguiente tabla). C_i es la concentración medida en mg/m^3 del gas i y C_i^r la concentración de referencia del mismo gas según la siguiente tabla de referencia:

Componentes gaseosos	CO ₂	CO	HBr	HCl	HCN	HF	NO _x	SO ₂
Concentración de referencia «Ci» mg/m^3	72000	1380	99	75	55	25	38	262

15 **[0060]** En el caso de las medidas de los ensayos presentados, la medida ITC retenida ha sido la que se realizó a los 8 minutos, como representante del resultado más desfavorable entre las 2 medidas realizadas.

[0061] Un parámetro ITC elevado significa que el material quema y emite más humo, con riesgo de intoxicación.

20

4) Crterios HL1, HL2 y HL3 según la exigencia R1 de la norma prCEN/TS 45545-2:2008

[0062]

Método	Parámetro medido (unidades)	HL1	HL2	HL3
ISO 5658-2	CFE (kW/m^2)	≥ 20	≥ 20	≥ 20
ISO 5660-1	MARHE (kW/m^2)	≥ 90	> 60 y ≤ 90	≥ 60
EN ISO 5659-2	Ds(4)	> 300 y ≤ 600	> 150 y ≤ 300	≤ 150
EN ISO 5659-2	VOF4 (min)	> 600 y ≤ 1200	> 300 y ≤ 600	≤ 300
EN ISO 5659-2	ITC	$> 0,9$ y $\leq 1,2$	$> 0,75$ y $\leq 0,9$	$\leq 0,75$

25

5) Clasificación IOL (Índice límite de Oxígeno) según ENISO 4589-2

[0063] Según la exigencia R27 de la norma prCEN/TS 45545-2:2008: HL1 si ≥ 28 , HL2 si ≥ 28 y HL3 si ≥ 32 .

30 C) **Preparación, procedimiento de aplicación y evaluación de los rendimientos:** compuestos termoestables según la invención y compuestos de referencia para comparación

1) Compuestos para estratificados

35 1.1) Preparación de las formulaciones de los ejemplos A, B, C, G, K e I

1.1.1) Preparación de la «pasta madre» de Claytone® al 6 % en masa en el estireno

[0064] Se dispersan 3,6 p de Claytone (Claytone® PS3) en 56,4 p de estireno monómero, seguidamente, la Claytone (arcilla/bentonita tratada con una sal de amonio cuaternario) se exfolia con una agitación enérgica (cizalladura elevada) con ayuda de una pala defloculante de 5 cm de diámetro y a 2000 rpm durante 15 minutos. La mezcla obtenida debe ser viscosa y consistente.

Preparación de las mezclas (formulaciones)

45

[0065] A la pasta madre, preparada en C)1.1.1), se añaden en un orden preestablecido y en agitación constante (pala defloculante de 5 cm de diámetro a 800 rpm) los siguientes constituyentes:

Componente	UPEX 081341	BDDMA	BYK® 980	MHPT	NLC ® 10	Pasta blanca CV n.º 9557	Estireno
Cantidad (p)	290*	50	7	2	1	15	55
* De los cuales 186 p de resina seca a) y 104 p de estireno							

[0066] Las cargas minerales y orgánicas se introducen en un segundo tiempo y siempre en agitación, según esta tabla:

5

Componente	APYRAL® 20X	CHARMOR® PM40	Melamina	FR CROS® 484
Cantidad (p)	195	50	100	195
*195 p APYRAL® 20X o carbonato de Ca o silicato de Mg (talco) en función de los ensayos				

[0067] Tras 10 minutos de agitación, la mezcla homogénea y fluida tiene un color blancuzco.

1.2) Aplicación y reticulación, recocido (condiciones)

10

[0068] Al componente (fórmula) preparado según el punto C)1.1) se añaden 2 p de acelerador (Co 6 %; NL 51 P de AKZO) y se mezcla suficientemente para obtener una dispersión homogénea de este acelerador, antes de añadir 15 p de peróxido (PMEC; Butanox M50 de AKZO) y de nuevo se mezcla la pasta de forma homogénea hasta una dispersión igualmente homogénea de este peróxido, para iniciar la reticulación radicalaria de la fórmula.

15

[0069] En esas condiciones, el tiempo de gel (100 g en recipiente) de la resina a 23°C es de 20 ± 5 minutos. Esta aplicación se ha utilizado para las composiciones que incluyen un poliéster insaturado o una mezcla de poliéster insaturado con un viniléster (50/50). En el caso particular de compuestos a base de vinilésteres, dicho acelerador se sustituye por 5 p de NL 23 de AKZO, y dicho peróxido por la misma cantidad del peróxido Butanox LPT de AKZO.

