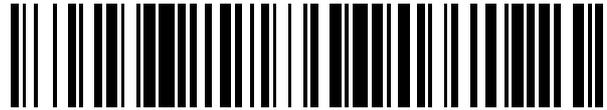


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 431**

21 Número de solicitud: 201830787

51 Int. Cl.:

C08L 67/06 (2006.01)
C08K 3/016 (2008.01)
C08K 3/32 (2006.01)
C08K 5/3492 (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01)
C09K 21/00 (2006.01)
B61D 33/00 (2006.01)
B61D 37/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

30.07.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

31.01.2020

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

12.06.2020

Fecha de concesión:

22.06.2020

45 Fecha de publicación de la concesión:

29.06.2020

73 Titular/es:

**POLYNT COMPOSITES SPAIN, S.L. (100.0%)
 AVENIDA REPUBLICA ARGENTINA, S/Nº
 09200 MIRANDA DE EBRO (Burgos) ES**

72 Inventor/es:

TORRELLES NOGUÉS, Antonio

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

54 Título: **MATERIAL COMPOSITE, PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN Y USO DEL MISMO**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a un material composite que comprende una resina ignífuga y gelcoat. La presente invención también se refiere al procedimiento para la elaboración de un material composite y a la utilización del material composite, en medios de transporte, preferiblemente ferroviarios, y la construcción. La presente invención también se refiere a una pieza de un transporte ferroviario que comprende el material composite.

Figura 2B



ES 2 739 431 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

MATERIAL COMPOSITE, PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN Y USO DEL MISMO

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo de los materiales composites basados en resinas, a su procedimiento de fabricación y uso del mismo, en particular a su uso en ámbitos del transporte, la construcción, la ingeniería civil y obras públicas, ocio y mobiliario urbano, más en particular a su uso en materiales para ferrocarriles que cumplan con las especificaciones establecidas en la norma UNE EN 45545-2:2013+A1:2015, así como a los productos acabados obtenidos a partir de dichos materiales composites.

15 **Antecedentes de la invención**

A nivel europeo desde 1975 existe la asociación European Committee for Standardización más conocida por sus siglas en francés: CEN (Comité Européen de Normalisation) con sede en Bruselas. CEN ha ido publicando estándares en campos de actividad diversos. El primer estándar publicado en relación a los requisitos frente al fuego de vehículos ferroviarios fue CEN TS 45545:2009, que estructurado en 7 partes versa sobre la protección al fuego en vagones de ferrocarril. En 2012 CEN aprobó la versión EN (Norma Europea), pasando de Instrucción Técnica a Norma Europea. La última versión publicada en España por AENOR (Asociación Española de Normalización y Certificación) es de Enero de 2016: UNE-EN 45545-2:2013+A1:2015 *“Aplicaciones ferroviarias. Protección contra el fuego de vehículos ferroviarios. Parte 2: Requisitos para el comportamiento frente al fuego de los materiales y componentes”*.

En España la Normalización Europea en materia de Ferrocarriles se inicia mediante la Resolución de 10 de julio de 2009, de la Dirección General de Infraestructuras ferroviarias, por la que se aprueba la *“Especificación Técnica de Homologación de Material Rodante Ferroviario: Unidades Autopropulsadas”*. Disposición 13539, BOE 197 de 15 de Agosto de 2009 (3). Con anterioridad a esta fecha cada estado miembro del CEN tenía su propias Normas, que además no eran equivalentes entre sí. En España las Normas con las que trabajaba en sector del ferrocarril eran:

- Ensayo de reacción al fuego:

UNE 23727:1990. “*Ensayos de reacción al fuego de los materiales de construcción. Clasificación de los materiales usados en la construcción*”.

UNE 23721:1990. “*Ensayos de reacción al fuego de los materiales de construcción. Ensayo por radiación aplicable a los materiales rígidos o similares de cualquier espesor y los materiales flexibles de espesor superior a 5 mm*”.

UNE EN 13501-1:2002. “*Clasificación en función del comportamiento al fuego de los productos de construcción y elementos para la edificación. Parte 1: Clasificación a partir de datos obtenidos en ensayos de reacción al fuego*”.

- Ensayo de densidad y toxicidad de humos, para el cual se adoptan Normas Francesas (4):

NF X 10702:2006. Determinación de la densidad de humo

NF X 70100:2006. Determinación de los gases tóxicos.

En otros países europeos como Alemania, Inglaterra e Italia, existen también estándares nacionales propios:

Alemania: DIN 5510, DIN 4102. Inglaterra: BS 6853, BS 476. Francia: NF F 16-101, NF P 92-501, NF X 10702:2006, NF X 70100:2006. Italia: UNI 11170-3:2005.

Existen también estándares en USA (ASTM), etc. Incluso a nivel de empresas hay estándares establecidos, como la directriz técnica DT PCI /5A de RENFE.

La incorporación de la Norma UNE UN 45545-2:2013+A1:2015 ha supuesto tres ventajas fundamentales en cuanto al comportamiento al fuego de los materiales usados en los vehículos ferroviarios:

a) La existencia de un estándar supranacional, como el actual EN 45545-2:2013+A1, se impone como una necesidad, ya que con una única homologación se tiene acceso a los mercados de los 27 países que integran la CCE, y a los que además son miembros adscritos al CEN: Croacia, Turquía, Islandia, Noruega y Suiza.

b) Aunque no se cita explícitamente en la Norma, las especificaciones que se exigen no se alcanzan con resinas halogenadas, se impone el uso de agentes retardantes de llama alternativos, más respetuosos con el medio ambiente.

c) La norma, contemplada en su totalidad, supone un cambio muy importante en cuanto a seguridad, ya que no sólo se aborda el comportamiento al fuego de los materiales que forman parte de los ferrocarriles (en la parte 2), sino también aspectos como las barreras cortafuegos (en la parte 3), el diseño (en la parte 4), se amplían los requisitos de seguridad a trolebuses y vehículos de levitación magnéticos (en la parte 5), sistemas de

control y gestión del fuego (en la parte 6) y abordan también los requisitos de seguridad contra el fuego en instalaciones de líquidos y gases inflamables (en la parte 7).

5 La norma UNE EN 45545-1 define 4 categorías operacionales dependiendo de la infraestructura viaria de los trayectos (trayecto bajo tierra, estructuras elevadas, túneles, trayectos diáfanos, etc.). Define también 4 tipos de vehículos según la facilidad de evacuación lateral y la accesibilidad a zonas o estaciones de seguridad definitiva:

N: vehículos normales. A: vehículos sin conductor. D: vehículos de dos plantas. S: coches cama.

10

Adicionalmente, establece tres niveles de riesgo, de menos a más severidad son: HL1, HL2, HL3; identifica y clasifica todos los componentes del vehículo ferroviario; y define 26 Requisitos.

15 Por ejemplo, los requisitos típicos para materiales composites en base a resinas termoestables y fibras de refuerzo:

R1 componentes interiores (estructura y revestimiento). Portaequipajes. Consola de mandos.

R2 mesas y lavabos.

20

R3 bandas.

R6 estructura base del asiento de viajeros.

R7 superficies interiores de los pasillos. Paredes de la estructura externa del vehículo.

R17 parte frontal del tren.

25 Para cada Requisito se establecen especificaciones basadas en 17 normas ISO. A partir de las categorías operacionales y los tipos de vehículo, se genera la matriz de nivel de riesgo, que aparece en la EN 45545 Parte 2. Dicha matriz contempla tres niveles de riesgo siendo el más exigente el HL3. De este modo, por ejemplo, un vehículo ferroviario destinado a un tranvía entrará dentro del nivel de riesgo HL1, mientras que otro destinado
30 a un metro entrará dentro del nivel de riesgo HL3.

Tabla 1: Matriz de riesgo.

CATEGORÍA DE DISEÑO				
CATEGORÍA OPERACIONAL	N: VEHÍCULO ESTÁNDAR	A: VEHÍCULO AUTOMÁTICO SIN TRIPULACIÓN DE EMERGENCIA ENTRENADA A BORDO	D: VEHÍCULO CON DOBLE CUBIERTA	S: COCHE CAMA Y DE DESCANSO DE SIMPLE O DOBLE CUBIERTA
1	HL1	HL1	HL1	HL2
2	HL2	HL2	HL2	HL2
3	HL2	HL2	HL2	HL3
4	HL3	HL3	HL3	HL3

Para cada Requisito, en función del nivel de Riesgo se establecen las especificaciones que debe pasar el material a ensayo. Por ejemplo, para el Requisito 1:

5

Tabla 2: Especificaciones establecidas para el requisito R1 (paneles para interiores) para los tres niveles riesgo establecidos HL1, HL2 Y HL3.