20

1.3) Preparación y acondicionamiento de las probetas del ensayo

[0070] Las probetas del ensayo según prCEN/TS 45545-2:2008 son el resultado de la impregnación de tres MAT 123 (con aglomerante en polvo) con la fórmula preparada según el punto C)1.2). El composite estratificado final contiene el 20 % ± 3 % de vidrio (MAT 123).

25

1.3.1) Preparación de los estratificados

[0071] Se deposita sobre una película de poliéster tereftalato (MYLARR) la cantidad apropiada de resina (preparada en C)1.2)) y se extiende sobre una superficie de 40 x 40 cm aproximadamente. A continuación se coloca un MAT 123 precortado de 40 x 40 cm sobre el lecho de resina. La impregnación y la eliminación de las burbujas de aire atrapadas se facilita usando un rodillo para sacar las burbujas, conocido en el ámbito de la estratificación.

30

[0072] Este operación se repite del mismo modo con los 2 MAT siguientes.

35

[0073] Se ajusta la cantidad de resina para humedecer bien el refuerzo de fibra.

1.3.2) Preparación de las probetas

40

prCEN/TS 45545-2:2008

[0074]

45

ISO 5660-1 (MARHE)	5 probetas de 10 x 10 cm x grosor
ISO 5658-2 (CFE)	3 probetas de 80 x 15,5 cm x grosor
ISO 5659 -2 (TTCNOF4/Ds (4))	5 probetas de 7,6 x 7,6 cm x grosor

NF EN ISO 16-101

50 **[0075]**

NF P 92-501 (Clasificación M) 5 probetas de 40 x 30 cm x grosor

NF X 10-702 (Opacidad)
NF P 70-100 (toxicidad)

5 probetas de 7,6 x 7,6 cm
2 x 1g

1.3.3) Recocido de las probetas

5

[0076] 24 horas a temperatura ambiente, seguidas de 4 h a 120°C en estufa ventilada.

1.4) Compuestos (formulaciones) preparados y resultados

10 1.4.1) Ejemplos A, B, C, G, K e I

1.4.1.1) Preparación de las formulaciones

15 **[0077]** Se han preparado seis formulaciones para un peso total de 1020 partes según los ejemplos A, B, C, G, K e I que contienen los siguientes componentes en cantidades idénticas (constantes):

Componente	UPEX 081341	BDD MA	Estireno ajuste	Claytone® **	BYK® W980	MHPT	NLC® 10	Pasta blanca CV n.º 9557
Cantidad (p)	290*	50	55	60**	7	2	1	15
* de los cuales 186 p de resina seca y 104 p de estireno * de los cuales 56,4 p de estierno y 3,6 de Claytone®								

[0078] El conjunto de estos constituyentes representa 480p. Los componentes en cantidades variables para cada ejemplo A, B, C, G, K e I figuran en la tabla 2 que sigue (para 290 p de resina UPEX 081341).

20

Tabla 2: Componentes complementarios con cantidades variables para las formulaciones de los ejemplos A, B, C, G, K e I

Ejemplos	A (invención)	B (invención)	C (invención)	G (invención)	K (invención)	I (comparación)
Mezcla según C1.4.1)	480	480	480	480	480	480
FR CROS® 484	195	195	195	135	305	0
CHARMOR® PM 40	50	50	50	35	78	0
ATH APYRAL® 20X	195	0	0	300	0	540
Talco	0	195	0	0	0	0
Carbonato de calcio	0	0	195	0	0	0
Melamina	100	100	100	70	157	0

25 1.4.1.2) Medición de los rendimientos

[0079] Según ISO 5660-1 sobre los estratificados preparados según las descripciones C)1.3.1 a C)1.3.3).

Ejemplos	A (invención)	B (invención)	C (invención)	G (invención)	K (invención)	I (comparación)
Viscosidad* a 1000 s ⁻¹ (dPa.s)	3,15	8,2	3,45	2,7	4,6	1,95
Rendimientos						
MARHE (kW/m ²)	70-52-49	48-34	59-44	79,5-83	25-33	102
Media MARHE (kW/m ²)	57	41	51	81	29	102

Clasificación según prCEN/TS 45545-2:2008 según criterio MARHE	HL3	HL3	HL3	HL2	HL3	HL1
* Medida realizada en reómetro de cilindros concéntricos según el procedimiento descrito en B1						

1.4.2) Ejemplos D, E y F (ver tabla 3)

1.4.2.1) Preparación de las formulaciones

5

[0080] Se han preparado tres formulaciones para un peso total de 1000 partes que contienen los siguientes componentes en cantidades idénticas (constantes):

Componente	UPEX 081341	Claytone ® 6 % estireno	BYK W980	MHPT	NLC ® 10	Pasta blanca CV n.o 9557	APYRAL® 20X	FR CROS ® 484	Char PM40	melamina
Cantidad (p)	290*	60**	7	2	1	15	195	195	50	100
* de los cuales 186 p de resina seca y 104 p de estireno										
* de los cuales 56,4 p de estierno y 3,6 de Claytone®										

[0081] El conjunto de estos constituyentes representa 915 p.

[0082] Los componentes en cantidades variables para cada ejemplo (D), (E) y (F) figuran en la tabla 3 que sigue.

Tabla 3: Componentes complementarios con cantidades variables para formulaciones de los ejemplos (D), (E) y (F)

Ejemplos	D (invención)	E (invención)	F (invención)
Mezcla según 1.4.2)	915	915	915
BDDMA	0	30	50
Estireno disolución (ajuste)	85	55	35

10 1.4.2.2) Medición de los rendimientos (ISO 5660-1)

[0083] Según la ISO 5660-1 sobre los estratificados preparados según las descripciones C)1.3.1 a C)1.3.3)

Ejemplos	D (invención)	E (invención)	F (invención)
Rendimientos			
Media MARHE kW/m ²	89	77	63
Clasificación prCEN/TS 45545-2:2008, según MARHE	HL2	HL2	HL2

15 1.4.3) Ejemplos M sin refuerzo de vidrio) y N (con refuerzo de vidrio)

1.4.3.1) Preparación de las formulaciones

[0084] Se han preparado dos formulaciones para un peso total de 1035 partes en peso según los ejemplos M 20 y N y que contienen los siguientes componentes en cantidades idénticas (constantes):

Componente	UPEX 081341	BDDMA	Estireno ajuste	Claytone® 6 % en estireno	Charmor® PM40	FR CROS ® 484	ATH Apyral 20X	Melamina	BYK® W980	MHPT	NLC® 10	Pasta blanca CV n.º 9557
Cantidad (p)	290*	50	70	60**	50	195	195	100	7	2	1	15
* de los cuales 186 p de resina seca y 104 p de estireno												
* de los cuales 56,4 p de estireno y 3,6 de Claytone®												

1.4.3.2) Preparación sin fibra de vidrio (M) y con fibras de vidrio (N)

a) Preparación de M

5

[0085] La fórmula descrita en C) 1.4.3.1) y preparada según el punto C)1.2) se cuele entre 2 planchas de vidrio de 35 x 30 cm previamente enceradas y lustradas cuya interfaz de 4 mm queda fijada con travesaños metálicos mientras que la estanqueidad se consigue con juntas elastoméricas.

10

[0086] Se libera la pieza de las planchas de vidrio tras la reticulación durante 24 h en el ambiente. Se hace un recocido según el procedimiento de C)1.3.3). Después se cortan tres probetas de 15 x 1 x 0,4 en la plancha colada para evaluar su IOL según EN ISO 4589-2

15 b) Preparación de N

[0087] Es el mismo procedimiento que para M, en cuanto al moldeo y a la preparación de las muestras que hay probar, salvo que la formulación incluye fibras de vidrio con una preparación de la formulación realizada según la descripción de los puntos C)1.3.1) a C)1.3.3).

20

1.4.3.3) Medición de los rendimientos

1.4.3.3.1) Evolución de la viscosidad de la mezcla (o compuesto) M en almacenamiento

25 **[0088]** El ensayo se realiza tomando una muestra de 20 g de una cantidad de 20 kg de compuesto M, acondicionada en un contenedor metálico de 25 kg, en una habitación climatizada a 2361°C. Medición de la viscosidad: descrita en el punto B.1).

Resultados: ver tabla 4 a continuación.

30

Tabla 4: evolución de la viscosidad en almacenamiento para el compuesto M

Duración de almacenamiento (días)	Viscosidad (dPa.s) a 23 ± 1°C/ 1000 s ⁻¹	% Variación (frente a viscosidad en origen)
0	2,6	0
26	2,8	7,8
71	2,9	11,5

1.4.3.3.2) Medición del IOL (Índice límite de Oxígeno) según EN ISO 4589-2 para M y N

35 Rendimientos antifuego en términos de Índice Límite de Oxígeno (IOL) en % de oxígeno: M: 65-66 % y N: 61-62 %

[0089] Según la exigencia R27 de la norma prCEN/TS 45545-2:2008 para el nivel HL3, el IOL debe ser superior o igual a 32. Es el caso de los dos ensayos examinados M y N.