Resultados de ensayo

REQUISITO 1

10

Método y número de ensayo	Parámetro	Número de ensayos	Media del parámetro medido	Parámetros que se tienen que cumplir R1-HL1	Parámetros que se tienen que cumplir R1-HL2	Parámetros que se tienen que cumplir R1-HL3
T02 ISO 5658-2	CFE (kW/m ²)	3	23,98 kW/m ²	≥ 20 kW/m ²	≥ 20 kW/m ²	≥ 20 kW/m ²
T03.01 ISO 5660-1: 50 kW/m ²	MARHE (kW/m ²)	3	85,02 kW/m ²	-	≤ 90 kW/m ²	≤ 60 kW/m ²
T10.01 ISO 5659-2: 50 kW/m ²	D _s (4 minutos) (adimensional)	3	121,03	≤ 600	≤ 300	≤ 150
T10.02 ISO 5659-2: 50 kW/m ²	VOF4 (min)	3	237,77 min	≤ 1200 min	≤ 600 min	≤ 300 min
T11.01 ISO 5659-2: 50 kW/m ² + EN 45545-2. Anexo C. Método 1	CIT _g (4 minutos) (adimensional)	3	0,029	≤ 1,2	≤ 0,9	≤ 0,75
T11.01 ISO 5659-2: 50 kW/m ² + EN 45545-2. Anexo C. Método 1	CIT _g (8 minutos) (adimensional)	3	0,146	≤ 1,2	≤ 0,9	≤ 0,75

15

20

25

Entre los ensayos más relevantes cabe indicar:

5 *ISO 5658-2:2006. "Propagación lateral de la llama".* Fundamento: Se mide flujo de calor crítico (CFE) (kW/m²) al que se extingue una llama que se propaga lateralmente, se aplica a paneles interiores situados en posición vertical. Se requieren para el ensayo piezas de 800mm x 155 mm y un espesor máximo de 70 mm.

10 *ISO 5660-1:2015. "Cono Calorimétrico".* Fundamento: se mide el parámetro denominado MARHE, que es el valor medio de la máxima velocidad de emisión de calor (KW/m²). El cono calorimétrico también da información sobre:

La variación de la pérdida de masa de la probeta a ensayo en el tiempo.

El calor generado por unidad de masa perdida

La variación de los humos generados en el tiempo

La variación en el tiempo de gases como: CO, CO₂, O₂, incluso HCl y HBr

15 *ISO 5659-2:2013. "Cámara de densidad y toxicidad de humos".* Fundamento: se miden densidad óptica y toxicidad de los gases generados al quemar una probeta de 75 mm x 75 mm hasta un espesor máximo de 25 mm por una fuente de calor de 50 KW/m² sin llama piloto, pudiendo también utilizar una fuente de 25 KW/m² en presencia de llama piloto, para ensayos en donde se prescribe una fuente de calor de esta potencia. Los
20 parámetros que se miden son:

D_s (4): Densidad óptica de humos a los 4 minutos de empezar el ensayo. Se obtiene del cociente entre transmitancia medida por el detector fotométrico en un instante "t" y el valor inicial de referencia. Es un número adimensional.

25

D_{s max}: Es la densidad máxima registrada durante el ensayo.

VOF4: Es el área de la gráfica D_s (densidad óptica de humos) en función del tiempo, hasta llegar a los 4 minutos.

30

CIT_G: Índice de Toxicidad Convencional. Es un número adimensional obtenido, siguiendo las pautas de la norma, al aplicar la siguiente expresión:

$$CIT_G = 0,0805 \times \sum_{i=1}^{i=8} \frac{C_i}{C_i}$$

c_i es la concentración del gas "i" en la cámara ISO 5659-2 expresada en mg/m^3

C_i es la concentración de referencia del gas "i".

Tabla 3: Valores de concentración de referencia C_i

Gas Componente		Concentración de referencia (mg/m ³)
Dióxido de Carbono	CO ₂	72000
Monóxido de Carbono	CO	1380
Ácido Bromhídrico	HBr	99
Ácido Clorhídrico	HCl	75
Ácido Cianhídrico	HCN	55
Ácido Fluorhídrico	HF	25
Óxidos de Nitrógeno	NO _x	38
Dióxidos de Azufre	SO ₂	262

5

El listado de componentes de un vehículo ferroviario es muy extenso, no obstante, como se ha indicado anteriormente, la Norma UNE EN 45545-1 permite agruparlos en 26 requisitos, para los que se aplican 17 normas ISO, existiendo para cada nivel de riesgo una especificación distinta, siendo la más severa la que corresponde al nivel de riesgo HL3. Los componentes que constituyen un vehículo ferroviario son listados y clasificados por la norma UNE EN 45455-1. Dichos componentes, sean paneles para revestimiento interior, asientos, mesas, etc. están constituidos por uno o varios materiales que previamente se han tenido que homologar en base a las especificaciones establecidas para cada requisito.

10

15

El estado de la técnica ha dejado claro que las resinas halogenadas no consiguen alcanzar las especificaciones de densidad-toxicidad de humos y en el mejor de los casos se pasa muy justo el ensayo del cono calorimétrico bajo los niveles de riesgo HL1 y acaso HL2, pero en ningún caso HL3 para los distintos requisitos que establece la norma. Los presentes inventores han evidenciado que con sistemas retardantes de llama basados en fósforo/nitrógeno y generando una capa intumescente se pueden conseguir, con mayor eficiencia que en el estado de la técnica, las especificaciones establecidas por la Norma UNE ISO 45545-2:2013+A1:2015 para los distintos requisitos y niveles de riesgo, incluso el máximo nivel de riesgo HL3

20

25

Existen patentes sobre materiales que cumplen las especificaciones establecidas por la norma UNE EN 45545-2 para algún o algunos requisitos y niveles de riesgo:

- Para cables, véase JP20171888248A.
- Para caucho, véase CN106280020A
- 5 - Para asientos, véase US9266541B2
- Para policarbonato, véase US20160347952, US8969447B2 y US9365729B2
- Para poliuretano, véase EP2726528A1
- Para composites con resinas termoestables y fibras de refuerzo, véase WO2010069465A2, que se refiere a un sistema de mejora de la reacción al fuego por
- 10 intumescencia mediante una formulación que satisfice los distintos requisitos y clases de riesgo que establece la norma UNE EN 45545-2.

Es importante tener claro qué es la intumescencia, cómo se forma y para qué sirve. Se dice que un recubrimiento es “intumescente” cuando presenta la capacidad de hincharse

15 al ser calentado por encima de una cierta temperatura generando una capa aislante del calor alrededor de los elementos que recubren.

En la formación de la intumescencia hay tres materiales principales:

- Polifosfato amónico, que por encima de 250°C se descompone liberando amoníaco gas, el cual provoca un proceso expansivo del material, similar al de la cocción del pan. Con suficiente oxígeno y temperatura, el gas amoníaco puede arder, generando más gases. Tras la liberación del amoníaco se tiene fundamentalmente ácido polifosfórico. El ácido polifosfórico es un poderoso deshidrante, capaz de deshidratar compuestos polihidroxílicos.

25 - Compuestos polihidroxílicos, tales como polisacáridos, por ejemplo almidón, disacáridos, por ejemplo sacarosa, incluso compuestos de menor peso molecular, por ejemplo, pentaeritrita, o derivados, por ejemplo, dipentaeritrita. Estos compuestos polihidroxílicos tienen la propiedad de ser carbonizados por deshidratación con ácido polifosfórico, el cual se hidroliza hasta ácido difosfórico o ácido pirofosfórico.

30 La capa carbonosa que se genera tras la reacción de deshidratación anterior se conoce como “char” y está constituida por carbono estructurado. Véase J. Troitzsch, *Plastics Flammability Handbook*. Principles, regulations, testing and approval. Munich: Hanser publishers. 2004.

35

- Melaminas como potenciadores del efecto expansivo por el amoníaco gas liberado en su descomposición térmica, potenciando al amoníaco gas liberado por el polifosfato amónico.

5 En la mayoría de los ensayos establecidos para los requisitos en los que se aplican composites de resinas termoestables y fibras de refuerzo, se aplica la norma ISO 5660-1:2015, por ejemplo, para tratar el ensayo del cono calorimétrico con una de calor de 50 kW para los ensayos que afectan a los requisitos exigibles a composites de resinas termoestables reforzados con fibras. Tras el ensayo, que dura 20 minutos, la probeta
10 queda totalmente destruida. Bajo estas condiciones de ensayo la única estrategia que permite obtener la mejor clasificación posible es mediante la formación de una capa intumescente que protege las zonas más internas de probeta de la energía calorífica.