40 1.4.4) Comparación respecto del estado de la técnica (WO 97/31056): ver tabla 5

1.4.4.1) Formulación preparada (O)

[0090] Preparación según el procedimiento descrito en C)1.1.3) a C)1.3).

45

Tabla 5: comparación con el estado de la técnica

REF	Ejemplo n.º 36 según WO 97/31056	Ejemplo O, según invención
Referencia resina UP	UPEX 081341	UPEX 081341
Cantidad resina diluida	340*	290*
BDDMA	0	50

Estireno de ajuste	100	70
Claytone® 6 %	0	60***
FR CROS® 484	0	195
REF	Ejemplo n.º 36 según WO 97/31056	Ejemplo O, según invención
CHARMOR® PM 40	0	50
ATH, APYRAL® 20X	0	195
Trietilfosfato	50	0
Melamina	200	100
Carbonato de Ca	400	0
BYK® W 980	7	7
MHPT	2	2
NLC®-10	0	1
Pasta colorante blanca CV n.º 9557	0	15
Total sin el sistema de cebado	1099	1035
NL51-P	2	2
PMEC	15	15
Estratificación		
% vidrio (3 MATS 123)	20 % aproximadamente	20 % aproximadamente
* De los cuales 218 p de resina seca a) y 122 p de estireno		
* De los cuales 186 p de resina seca a) y 104 p de estireno		
*** De los cuales 56,4 p de resina seca y 3,6 de Claytone®		

1.4.4.2) Medición de los rendimientos: ver tabla a continuación

[0091]

5

REF	Ejemplo n.º 36 según WO 97/31056	Ejemplo O, según invención
MARHE (kW/m ²)	142	59
Clasificación prCEN/TS 45545-2:2008, según MARHE	HL1	HL3

1.4.5) Ejemplo J en pultrusión

1.4.5.1) Preparación de la formulación

10

[0092] Se ha preparado una formulación que contiene los siguientes compuestos en las siguientes cantidades:

Componente	BDDMA	Claytone ® 6 %	Byk ® W980	NLC ® 10	Pasta blanca CV n.º 9557	FR CROS ® 484	Char ® Mor PM40	ATH Apyral ® 20X	Melamina	Moulex ® 352A	Estearato de Zn Trigo nox	Trigonox® 21S	Trigonox ® C
Cantidad (p)	50	60	7	1	15	195	50	195	100	7	10	2	10
* de los cuales 56,4 p de estireno y 3,6 de Claytone®													

[0093] El conjunto de estos constituyentes representa 702 p.

[0094] Los componentes complementarios y cantidades correspondientes figuran en la tabla 6 que aparece a continuación, para la formulación J.

5

Tabla 6: Componentes de la formulación J

Referencia	J (invención)
Mezcla según C 1.4.5.1)	702*
Resina UPEX 081341 (diluida)	290**
Estireno de ajuste	70
Total diluyente b)	280,4
MHPT	2
Peso total del compuesto	1064
* De los cuales 50 p de BDDMA y 56,4 de Estireno de la solución de Claytone®	
* De los cuales 186 p de resina seca a) y 104 p de estireno	

1.4.5.2) Preparación de los pultruidos

10

[0095] La formulación J preparada según C)1.4.5.1) está lista para ser usada y no es necesario añadir un acelerador (tipo Cobalto 6 %).

[0096] Los peróxidos Trigonox 21 S y Trigonox C, presentes en la mezcla inician el proceso de reticulación con una temperatura al menos superior a 60°C, por paso a través de una boquilla calentada.

15

[0097] Siguiendo un proceso continuo, las fibras de vidrio 16 hebras Roving P192 y 12 hebras Roving C 1698 pasan a un depósito que contiene la resina para ser impregnadas. A continuación se lleva el conjunto a un molde calentado a 140° C, a través de una boquilla de 5 cm x 0,5 cm. La resina se reticula y endurece durante su paso por el molde. El perfilado plano sale del molde en continuo a una velocidad de 0,5 m/s. La proporción de reticulación es superior al 95 % en este punto.

20

1.4.5.3) Medición del IOL (Índice límite de Oxígeno) según EN ISO 4589-2

[0098] Rendimientos antifuego en términos de Índice Límite de Oxígeno (IOL) en % de oxígeno:

25

REF	J
Índice Límite de Oxígeno (IOL) en % O2 (vol)	52-53

[0099] Según la exigencia de la norma prCEN/TS 45545-2:2008 para HL3, el IOL debe ser igual o superior a 32.

30

1.4.6) Fórmula del ejemplo O con la cara del lado del molde (brillante) y la cara vista (mate)

1.4.6.1) Preparación de las formulaciones

[0100] La fórmula O descrita en C)1.4.4) se prepara según el procedimiento C)1.1) a C)1.3) y es objeto de una evaluación completa según prCEN/TS 45545-2:2008 y NF EN ISO 16-101.

5 1.4.6.2) Medición de los rendimientos prCEN/TS 45545-2:2008 y NF EN ISO 16-101

[0101]

Tabla 7: Rendimientos de la fórmula O

Ejemplo O (invención)			Cara lado molde	Cara vista
Rendimientos EN 45545		Exigencia R1		
Ejemplo O (invención)			Cara lado molde	Cara vista
ISO 5660-1 prCEN/TS 45545-2:2008	MAHRE (kW/m ²)	HL2 60 < MARHE < 90 HL3 MAHRE < 60	62,0 (HL2)	59,9 (HL3)
ISO 5658-2	CFE (kW/m ²)	Mini 20	22,7 (HL3)	28,3 (HL3)
EN ISO 5659-2	Ds(4)	HL2 Maxi 300 HL3 Maxi 150	115 (HL3)	85 (HL3)
EN ISO 5659-2	VOF4	HL2 Maxi 600 HL3 Maxi 300	178 (HL3)	175 (HL3)
EN ISO 5659-2 prCEN/TS 45545-2:2008	ITC a 4 min	HL2 Maxi 0,9 HL3 Maxi 0,7	0,09 (HL3)	0,09 (HL3)
EN ISO 5659-2 prCEN/TS 45545-2:2008	ITC a 8 min	HL2 Maxi 0,9 HL3 Maxi 0,75	0,31 (HL3)	0,35 (HL3)
Rendimientos NF EN ISO 16-101				
NF P 92-501	Clasificación M	M1 0 < q < 2,5	q = 0,9 (M1)	q = 10 (M1)
NF X 10-702 / NF X 70-100	Clasificación F	F1 5 < IF < 20	IF = 11 (F1)	IF = 13 (F1)

2) Compuestos de gel coats intumescentes

10

2.1) Preparación del gel coat intumesciente

[0102] A la resina UPEX 081341 se añaden en un orden preestablecido y en agitación constante (pala defloculante de 5 cm de diámetro a 1200 rpm) los siguientes constituyentes: BYK® W 980, BYK® A 555, NL 51-P, Soligen® stabilizer C, Promotor D, Inhibidores, Eumulgin® SML20.

15

[0103] Las cargas minerales y orgánicas así como el estireno de ajuste se introducen en un segundo tiempo y siempre en agitación en este orden: HDK® N20, Charmor® PM 40, Melamina, FR CROS® 484, Estireno APYRAL® 20X y eventualmente, si está presente, la pasta colorante blanca CV n.o 9557. Tras 10 minutos de agitación, se obtiene una mezcla homogénea y fluida de color blancuzco. Los componentes en cantidades variables de los ejemplos P, Q y R figuran en la tabla 8 que sigue.

20

2.2) Procedimiento de aplicación y reticulación

[0104] Al gel coat bien homogeneizado preparado según c)2.1, se le añaden 18 p de peróxido PMEC (Butanox® M50 de AKZO) para iniciar la reticulación radicalaria del gel coat.

25

[0105] En esas condiciones, el tiempo de gel (200 g en recipiente) del gel coat a 25°C es de 10 ± 3 minutos.

[0106] Seguidamente se aplica el gel coat en un molde de vidrio previamente encerado con ayuda de una

30

pistola con aplicador y con un espesor de gel coat previamente determinado (ver tabla 8 y 9 a continuación).

2.3) Preparación y acondicionamiento de las probetas del ensayo

5 **[0107]** Se realiza la estratificación 1 hora después de la aplicación del gel coat descrita anteriormente. Esta se realiza con 3 mats con aglomerante en polvo de 450 g/m² impregnados de Enydyne® C40-8161CT y se acelera con 0,15 % en polvo de NL 51P de AKZO (solución de octoato de cobalto a 1 % de Co) y se cataliza con 1,2 % en peso de Butanox® M50, con una proporción ponderal fibra/resina de 20/80. La impregnación y la eliminación de las burbujas de aire atrapadas se facilita usando un rodillo para sacar las burbujas, conocido en el ámbito de la
10 estratificación.

[0108] Después de la reticulación completa, las probetas se mantienen a una temperatura entre 20 y 25°C durante 24 horas antes de volver a curarse (recocido) durante 4 horas a 120°C y antes de ser evaluadas siguiendo la norma prCEN/TS 45545-2:2008.