Breve descripción de los dibujos

15

La figura 1 muestra la curva de reactividad de resina. A) Resina de viniléster: catalizada con 0,3% Co 6% y 2% PMEK 50%. B) Resina de viniléster: catalizada con 0,3% Co 6% 2% PMEK 50% y 0,1% pTBC 10%, en la que:

En términos generales, y ante una resina estándar, podemos tener un tiempo de gel de
20 alrededor de una hora cuando se usa 0,1-0,2% de sal de cobalto, como por ejemplo octoato de cobalto con un contenido en 6% en cobalto, y 1% de peróxido de metiletilcetona.

Cuando se usa 0,4-0,5% de cobalto y 2 % de peróxido de metiletilcetona podemos tener un tiempo de gel de unos 20 minutos. Cuando además añadimos un promotor el tiempo
25 de gel baja hasta 4 – 6 minutos.

Siempre partiendo de 23°C.

El sistema catalítico permite modular el tiempo de gel desde unos pocos minutos hasta más de 1 hora.

- Tg es el tiempo en minutos que corresponde al tiempo de gel, que coincide con el
30 momento en que la temperatura crece exponencialmente.

- Te es el tiempo en minutos que corresponde al tiempo de endurecimiento, que coincide con el punto de la máxima temperatura alcanzada.

- PIC es la temperatura máxima en °C que se alcanza.

35 La figura 2A muestra el aspecto de resina halogenada según el ensayo de los ejemplos. La figura 2B muestra el aspecto de una resina de base P/N intumescente.

La figura 3 muestra la altura de la capa intumescente formada después del ensayo del cono calorimétrico para las probetas G, H e I.

- 5 La figura 4 muestra la gráfica de correlación de la altura de la capa intumescente frente al % de fibra del vidrio del composite.

Descripción resumida de la invención

- 10 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un material composite que comprende una resina ignífuga y gelcoat tal como se indica en las reivindicaciones.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere al procedimiento para la elaboración de un material composite, según el primer aspecto de la invención.

15

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a la utilización del material composite, según el primer aspecto de la invención en medios de transporte, preferiblemente ferroviario, y la construcción.

- 20 En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a una pieza de un transporte ferroviario que comprende el material composite, según el primer aspecto de la invención.

Descripción de la invención

- 25 La presente invención se refiere a un material composite que comprende:

a) una resina ignífuga que consiste en

- 50 partes en peso de una resina que es una resina de poliéster insaturado de base DCPD en dilución de estireno, una resina de viniléster en dilución de estireno obtenida por reacción entre epoxibisfenol-A y ácido metacrílico, o una mezcla de ambas resinas en

- 30 cualquier proporción;

- de 20 a 40 partes en peso de polifosfato amónico;

- de 20 a 5 partes en peso de melamina;

- de 10 a 5 partes en peso de dipentaeritrita;

siempre que las partes en peso de polifosfato amónico, melamina y dipentaeritrita sumen

- 35 50 partes en peso;

b) gelcoat formado por una resina que es una resina de poliéster insaturado de base DCPD en dilución de estireno y una resina de viniléster en dilución de estireno obtenida por reacción entre epoxibisfenol-A y ácido metacrílico, o una mezcla de ambas resinas en cualquier proporción; estando dicha resina o resinas tixotropada con sílice pirogénica.

5

En una realización preferida, dicho material composite comprende además

c) pintura de acabado en base a una resina acrílica hidroxilada reticulada con isocianatos que contiene por cada 100 partes en peso de un componente A hasta 25 partes en peso de HDI (hexametildiisocianato), en el que dicho componente A comprende:

- 10 - Resina acrílica hidroxilada
- Aditivos reológicos
- Aditivos de superficie
- Disolvente
- Pigmentos
- 15 - Retardantes de llama (polifosfato amónico, melamina y dipentaeritrita).

En otra realización preferida, dicho material composite comprende adicionalmente fibras seleccionadas entre fibra de vidrio, fibra de aramida y fibra de carbono, o una mezcla de las mismas. Preferiblemente, dichas fibras son fibras de vidrio.

20

En otra realización preferida, dicho material composite comprende adicionalmente entre un 1 y un 4% en peso de resinas flexibles de poliéster insaturado que contienen anhídrido maleico, ácido adípico y hexanodiol.

25 En otra realización preferida, el gelcoat en dicho material composite tiene un espesor de 500 μm . Un mayor espesor, aparte de no ser económicamente satisfactorio, puede dar problemas de descuelgue y agrietamiento. Con este espesor estándar se pasan las especificaciones de la norma.

30 En otra realización preferida, la melamina y el polifosfato amónico en dicho material composite están en forma de partículas de 8 a 15 μm de tamaño, lo cual permite minimizar la sedimentación.

35 Debe entenderse que cualquiera de las realizaciones relativas al material composite puede combinarse entre sí.

La presente invención también se refiere a una pieza de un transporte ferroviario que comprende el material composite, según cualquiera de las realizaciones descritas en este documento. Por "transporte ferroviario" se entiende cualquier sistema de transporte de personas y mercancías guiado sobre una vía férrea, tal como por ejemplo tren, metro, tranvía, etc.

En una realización preferida, dicha pieza de un transporte ferroviario que comprende el material composite, es la estructura y revestimiento, el portaequipajes, la consola de mandos, mesas y lavabos, bandas, estructura base del asiento de viajeros, superficies interiores de los pasillos, paredes de la estructura externa del vehículo o la parte frontal del tren.

Explicación detallada del material composite para conseguir el objetivo de la invención

Las resinas requeridas para el material composite de la presente invención deben ser lo más reactivas posibles, puesto que se van a mezclar con retardantes de llama, y la mezcla resultante debe endurecer adecuadamente cuando se cataliza. Además, las formulaciones han de ser estables en el tiempo, por lo menos tres meses, para poder ser transportadas donde sean requeridas sin problemas de gelificación por interacción entre resina y retardantes de llama. También es exigible que la resina, formulada con los aditivos retardantes de llama, sea estable a la decantación de los retardantes de llama en el seno de la resina. Para evitar este problema se tiene que ajustar la viscosidad con aditivos reológicos de manera que la resina sea lo más fluida posible, para que se aplique con facilidad, pero que a su vez tenga la viscosidad suficiente para evitar la sedimentación de los aditivos retardantes de llama. La adición de aditivos reológicos como sílice pirogénica o BYK 605 permiten aumentar un poco la viscosidad de la resina, sin entrar en conflicto con su aplicación. Un 0,2-03% de sílice pirogénica o un 0,15 % de BYK 605 es suficiente. Obviamente el contenido en aditivos retardantes de llama debe permitir alcanzar la especificación de reacción al fuego y de densidad y toxicidad de humos requerida, sin que todo ello vaya en detrimento de las propiedades mecánicas del material composite que se quiere obtener.

Como orientación sobre la extensión en la que las resinas se van a aditar con retardantes de llama, generalmente el límite máximo se sitúa en el 50% para que se puedan cumplir las expectativas arriba señaladas.

Hay dos tipos de resinas interesantes para nuestros propósitos:

5 - Resinas de poliéster insaturado basadas en DCPD. Se reacciona previamente dicitopentadieno (DCPD) con anhídrido maleico dando un aducto con el que se fabrica poliéster por polimerización con un diol, como 1,2-propilenglicol, 1,4-butanodiol, etc. Este tipo de poliéster insaturado en dilución de estireno, como monómero reactivo, produce viscosidades más bajas que las obtenidas por reacción con anhídrido maleico. Las resinas de DCPD presentan, pues, la ventaja de que son fluidas. Además se pueden todavía diluir con algo más de estireno generando tras su curado materiales composites
10 con buenas propiedades mecánicas.

- Resinas de viniléster. Las resinas de viniléster se obtienen por reacción entre epoxibisfenol-A con ácido metacrílico dando lugar al monómero difuncional epoxibisfenol-A-metacrilato. La dilución de éste en estireno, como monómero reactivo, se conoce como
15 resina de viniléster. Existen más resinas de viniléster, pero en la presente invención sólo se considerará la del epoxibisfenol-A reaccionada con ácido metacrílico por ser muy reactiva y a la vez suficientemente estable para nuestros propósitos, presentando viscosidades muy bajas.

20 A parte del estireno, usado como diluyente reactivo por excelencia en poliéster insaturado, por su buena relación precio/calidad en relación a las propiedades mecánicas del material composite final manufacturado, deben considerarse los diluyentes acrílicos reactivos, que en algún caso nos pueden ser útiles: Pentaeritritoltetrametacrilato (PETTMA), Hexanodioldimetacrilato (HDMA, Trimetilolpropano triacrilato (TMPTA).
25 También nos pueden ser útiles los monómeros di- y/o tri-funcionales alílicos, tales como dialilftalato, dialilamaletato, dialilcianurato y dialiltrimelitato.