15 Ensayos realizados: ver tabla 8

P: Formulación sin ATH con 2 grosores de gel coat: 600 y 2000 micrones

Q: Formulación con ATH con 2 grosores de gel coat: 600 y 2000 micrones

R: Formulación con ATH y sin pastas colorantes, con 1 grosor de gel coat: 600 micrones

20

Tabla 8: compuestos de gel coats P, Q y R

REF	P	Q	R
Referencia resina a) diluida	Upex 081341	Upex 081341	Upex 081341
Cantidad resina a) diluida	100*	100*	100*
Estireno ajuste	40	40	13
BDDMA	0	0	0
FR CROS® 484	52	67	67
CHARMOR® PM 40	35	17	17
APYRAL® 20X (ATH)	0	67	67
Melamina	52	34	34
BYK® W 980	0	2,4	2,4
BYK® A 555	0,5	0,5	0,5
HDK®N20	2,2	2,2	2,2
pasta colorante blanca CV n.º 9557	28,3	33,1	0
NL 51-P	0,6	0,6	0,6
Soligen® stabilizer C	0,06	0,06	0,06
Promotor D	0,15	0,15	0,15
Inhibidores	0,22	0,22	0,22
Eumulgine ®SML20	0,22	0,22	0,22
TOTAL	311,25	364,45	304,35
Sustrato estratificado	C40-8161CT	C40-8161CT	C40-8161CT
Espesor gel coat µm	600 y 2000	600 y 2000	600
V5 (mPa.s)**	10760	5040	20320
V50 (mPa.s)**	2396	1420	7028
V5/50	4,49	3,55	2,89

* De los cuales 64,1 p de resina seca a) y 35,9 de estireno
 **V5 y V50: viscosidad Brookfield DV II a 5 y 50 revoluciones/minuto a 25°C con Mobile 4, para las composiciones de gel coats

Tabla 9: Resultados MARHE en función del compuesto y del espesor de los gel coats P, Q, R

	Espesor (µm)	ATH	Pasta colorante	MARHE (kW/m ²)	Clasificación R1 prCEN/TS 45545-2:2008
Ensayos					
P	600	No	Sí	41,5	HL3
P	2000	No	Sí	34,2	HL3
Q	600	Sí	Sí	44,5	HL3
Q	2000	Sí	Sí	38,1	HL3
R	6000	Sí	No	56,8	HL3

3) Ensayos adicionales con compuestos para estratificados

5

3.1) Preparación de las formulaciones de los ejemplos T, U, V, W, X, Y, Z con naturaleza de resina a) variable y con tasa constante de resina a) (en materia seca): ver compuestos en la tabla 10

[0109] La preparación se realiza siguiendo el procedimiento descrito en C)1.1) a C)1.3).

10

Tabla 10: Compuestos T, U, V, W, X, Y, Z con naturaleza variable de resina a)

Referencias	T	U	V	W***	X***	Y	Z
UPEX 081341 (diluida)	290*					145*	145*
NORSODYNE® G 703(diluida)		334*					
NORSODYNE® S 86407 TB(diluida)			285*				
EPOVIA® OPTIMUM KRF 1001 (diluida)				317*		158*	
EPOVIA® OPTIMUM KRF 1051 (diluida)					265*		133*
Total de resina seca a)	186	186	186	186	186	186	186
Estireno de la resina	104	148	99	131	79	117	92
Estireno ajuste	70	26	75	43	95	57	82
Total estireno (de resina + ajuste + Claytone®)	230,4	230,4	230,4	230,4	230,4	230,4	230,4
Claytone® 6 %	60**						
BDDMA	50						
BYK® 980	7						
BYK® 940	5						
MHPT	2						
Pasta blanca CV n.º 9557	15						
APYRAL® 20X	195						
CHARMOR® PM 40	50						
Melamina	100						
FR CROS® 484	195						
Total formulación	1039	1039	1039	1039	1039	1039	1039
* Cantidad de resina diluida para un total de 186 p de resina seca a) (para Y y Z: mezclas 50/50 de poliéster insaturado UP y de vinilésteres)							
** De los cuales 3, 6 p Claytone® (Claytone® PS3) y 56,4 p de estireno							
*** W y X no son compuestos de la presente invención							

3.2) Resultados de los rendimientos de los estratificados a base de las formulaciones T, U, V, W, X, Y, Z (según ISO

15 5660-1): ver Tabla 11

[0110]

Tabla 11: Rendimiento de intumescencia en función de la naturaleza de la resina a)