El sistema de curado de las resinas, es decir como endurecen o polimerizan, se lleva a cabo generalmente mediante el uso de sales de cobalto, tales como octoato de cobalto
30 disuelto en un disolvente, como "white spirit", con un contenido en cobalto del 6%, denominado acelerante, y un peróxido orgánico, tal como peróxido de metiletilcetona, con un contenido en oxígeno activo del 9%.

El mecanismo de curado, endurecido o polimerización consiste en que el peróxido
35 orgánico a niveles del 1,5 al 2,5 % disuelto en la resina que contiene los aditivos retardantes de llama es descompuesto por la sal de cobalto, que por lo general contiene

la resina sobre un 0,5%. La reacción entre el peróxido y el cobalto genera radicales orgánicos derivados del peróxido que causan la polimerización de la resina.

5 Durante la polimerización se produce una reacción exotérmica. El tiempo que tarda la resina en polimerizar depende de las proporciones de sal de cobalto y de peróxido orgánico (sistema catalítico), así como de la temperatura de partida e incluso de las condiciones de humedad. La exotermia de la polimerización puede condicionar la cantidad de resina que se puede polimerizar en una operación. El tiempo que tarda en curar depende del sistema catalítico.

10 La polimerización de la resina se puede modular, hasta cierto punto, mediante variantes en el sistema catalítico de peróxido orgánico y sal de cobalto. Mas peróxido, entre un 1,5 y 2,5%, para un % de sal de cobalto determinado hace que el tiempo de curado sea menor. Para un % fijo de peróxido orgánico entre 1,5 y 2,5%, cuanto mayor sea el % de sal de cobalto añadido menor será el tiempo de curado. Además de los % de peróxido orgánico y sal de cobalto, hay otras sustancias que afectan al sistema catalítico. Sustancias tales como dimetilacetoacetamida, dietilparatoluidina, dimetilanilina, y otras de la misma naturaleza, actúan como promotores del sistema catalítico a niveles del 0,1% al 0,2% sobre la resina, acortando el tiempo invertido en el curado. Otras sustancias, tales como para-tert-butilcatecol (p-TBC), a nivel de unos pocos g/Tn es capaz de alargar el tiempo invertido en el curado, así como de mejorar la estabilidad térmica de la resina. Estas sustancias tienen como común denominador que son compuestos con estructura fenólica, capaces de reaccionar con radicales formando radicales muy estables. Es decir, la presencia de compuestos fenólicos, tales como p-TBC, inhibe la reacción de la resina con radicales, alargando el tiempo de curado cuando se emplean en pequeñas dosis. A mayores dosis, podría inhibir totalmente el curado.

30 En el proceso de polimerización, la resina se va espesando hasta convertirse en un sólido, al principio poco rígido, pero con el transcurso de unas horas, se vuelve rígido. En el proceso de polimerización, los radicales generados por la descomposición del peróxido orgánico por la sal de cobalto son los responsables, cuando la viscosidad de la masa que polimeriza se hace elevada, la movilidad de los radicales está limitada y como consecuencia la reacción de polimerización transcurre más lenta. Es aceptado que el 95% de la polimerización transcurre en varias decenas de minutos, mientras que para conseguir la polimerización completa se pueden tardar varios días. En la práctica, los materiales composites de resina de poliéster y/o viniléster se someten a un ciclo de

calentamiento de varias horas a alrededor de 60°C para asegurar que la polimerización se ha completado. En el caso de las formulaciones de resinas que se presentan en la presente invención, se ha constatado que se alcanzan las mismas durezas superficiales de 40 barcol tanto sometiendo las piezas a un ciclo de calentamiento, como
5 prescindiendo de dicho calentamiento. Por lo general, este tratamiento permite mejorar las prestaciones mecánicas del material composite, en particular cuando se han aplicado resinas de media o baja reactividad.

En formulaciones de resinas con retardantes de llama, y en general las que contienen un
10 porcentaje elevado de sólidos añadidos, la reactividad de la resina es un parámetro importante a tener en cuenta. Cuanto más insaturadas sean las resinas tanto mayor será la reticulación que se consigue al copolimerizar con el monómero reactivo en el que van diluidas, generalmente estireno, dando un polímero final más reticulado, es decir, con un mayor número de enlaces carbono-carbono entre el estireno y el poliéster insaturado.

15 Cuanto más anhídrido maleico contenga el poliéster, mayor número de insaturaciones tendrá y por tanto más puentes de estireno se pueden formar. Los puentes de estireno contienen entre dos y tres moléculas de estireno, y ello queda condicionado por las velocidades relativas de copolimerización entre los radicales estireno y los radicales
20 poliéster insaturado.

De acuerdo con lo anterior, y mediante análisis de degradación del polímero final de poliéster, se sabe que por cada dos insaturaciones maleicas presentes en las moléculas de poliéster insaturado se requieren entre dos y tres moléculas de estireno para
25 conseguir un polímero final que presente las mejores prestaciones mecánicas posibles, así pues, cuanto más porcentaje tenga el poliéster insaturado en anhídrido maleico, más estireno se requiere para su polimerización, y por tanto la disolución del poliéster insaturado en estireno más fluida será. Hay que considerar que los pesos moleculares de la molécula de poliéster, por lo general, oscilan entre 1000 y 2000 g/mol. Obviamente,
30 cuanto menor sea el peso molecular, menos viscoso será el poliéster insaturado de base, y más fluida la disolución de éste en estireno.

Los mismos comentarios realizados para el poliéster insaturado en estireno se pueden aplicar para el caso de las resinas de viniléster diluidas también en estireno.

Las resinas más reactivas son, pues, por lo general, más fluidas, es decir, permiten añadir más retardantes de llama, hasta llegar al máximo posible en función de los criterios de aplicabilidad, de prestaciones mecánicas y de estabilidad.

5 Si la resina está formulada con muchas cargas, su aspecto será pastoso, y su aplicabilidad práctica se verá limitada. En función del sistema de aplicación de la resina se puede ser más o menos tolerante, pero, en general, resinas formuladas con retardantes de llama con viscosidades entre 1000 y hasta 1500 cPs no suelen presentar problemas de aplicación.

10

Cuanto más reactiva sea la resina, es decir mayor sea su contenido en anhídrido maleico, mayor dureza va a tener y también mayor tenacidad, lo cual es excelente de cara a las prestaciones mecánicas, pero también más cristalina, por tanto, menos resistente a la flexotracción. Para minimizar este inconveniente se puede recurrir al uso de resinas flexibles en una pequeña proporción, que puede oscilar entre 1 y 4% en peso. Las resinas flexibles de poliéster insaturado contienen obviamente poco anhídrido maleico, el diácido mayoritario es el ácido adípico y el diol es el hexanodiol. Estas resinas presentan elongaciones a la ruptura del orden del 100% e incluso 200%. Las resinas flexibles constituyen la solución más simple para encontrar un punto de equilibrio entre tenacidad y flexotracción.

20

Las resinas con un alto contenido en anhídrido maleico son, pues, muy reactivas, lo cual supone que su vida media es más corta en relación a las de resinas estándar de reactividad media. Al formularlas con retardantes de llama, el producto resultante ha de ser utilizable al menos por 3 meses. Para mantener la viscosidad de la resina formulada con retardantes de llama lo más constante posible durante su vida útil lo habitual es inhibirla con la dosis mínima de para-Tert-butilcatecol para unas condiciones de uso determinadas. Cuanto mayor es la dosis de inhibidor más largo es el tiempo de gel y a la vez mayor es su estabilidad térmica (estable en el tiempo). El límite práctico es aquel en el que al cliente el tiempo de gel al que se le entrega la resina le sea práctico y productivo. Si el inhibidor va en exceso, la resina no cura.

30

La reactividad es una propiedad que se puede medir fácilmente. Se toman 100 g de resina en un vaso de plástico de poco peso, se cataliza con octoato de cobalto con un contenido en cobalto del 6% y con un peróxido orgánico, por ejemplo 0,5% de octoato y 2% de peróxido de metetiletilcetona con un contenido en oxígeno activo del 9%. Se

35

coloca el vaso de plástico dentro de un recipiente adiabático, como por ejemplo una caja de porexpan. Se coloca una sonda de temperatura conectada a un registrador Temperatura/tiempo y se registra el gráfico durante el proceso de polimerización (véase la figura 1).