Ejemplos	T	U	V	W	X	Y	Z
Rendimientos							
MARHE (kW/m ²)	71,1-67,2	105,1-105,5	114,6-110,3	102,5-93,3	67,3-69,0	100,9-98,4	81,4-84,3
Media MARHE	69,1	105,3	112,5	97,9	68,2	99,6	82,9
Clasificación según criterio MARHE, según prCEN/TS 45545-2:2008	HL2	HL1	HL1	HL1	HL2	HL1	HL2

REIVINDICACIONES

1. Compuesto termoestable, caracterizado porque está exento de cualquier aditivo halógeno y de cualquier otra estructura halogenada en sus componentes y porque contiene:
- 5 a) para 100 partes en peso de una resina, peso expresado en peso de resina seca, que contiene:
- 10 a1) al menos un poliéster insaturado, con un índice de ácido inferior a 10, una combinación de a1) con a2) al menos una resina de viniléster, preferentemente elegida entre las resinas de vinilésteres derivadas de las resinas formofenólicas epoxidadas
- b) 40 a 200 partes en peso de al menos un diluyente reactivo seleccionado entre los monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con dicha resina,
- c) 20 a 110 partes en peso de al menos un agente de expansión por descomposición térmica, agente seleccionado entre: melamina y sus derivados, guanidina, glicina, urea, triisocianuratos, azodicarbonamida, preferentemente entre
- 15 d) la melamina y sus derivados y más preferentemente la melamina
- e) 0 a 250 partes en peso de trihidrato de aluminio
- f) 10 a 80 partes en peso de al menos un agente precursor de carbonización seleccionado entre: los polioles multifuncionales de azúcares, almidón, fécula de patata, el pentaeritritol (PET) y/o derivados de PET y/o eritritol y/o
- 20 sorbitol
- g) 50 a 200 de al menos un compuesto entre: al menos un derivado fosforado y/o al menos un derivado de ácido bórico
- h) opcionalmente, al menos un óxido metálico
- i) opcionalmente, otros aditivos y cargas
- 25 j) opcionalmente, refuerzos a base de fibras naturales o sintéticas y tejidos correspondientes
- y porque dicho poliéster a1) está hecho a base de un componente ácido formado de al menos el 60 % en mol de ácido y/o anhídrido maléico y de un componente poliol formado de al menos el 70 % en mol de propilenglicol, con el posible restante seleccionado entre el dipropilenglicol y/o el etilenglicol y/o el dietilenglicol y/o el neopentilglicol y/o el
- 30 2-Me propanediol y/o butilenglicoles y/o pentanodiolos y/o hexanodiolos.
2. Compuesto termoestable según la reivindicación 1, caracterizado porque tiene una viscosidad inferior a 1500 mPa.s, viscosidad medida a 23 °C con un gradiente de cizalladura de 1000s⁻¹.
- 35 3. Compuesto termoestable según la reivindicación 1 o 2 caracterizado porque dicho diluyente reactivo b) contiene:
- b1) un monómero que contiene:
- 40 b1a) al menos un monómero vinilo o alilo aromático elegido entre: el estireno y/o vinilotoluenos y/o tertbutilestireno y/o divinilbencenos, diviniltoluenos y/o entre los dialil ftalatos y eventualmente, b1b) al menos un monómero (met)acrílico monofuncional, y opcionalmente
- b2) al menos un monómero (met)acrílico multifuncional, que contiene al menos 2 funciones (met)acrílicas.
- 45 4. Compuesto termoestable según la reivindicación 3 caracterizado porque la proporción en peso de b2) es del 2 al 60 % del peso total del componente b).
5. Compuesto termoestable según la reivindicación 3 o 4 caracterizado porque dicho monómero (met)acrílico multifuncional b2) se elige entre: butanodiol di(met)acrilato (BDD(M)A), butanodiol 1,3 di(met)acrilato (BGD(M)A), trimetilol propano tri(met)acrilato (TMPT(M)A), etilenglicol di(met)acrilato (EGD(M)A), dietilenglicol di(met)acrilato (DEGD(M)A), hexametilenglicol di(met)acrilato (HMD(M)A), pentaeritritol tetra(met)acrilato (PETT(M)A), neopentilglicol di(met)acrilato (NPGD(M)A).
- 50 6. Compuesto termoestable según una de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado porque dicho monómero (met)acrílico multifuncional b2) es el butenglicol 1,4 di(met)acrilato (BDD(M)A).
7. Compuesto termoestable según una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque dicho monómero (met)acrílico multifuncional b2) es metacrílico.