5

El material compuesto, o composite, resultante de aplicar la resina, opcionalmente con refuerzos de fibras, sobre un molde en el que se ha aplicado previamente un gelcoat, presenta una tenacidad próxima a los metales, pero con menor densidad y sin problemas de corrosión. Eligiendo adecuadamente las resinas y las fibras, se diseñan materiales con resistencias a la carta, desde componentes para industria aeronáutica, industria
10 aeroespacial, ingeniería y construcción. La fibra más utilizada por su buena resistencia y bajo precio es la fibra de vidrio. Hay otras fibras con mejores prestaciones como la fibra de aramida y la fibra de carbono con las que se obtienen las mejores prestaciones mecánicas.

15

Los sistemas de aplicación más usuales de las resinas formuladas con retardantes de llama son:

- Laminado manual. La resina se aplica manualmente con ayuda de rodillos sobre el molde que contiene las fibras.
- 20 - Colada. Adición directa de la resina sobre un molde
- RTM (Resin Transfer Moulding). Bombeo hacia el molde cerrado en cuyo interior están las fibras, se puede ayudar de succión por vacío desde el extremo opuesto.
- Bovinado de filamentos. Las fibras embebidas en resinas se van enrollando sobre un molde de geometría cilíndrica.

25

En los procesos de laminado manual y RTM se suele aplicar primero una pintura sobre el molde que se conoce con el nombre de gelcoat, sobre el que se depositan las láminas de fibra opcionales, que se estratifican con resina. En los procesos por colada se suele pigmentar la resina que se aplica sobre el molde sin fibras de refuerzo.

30

El gelcoat es un formulado de naturaleza y composición similar o igual a la resina que se pigmenta y constituye el acabado de color de la pieza de composite una vez acabada. El gelcoat cataliza al igual que la resina con sales de cobalto y un peróxido orgánico.

35

Las resinas con reacción al fuego mejorada, o resistentes al fuego, son formulaciones en las que se incorporan aditivos retardantes de llama. Estas formulaciones han de pasar

con éxito ensayos de reacción al fuego, caso del ensayo del cono calorimétrico según ISO 5660-1:2015 y de densidad y toxicidad de humos, caso del ensayo de la cámara de humos según ISO 5659-2:2013. Si el contenido en retardantes de llama en una formulación no es suficiente, entonces, no pasará el ensayo. Si por el contrario, los retardantes de llama se formulan en exceso, para asegurar el éxito en el ensayo, entonces corremos el riesgo de que la formulación no sea aplicable por tener un porcentaje en sólidos que haga inviable su aplicación. Hay que buscar un punto de equilibrio en el que hay un mínimo de retardantes de llama y un máximo de resina para que las propiedades mecánicas sean suficientes para las prestaciones exigidas a la pieza de composite. Este punto de equilibrio se puede situar en el 50% de retardantes de llama y 50% de resina.

La mezcla de los retardantes de llama, generalmente sólidos, con la resina, en proporciones del orden del 50% para cada uno, ha de ser estable a la decantación, es decir a la formación de un gradiente de sólidos desde el fondo hasta la boca del envase en el que se almacena. La viscosidad de la resina, a una cierta temperatura, y la distribución del tamaño de la partícula de los retardantes de llama condicionan la estabilidad a la decantación del formulado. Cuanto mayor es el tamaño de partícula de los retardantes de llama, mayor es su velocidad de sedimentación, para una misma viscosidad de la resina. Cuanto mayor es la viscosidad de la resina, menor es la velocidad de decantación de las partículas de mayor tamaño. Un tamaño de partícula muy fino no es ventajoso porque tiende a espesar la resina. Una resina muy fluida admite mayor proporción de retardantes de llama que una más viscosa, pero tiene el inconveniente de que para un mismo tamaño de partícula su velocidad de decantación es mayor que la que se produciría en una resina más viscosa. Como resumen, la experiencia adquirida en los ensayos realizados mostrados a continuación, permite establecer las conclusiones generales indicadas a continuación.

Las partículas finas de hasta 8 micras presentan un efecto espesante, cuanto más finas sean, más capacidad espesante y también presentan una velocidad de decantación lenta.

Las partículas de aproximadamente 15 micras presentan el mejor comportamiento, no son muy espesantes y su velocidad de decantación es todavía baja. Las formulaciones con tamaños de partícula medios de aproximadamente 15 micras se estabilizan con facilidad a la decantación.

A medida que el tamaño de partícula crece por encima de las 15 micras, su efecto espesante es pobre, pero decantan con mayor facilidad. Por ejemplo, partículas de tamaño medio de 40 micras decantan con facilidad cuando están en suspensión en resinas del orden de 1000 cPs de viscosidad a 25°C. Obviamente la decantación depende fuertemente de la temperatura debido a la caída de viscosidad de las resinas al aumentar la temperatura.

Partiendo de resinas reactivas con baja viscosidad, por ejemplo de 40 a 400 cPs máximo a 23°C, con un porcentaje de resina del orden del 50% y 50% de retardantes de llama con un tamaño de partícula centrado sobre 15 micras se obtienen viscosidades finales del orden de 800 a 1000 cPs. Estas formulaciones ligeramente aditivadas con agentes tixotropantes, tales como silices prógenicas u otros agentes reológicos líquidos como BYK 605, permiten estabilizar bastante bien los procesos de decantación, salvo que la temperatura de almacenamiento sea elevada, por ejemplo del orden de 30°C. Como se ha comentado, estos productos actúan como el yogur, en reposo dan viscosidad, en movimiento permiten la fluencia, aumentan la viscosidad de la resina un poco, sin dificultar su aplicación. Son eficaces para limitar la sedimentación de las cargas.

La formulación de la resina y los retardantes de llama ha de ser también estable a la temperatura, hay que retrasar lo máximo posible la formación de núcleos de gelificación que se van extendiendo hasta gelificar completamente. Para mejorar la estabilidad térmica, teniendo en cuenta que las resinas más adecuadas son las más reactivas, hay que recurrir a los inhibidores y tomar ciertas precauciones. Si se formula con promotor del sistema catalítico se hace todavía más inestable. Si es posible, es mejor no acelerarlas con sales de cobalto, o en su presencia, evitar la entrada de oxígeno, cosa que no es fácil. En presencia de oxígeno, los compuestos insaturados pueden formar intermedios reactivos, tales como oxetanos, epoxis y peróxidos orgánicos del tipo hidroperóxido, que en presencia de sales de cobalto descomponen dando radicales que provocan la polimerización de la resina. En presencia de pequeñas cantidades de inhibidor, como por ejemplo para-tert-butilcatecol (pTBC), se consigue mejorar la estabilidad, a nivel de unos pocos cientos de gramos por tonelada de resina. Cuanto más inhibidor se adicione, mayor estabilidad térmica se consigue. Cuando se va a catalizar la resina hay que añadir algo más de sal de cobalto y peróxido orgánico para contrarrestar el efecto del inhibidor.

La estabilidad térmica de una resina pura o de un formulado de resina con retardantes de llama se evalúa con facilidad haciendo un seguimiento de la evolución de la viscosidad

manteniendo la muestra a ensayo a una temperatura de 40°C ó 50°C (ensayo acelerado). Mediante la adición de 100 a 1000 g/Tn de p-TBC se consiguen buenos resultados de estabilidad térmica, a expensas de utilizar un mayor porcentaje de sal de cobalto y peróxido orgánico al catalizarla para su polimerización. El uso de promotores como

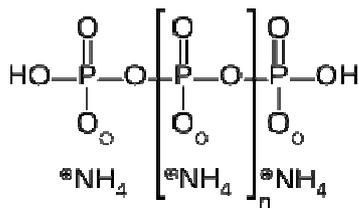
5 dimetilacetoacetamida, dimetilaniлина, toluidinas, etc. está contraindicado. La estabilidad puede variar con la estacionalidad, según sean las temperaturas de almacenamiento. En invierno se pueden garantizar 3 meses de estabilidad, en verano, según las temperaturas alcanzadas, se pueden garantizar por lo menos 2 meses, siempre manteniendo la resina por debajo de 30°C y no expuesta al sol. La temperatura de conservación para una vida

10 de 3 meses es de 18°C y 25°C máximo.

Con respecto a los aditivos retardante de llama, para generar una capa intumescente son requeridos los siguientes compuestos mencionados anteriormente:

15 - Polifosfato amónico: de alto grado de polimerización, $n > 100$, presenta una baja capacidad de absorción de agua. Es un aditivo altamente eficiente para retardar llamas y para generar una capa intumescente sin producir humos densos y tóxicos. Al calentar descompone por encima de 240°C produciendo amoniaco gas y ácido polifosfórico, que actúa como deshidrante de ciertos polioles, como polisacaridos, etc. que acaban

20 generando una capa carbonosa denominada Char.



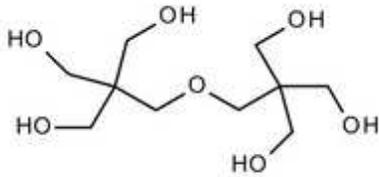
estructura del polifosfato amónico.

25 - Melamina: Actúa como espumante al liberar amoniaco cuando por calentamiento descompone dando productos condensados de análoga estructura pero de mayor peso molecular, hasta formar como producto de descomposición estable -g(C3N4)- o nitruro de carbono grafitico. Ayuda a espumar la masa. El nitruro de carbono grafitico forma parte del Char.

30

Hay otros compuestos de melamina utilizados como retardantes de llama, tales como cianurato de melamina, fosfatos de melamina, borato de melamina, que se han ensayado pero no han dado mejores resultados que la melamina al mismo porcentaje.

- 5 - Dipentaeritrita: se deshidrata por el ácido fosfórico que genera el polifosfato amónico generando la capa carbonosa denominada Char.



- 10 Estructura de la dipentaeritrita.

Almidones, celulosa, pentaeritrita actúan de forma similar a la dipentaeritrita aportando carbono para formar el Char, pero el compuesto óptimo sería dipentaeritrita ya que se necesita menor cantidad. Char es el material sólido que se genera, procedente de un material orgánico, tras un proceso de combustión.

15

Procedimientos y usos del material composite de la invención

La presente invención también se refiere a un procedimiento para la elaboración de un material composite, según cualquiera de las realizaciones indicadas anteriormente, que comprende las etapas de:

20

- a) aplicar gelcoat sobre un molde previamente encerado para dejar que el gelcoat cure;
- b) aplicar capas de resina ignífuga y, opcionalmente, fibras hasta obtener el grueso deseado;
- 25 c) dejar curar el material en capas de la etapa b);
- d) desmoldar la pieza del molde; y, opcionalmente;
- e) aplicar pintura de acabado.

25

Las aplicaciones previsibles del material composite de la presente invención son aquellas en las que se requiera un material con reacción al fuego mejorada que dé una baja densidad de humos con bajo índice de toxicidad, por ejemplo para transporte por carretera, marítimo, aeronautico y obviamente para ferrocarril, puesto que los ensayos a

30

los que vamos a someter los composites estan normalizados para aplicaciones ferroviarias. También es previsible su uso en construcción cuando se requieran materiales con reacción al fuego mejorada.

5 Así, la presente invención también se refiere a la utilización del material composite, según cualquiera de las realizaciones indicadas anteriormente, en medios de transporte y la construcción.

En una realización preferida, dichos medios de transporte es transporte ferroviario. Por 10 “transporte ferroviario” se entiende tal como se ha definido anteriormente.

En una realización más preferida, dicho transporte ferroviario comprende los componentes de un transporte ferroviario según los requisitos indicados en la norma UNE EN 45545-1 (véase anteriormente).

15

A continuación, se indicarán una serie de ejemplos que reflejan los ensayos realizados para el material composite desarrollado en la presente invención. Dichos ejemplos son meramente ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención, el cual queda establecido por las reivindicaciones que se acompañan.

20

EJEMPLOS

Ensayos previos

25 A continuación, se detallan los materiales utilizados para estudiar su comportamiento al fuego con el objeto de definir formulaciones de resina, aditivos retardantes de llama y otros aditivos que cumplan con las especificaciones establecidas por la norma UNE EN 45545-2:2013+A1:2015.

30 Tabla 4. Listado de los materiales empleados en la formulación de resina y gelcoat

Nombre comercial	Fabricante	Observaciones
FR CROS 484	BUDENHEIM	Polifosfato amónico (18 µm)
FR CROS S 10	BUDENHEIM	Polifosfato amónico modificado (7 µm)
APP 201 (*)	BIESTERFELD	Polifosfato amónico (18 µm)

ES 2 739 431 B2

BUDIT 312 (*)	BUDENHEIM	Ortofosfato de melamina (10 µm)
BUDIT 3141 (*)	BUDENHEIM	Polifosfato de melamina (8 µm)
BUDIT 313 (*)	BUDENHEIM	Borato de melamina (5 µm)
MELAMINA	BILTREC	Melamina molturada (40 µm)
MELAMINA	BIESTERFELD	Melamina molturada (15 µm)
MICRAL 932 (*)	HUBER	Alúmina hidratada (2-3 µm)
ON 310 (*)	ALBEMARLE	Alúmina hidratada (10 µm)
ZINBOREL (*)	Soc. Chim. LARDERELLO,	Borato de zinc (5-10 µm)
DIPENTA 85	BIESTERFELD	Dipentaerythritol 85%
THEIC (*)	BIESTERFELD	Tris (2-hydroxyethyl) Isocyanurate
LEVAGARD DMPP (*)	LANXESS	Dimetil-metil fosfonato (20% de P)
LEVAGARD TEP-Z (*)	LANXESS	Trietil fosfato
STORFLAM ZHS (*)	JOSEP STOREY & Co	Hidroxiestannato de zinc (1-2 µm)
DELLITE 67G (*)	LAVIOSA CHIMICA, SpA	Nanopartícula
AZODICARBONAMIDA (*)	TRAMACO	Agente espumante
HYDROCEROL (*)	CLARIANT	Agente espumante
APP 224	BIESTEFELD	Polifosfato amónico encapsulado (15µm)
APP 226	BIESTERFELD	Polifosfato amónico encapsulado (15µm)
PRESTER 2355	CROMOGENIA	Resina vinilester
AROPOL FS series	ASHLAND	Resina DCPD
DISTRITON 100 series	POLYNT	Resina DCPD
NORSODINE B73233	POLYBT	Resina UP flexible
CABOSIL M5	CABOT CORPORATION	Silice pirogénica
ACELERANTE	METALEST	Octoato de cobalto con 6% de Co
UNICAT1000	CROMOGENIA UNITS, SA	Peróxido de metiletilcetona 9% O activo
DMMA	EASTMAN	Promotor. Dimetilacetoacetamida
BYK 605	BYK Chemie	Aditivo reológico

BYK 555	BYK Chemie	Aditivo desaireante
BYK 980	BYK Chemie	Depresor de viscosidad
DMBA	CROMOGENIA UNITS, SA	Promotor.

(*) estos materiales se descartaron tras los ensayos previos con las resinas seleccionadas.

- 5 A continuación, se detallan los ensayos previos realizados para obtener una formulación de resina, aditivos retardantes de llama y otros aditivos que cumpla con las especificaciones establecidas por la norma UNE EN 45545-2:2013+A1:2015.

10 Con estos ensayos previos se pretende tener una visión de conjunto de como se correlaciona la composición del composite que se ensaya con los resultados de reacción al fuego, densidad y toxicidad de humos. Se estudia qué aditivos tienen mayor efecto y cuales menor en la reacción al fuego y en los humos. Se estudia si existe una correlación entre la relación P/N y los resultados obtenidos. No se tiene en cuenta en estos ensayos previos los criterios de aplicabilidad y de estabilidad de la formulación y otros aspectos, 15 tales como las propiedades mecánicas del material composite.

Tabla 5: Resultados de los ensayos previos 20 – 24.

Componente	20	21	22	22R	23	24
RESINA	25,8	25,4	25,3	23,7	25,8	22,7
CATALIZADOR	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
ACELERANTE	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
FR CROS 484	24,5	30,3	30,2	28,3	35,6	33,0
LEVAGARD DMPP	5,7	6,5	6,5	6,1	5,1	6,8
BUDIT 3141	3,8	4,3	4,3	4,0	4,1	4,8
ON 310	5,7	6,5	6,5	6,1	-	-
MICRAL 932	-	2,2	2,2	2,0	-	-
P/N ratio	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Viscosidad (cps)	450	1200	1000	1000	1200	1000
% Fibra	34	24,2	24,5	29,2	28,8	32,1
Total :	100	100	100	100	100	100

Parámetro medido	20	21	22	22R	23	24
MARHE (kW/m ²)	101,5	92,5	77,5	77,1	75,3	82,3
Ds (4 minutos)	-	-	461	377	245	326
VOF4 (min)	-	-	727	462	371	427
Ds máxima	-	-	605	711	375	578

Tabla 6: Resultados de los ensayos previos 27 – 34.