8. Compuesto termoestable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicho poliéster insaturado a1) está hecho a base de un componente ácido constituido por el 60 al 100 % de mol de ácido y/o de anhídrido maléico, el resto, respecto al 100 % siendo preferentemente el ácido o anhídrido orto-ftálico y/o isoftálico.
- 5 9. Compuesto termoestable según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicho componente poliol de dicho poliéster está formado por el 70 al 100 % mol de propilenglicol (PG).
- 10 10. Compuesto termoestable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque dicho poliéster a1) está hecho a base de un componente ácido constituido por el 100 % de mol de ácido y/o de anhídrido maléico y de un componente polio constituido por el 100 % en mol de PG.
- 15 11. Compuesto termoestable según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dicha resina a) se elige entre dichos poliésteres a1).
12. Compuesto termoestable según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dicha resina a) se elige entre las combinaciones de al menos un poliéster a1) con al menos un viniléster a2).
- 20 13. Compuesto termoestable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 caracterizado porque contiene un componente d) como el definido según la reivindicación 1, con una proporción en peso que va hasta 175 partes para 100 partes de dicha resina a).
- 25 14. Procedimiento de preparación de un compuesto termoestable como el que se ha definido según una las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque se compone de la etapa de mezcla de un compuesto que contiene o está constituido por dichos componentes a) y b) con dichos componentes c) a i).
- 30 15. Uso de un compuesto termoestable como el definido según una de las reivindicaciones 1 a 13 como compuesto de moldeo para piezas de composites o compuesto de aplicación para estratificados o compuesto de adhesivo estructural o de masilla o de hormigón de poliéster o de gel coat o de top coat.
- 35 16. Uso según la reivindicación 15, como compuesto de moldeo para piezas de composites seleccionado entre: BMC, AMC, CIC.
17. Uso según la reivindicación 15, como compuesto de aplicación para estratificados y piezas de composites por vía de pultrusión o por colada o por proyección o por contacto o por infusión o por centrifugado o por inyección/compresión (RTM) o por enrollado de filamento o por impregnación continua.
- 40 18. Uso según la reivindicación 15, como compuesto de adhesivo estructural para el ensamblaje de piezas de composites.
- 45 19. Uso según la reivindicación 15 como compuesto de gel coat o de top coat, pigmentado o no pigmentado.
20. Uso de un compuesto termoestable como el que se define según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque se refiere a la fabricación y la utilización de piezas de composite moldeadas o a otras piezas de composite estratificadas o adhesivos estructurales o masillas o gel coats o top coats, en el ámbito de la resistencia al fuego.
- 50 21. Uso según la reivindicación 20, caracterizado porque se refiere a las aplicaciones en el ámbito del transporte, en el ámbito de la construcción, en el ámbito de la ingeniería civil y obras públicas como los puentes y los túneles o en el ámbito del ocio y de mobiliario urbano.
- 55 22. Uso según la reivindicación 20 o 21, caracterizado porque dicha fabricación y uso se refieren al transporte ferroviario.
23. Piezas de composite moldeadas o estratificadas, revestimientos, aplicaciones de adhesivos estructurales o masillas o gel coats o top coats, caracterizadas porque dichas piezas o dichos revestimientos o aplicaciones de pegamentos o masillas o de gel coats o de top coats resultan de la reticulación de al menos un compuesto termoestable como el que se define según una de las reivindicaciones 1 a 13.

24. Piezas de composite, moldeadas o estratificadas, revestimientos o aplicaciones como las que se definen según la reivindicación 23, caracterizadas porque tienen un comportamiento antifuego intumescente que cumple al menos el criterio HL2 según la exigencia R1 de la norma prCEN/TS 45545-2:2008.
- 5
25. Piezas de composite moldeadas o estratificadas, revestimientos, aplicaciones de adhesivos estructurales o masillas o gel coats o top coats, caracterizadas porque dichas piezas o dichos revestimientos o aplicaciones de adhesivos o masillas o de de gel coats o de top coats resultan de la reticulación de al menos un compuesto termoestable como el que se define según una de las reivindicaciones 8 a 10.
- 10
26. Piezas de composite, moldeadas o estratificadas, revestimientos o aplicaciones como las que se definen según la reivindicación 25, caracterizadas porque tienen un comportamiento antifuego que cumple los criterios M1F1 según la norma NF 16-101.
- 15
27. Gel coats o top coats según las reivindicaciones 23 y 24, caracterizados porque tienen un comportamiento antifuego intumescente que cumple al menos el criterio HL3 según la exigencia R1 de la norma prCEN/TS 45545-2:2008.