Componente	27	29	31	32	33	34
Resina	24,9	22,7	24,7	24,9	25,5	25,6
CATALIZADOR	0,5	0,5	0,5	0,8	0,8	0,8
ACELERANTE	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
FR CROS 484	18,7	32,4	30,5	29,4	22,9	14,3
LEVAGARD DMPP	6,9	6,8	3,8	4,0	4,1	4,1
BUDIT 3141	17,7	4,4	10,3	10,0	7,1	5,6
ON 310	-	-	-	-	7,6	15,3
MICRAL 932	-	-	-	-	2,5	5,1
STORFLAM ZHS	-	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5
P/N ratio	1,0	2,0	1,5	1,5	1,5	1,5
Viscosidad (cps)	1700	1000	4000	3500	1800	1400
% Fibra	31,3	32,2	29,6	30,3	28,8	28,5
Total :	100	100	100	100	100	100

Parámetro medido	27	29	31	32	33	34
MARHE (kW/m ²)	89,0	73,7	68,1	77,3	106,1	121,9
Ds (4 minutos)	363	297	-	252	531	486
VOF4 (min)	558	376	-	242	841	885
Ds (máxima)	518	520	-	446	663	637
Índice i	-	-	0,29	-	-	-
Índice s	-	-	0,04	-	-	-
Índice h	-	-	0,15	-	-	-
Índice c	-	-	0,45	-	-	-
VOF4 (min) s/n NF X 10702	-	-	34,7	-	-	-

ES 2 739 431 B2

Ds máxima s/n NF X 10702	-	-	261,0	-	-	-
ITC/2 total s/n NF X 70100	-	-	11,95	-	-	-

Tabla 7: Resultados de los ensayos previos 35 – 41

Componente	35	36	37	38	39	41
RESINA	23,2	22,4	22,2	22,7	23,9	23,3-
CATALIZADOR	1,0	0,9	0,9	1,0	0,6	0,6
ACELERANTE	0,2	0,2	0,4	0,4	0,1	0,1
FR CROS 484	30,0	29,5	28,9	39,4	30,3	29,5
LEVAGARD DMPP	6,1	5,9	5,9	6,0	6,2	6,0
BUDIT 3141	10,2	9,8	9,6	-	10,3	10,0
SOTRFLAM ZHS	0,5	-	0,5	0,5	0,5	0,5
BYK 980	-	-	0,2	0,2	-	-
DMPT	-	-	-	-	0,04	0,04
P/N ratio	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Viscosidad (cps)	3800	3800	2700	1700	1300	1300
% Fibra	28,7	31,2	31,4	29,9	28,1	29,9
Total :	100	100	100	100	100	100

Parámetro medido	35	36	37	38	39	41
MARHE (kW/m ²)	51,3	65,0	79,0	94,7	71,4	87,7
Ds (4 minutos)	167	152	188	314	224	229
VOF4 (min)	194	160	238	366	264	320
Ds máxima	410	368	398	525	402	345
Índice i	0,00	0,12	0,35	0,33	-	-
Índice s	0,00	0,00	0,13	0,21	-	-
Índice h	0,00	0,00	0,15	0,30	-	-
Índice c	-0,33	0,29	-0,41	-0,17	-	-
VOF4 (min) s/n NF X 10702	-	-	17	102,5	-	-
Ds máxima s/n NF X 10702	-	-	272	343,0	-	-

ES 2 739 431 B2

Tabla 8: Resultados de los ensayos previos 43 – 49.

Componente	43	44	45	45-2	46	47(1)	48(1)	49
RESINA	26,9	26,3	25,0	24,5	24,9	23,5	22,8	23,4
CATALIZADOR	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,7
ACELERANTE	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,4
FR CROS 484	-	39,4	42,7	42,2	37,1	40,2	34,1	40,9
FR CROS S 10	40,3	-	-	-	-	-	-	-
LEVAGARD DMPP	-	-	-	-	-	-	-	-
LEVAGARD TEPZ	4,2	4,1	4,3	4,2	4,2	4,0	3,9	4,1
BUDIT 3141	-	-	-	-	-	-	-	-
ZINBOREL	-	-	-	-	5,3	-	4,9	-
STORFLAM ZHS	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,5	1,5	1,5
BYK 980	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
P/N ratio	2,6	2,6	2,6	2,6	1,9	2,6	1,9	2,6
Viscosidad (cps)	6000	700	1500	900	900	600	400	1000
% Fibra	25,7	27,5	25,2	26,2	25,7	29,7	31,9	28,4
Total :	100							

Parámetro medido	43	44	45	45-2	46	47(1)	48(1)	49
MARHE (kW/m ²)	94,0	87,6	82,3	77,5	90,1	90,0	95,0	99,9
Ds (4 minutos)	296	303	274	293	324	309	402	506
VOF4 (min)	402	441	306	428	489	396	565	891
Ds máxima	479	516	456	518	483	384	469	622
CITG (8 minutos)	-	-	-	0,47	-	-	-	0,45

Tabla 9: Resultados de los ensayos previos 50 – 58.

Componente	50	51	52	53	54	55	56	57	58
RESINA	24,7	24,9	27,1	30,6	29,6	29,2	29,3	29,4	30,6
CATALIZADOR	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
ACELERANTE	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
FR CROS 484	39,4	41,3	42,0	38,5	32,1	34,6	31,3	31,3	30,1
LEVAGARD TEPZ	4,3	4,3	-	-	-	-	-	-	2,0
BUDIT 3141	-	-	-	-	5,1	5,0	8,6	7,8	8,2

ES 2 739 431 B2

ZINBOREL	-	-	-	-	-	-	-	-	-
STORFLAM ZHS	1,6	-	1,6	-	-	-	-	-	-
BYK 980	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	0,5
DIPENTA	3,2	3,2	3,2	3,2	3,1	-	-	-	1,0
P/N ratio	2,6	2,6	2,4	2,4	1,8	1,8	1,5	1,5	1,5
Viscosidad (cps)	2000	3000	8000	3300	3700	4200	5300	2100	3600
% Fibra	25,5	24,8	24,6	26,2	28,6	29,7	29,4	29,6	26,6
Total :	100								

Parámetro medido	50	51	52	53	54	55	56	57	58
MARHE (kW/m ²)	73,6	71,2	69,3	83,5	89,8	96,2	82,9	94,6	83,4
Ds (4 minutos)	236	235	317	351	281	195	154	257	286
VOF4 (min)	333	330	476	491	351	265	206	366	375
Ds máxima	491	532	641	632	570	529	459	491	542
CITG (8 minutos)	0,24	0,22	0,44	-	-	0,17	0,27	0,20	0,28

Las resinas empleadas han sido Prester VE 2355 de Cromogenia Units,SA y resina de DCPD de Ashland (Aropol FS series) y de Polynt (Distriton 100 series), así como resina flexible de Polynt (Norsodine B73233). Los resultados obtenidos utilizando la resina de viniléster, las de DCPD, o mezclas de ambos tipos de resina son equivalentes. Las diferencias observables se centran en la catalización, debido a su distinta inhibición. Según el contenido de inhibidor se puede modificar su tiempo de gel entre varios minutos hasta una hora. La resina de viniléster es inhibida con pTBC y presenta un tiempo de gel usando como sistema catalítico 0,4% de octoato de cobalto con 6% de contenido en cobalto y 2% se peróxido de metiletilcetona del orden de un mínimo de 45 minutos. En estas mismas condiciones, la resina de DCPD presenta un tiempo de gel de menos de 10 minutos.

Las formulaciones de la resina o resinas con los retardantes de llama según su contenido en inhibidor presentan un tiempo de gel más largo cuanto más inhibidor se haya añadido. De cara a la estabilidad, un tiempo de gel del orden de 45 a 60 minutos supone que la formulación será térmicamente estable por un periodo de tiempo mayor, por lo general de 3 meses o más, si se ha conservado a temperaturas inferiores a 25°C. La resina de DCPD requiere ser inhibida para ser utilizada en formulaciones con los retardantes de llama descritos, es decir se añade del orden de p-TBC para alargar su tiempo de gel y su

tiempo de vida útil, sin gelificar en el envase. En cualquier caso y como recomendación general, se debe conservar la resina por debajo de 30°C, la estabilidad a dicha temperatura es de unos 30 días.

- 5 Cuando se cataliza la resina con peróxido de metiletilcetona y sal de cobalto, observamos que si se utiliza una resina poco inhibida, con las dosis habituales de cobalto y peróxido, obtenemos tiempos de gel relativamente cortos, similares a otras resinas, pero si la resina está inhibida, la dosis de sal de cobalto puede llegar hasta el 1%, o incluso más. Todo depende de la estabilidad térmica que le queramos dar a la formulación de la resina
- 10 con retardantes de llama, a más inhibidor, más sal de cobalto será requerida para llegar a un mismo tiempo de gel de referencia.

Las conclusiones más relevantes que se extraen de los ensayos previos detallados en las tablas 5, 6, 7, 8 y 9 son:

- 15 1.- Poca efectividad en la disminución de la densidad de humos al aditivar con supresor de humos, de probada eficacia en formulaciones con resinas halogenadas.
- 2.- Poca efectividad del hidrato de alúmina, que ha dado valores altos tanto de Marhe como de densidad de humos
- 3.- El ratio P/N no correlaciona con los valores de Mahre. Si hay indicios muy claros de
- 20 que un porcentaje tanto en P como en N alto da mejores valores de Marhe y densidades de humos más bajas.
- 4.- Muy buena efectividad del aditivo BYK 980 como depresante de viscosidad en las formulaciones ensayadas.
- 5.- La fibra de vidrio, usada en proporciones del 25 al 34% en los composites preparados,
- 25 no correlaciona con los valores de Marhe. Es decir, en principio un mayor porcentaje de fibra, leído como un menor porcentaje de resina en el composite, debería dar valores de Marhe más pequeños, pero vemos que no es así.
- 6.- Algunos resultados no son fácilmente interpretables, salvo que aceptemos falta de curado en algunas probetas.
- 30 7.- Porcentajes de polifosfato amónico (APP) del orden del 40% y al menos 15% de polifosfato de melamina parecen ser requeridos para obtener valores de Marhe entre 55 y 65 kW/m², pero en este caso el porcentaje en resina queda reducido entorno al 35%, que parece de entrada escaso.
- 8.- Hidratos de alúmina (ATH), supresores de humo usados en resinas halogenadas,
- 35 borato de zinc y fosfatos orgánicos líquidos no son efectivos en las formulaciones ensayadas.

9.- La no dependencia del valor del Marhe obtenido respecto del porcentaje en fibra de vidrio en un intervalo del 25 al 34% invita a pensar que se podría incrementar el contenido en resina del 35 al 45% o más, por ejemplo 50% mejorando la efectividad de los aditivos retardantes de llama polifosfato amónico (APP) y polifosfato de melamina, en general melaminas, y la dipentaeritrita introducida en los ensayos 50-58 de la tabla 9.

Comparación de los resultados obtenidos con la resina M1F1

Una resina M1F1 es la que cumple con las especificaciones establecidas por las normas UNE 23727:2006, NF X 10702:2006 y NF X 701100: 2006, vigentes antes de la entrada en vigor de la actual norma UNE EN 45545-2: 2013+A1:2015.

Las resinas M1F1 se formulan con resinas halogenadas, sea con ácido cloréndico y/o con ácido tetrabromoftálico, además pueden contener, o no, aditivos retardantes de llama bromados, como tetrabromo-1,2-di-feniletano, óxido de antimonio y supresores de humos como hidroxiestannato de zinc. Estas resinas presentan una buena reacción al fuego, pero la densidad y toxicidad de humos es bastante alta.

Siguiendo en la línea de los ensayos previos, se formuló la resina con los tres componentes requeridos para formar la capa intumescente:

- Polifosfato amónico, generador del ácido polifosfórico, que deshidrata al poliol donante de carbona para generar la capa de char.
- Melamina, o derivado de melamina, potenciador de la espuma y que contribuye a la formación de char generando [g-C₃N₄] o nitruro de carbono grafitico.
- Dipentaeritrita como donante de carbono para formar char

A diferencia de las resinas halogenadas, que tras el ensayo en el cono calorimétrico para determinar el Marhe del composite quedan reducidas a cenizas inconsistentes de color blanco, las resinas basadas en fosforo y nitrógeno, intumescentes, generan una costra muy dura de char de color negro (véanse las figuras 2A y 2B).

En la tabla 10 se comparan los resultados obtenidos al someter una resina M1F1 a las exigencias del Requisito 1 de la norma UNE EN 45545-2:2013+A1:2015, frente a una resina basada exenta de halógenos y antimonio, formulada con retardantes de llama basados en fósforo y nitrógeno, desarrollados a partir de los resultados previos obtenidos en el apartado anterior de Ensayos previos.

Tabla 10: Comparativa entre resina halogenada M1F1 y Resina Prester 1165 acorde a la norma UNE EN 45545-2:2013+A1:2015

Requisito 1	RESINA M1F1			RESINA 1165		
	HL1	HL2	HL3	HL1	HL2	HL3
Nivel de Riesgo	HL1	HL2	HL3	HL1	HL2	HL3
CFE (kW/m ²)	30,41	30,41	30,41	24	24	24
MARHE (kW/m ²)	69,5	69,5	69,5	85	85	85
Ds (4 minutos)	639,42	639,42	639,42	121	121	121
VOF4	1373	1373	1373	237	237	237

Tabla 11: Formulación de material composite

Componente partes	RESINA PRESTER 1165 ref 151116	GELCOAT HL ref 14151116
RESINA	50	48,5
ACELERANTE	0,5	0,6
CABOSIL M5	0	1,5
FR CROS 484	34	34
MELAMINA	9	9
DIPENTA	7	7
BYK 980	0,5	0,5
CATALIZADOR	1,5	2,0
Viscosidad (cps)	1100	2200
% Fibra vidrio en composite	25,5	

5 Los resultados obtenidos en la tabla 10 con la formulación establecida en la tabla 11, ponen de manifiesto que combinando adecuadamente polifosfato amónico, melamina y dipentaeritrita se consiguen buenos resultados en los ensayos formulando con porcentajes de resinas del 50%, como se comenta en las conclusiones del apartado

anterior de los ensayos previos. La composición de resina utilizada, sea poliéster insaturado basado en DCPD, o vinilester, ambos en disolución de monómero de estireno como monómero reactivo, o mezclas de ambas resinas, no afectan a los resultados de reacción al fuego obtenidos en el cono calorimétrico y a los de densidad y toxicidad de humos obtenidos en la cámara de humos, según hemos evidenciado en ensayos en los que se ha modificado la resina.

Influencia de la disposición de las capas de fibra de vidrio en la reacción al fuego de composite

Se preparan composites con el gelcoat HL de referencia H12-291016 y la resina Prester 1165 de referencia 200916 aplicando un porcentaje de fibra de vidrio del 25 +/- 1% en el composite. El gelcoat se extiende sobre un molde de vidrio encerado con un aplicador para formar una capa de 750 micras de espesor. Se preparan tres probetas A, B y C, Cada probeta presenta una disposición distinta de las fibras de vidrio. En la probeta A se aplica un velo de fibra de vidrio sobre el gelcoat, en la probeta B un mat de fibra de vidrio de 100 g, en la probeta C un mat de 200 g de fibra de vidrio. Una vez aplicada esta primera capa, se completan todas las probetas laminando con dos mats de fibra de vidrio de 450 g. Con este ensayo se quiere ver si la fibra afecta a la intumescencia y ésta al resultado del ensayo.

Tabla 12: Diseño y datos del ensayo

ENSAYO	GELCOAT	RESINA PRESTER 1165	% RESINA	% Fibra VIDRIO	ESPESOR	MATTS
A	HL12- 290916	200916	75,25	24,75	750 µm	1 velo + 2x450 g
B	HL12- 290916	200916	74,98	25,02	750 µm	1x100g + 2x450 g
C	HL12- 290916	200916	76,11	23,89	750 µm	1x200g + 2x450 g

Tabla 13: Composición de la formulación del composite ensayado

Componente partes	RESINA PRESTER 1165 200916	GELCOAT HL ref HL12- 290916
RESINA	50	50
CABOSIL M5	0	1,4

ACELERANTE	0,5	0,6
FR CROS 484	34	34
MELAMINA	10	10
DIPENTA	6	6
BYK 980	0,5	0,5
CATALIZADO R	1,5	2,0
Viscosidad (cps)	1100	2100

Tabla 14: Resultados obtenidos.

Referencia	Tiempo de inflamación (seg)	Tiempo de extinción (seg)	MARHE (kW/m ²)	THR 1200 seg. (MJ/m ²)	q.max (kW/m ²)	Velocidad media pérdida de masa (g/m ² .s)	TMLR 1200s (g/m ²)
A (media)	18	534	72,6	26,7	90,1	1,576	1863,18
B (media)	19	494	76,41	32,3	94,79	1,748	2059,58
C (media)	23	670	74,92	39,4	96,84	1,968	2318,36

Definición de los parámetros listados en la tabla 14:

5 MARHE (kW/m²): máximo valor del ARHE (t) en los 1200 s de ensayo.

THR 1200s (MJ/m²) : calor total generado en los 1200 s de ensayo

q.max (kW/m²): pico de máxima generación de calor en los 1200 s de ensayo

MLR: velocidad media de pérdida de masa (g/m².s)

TMLR 1200 s (g/m²): pérdida de masa en los 1200 s de ensayo.

10

Los resultados del Marhe obtenidos ponen de manifiesto que la disposición de las capas no altera los valores obtenidos del Marhe, si bien se observa claramente que la velocidad de pérdida de masa y la energía de la combustión correspondiente aumentan conforme lo hace el gramaje de la primera capa de fibra de vidrio, por tanto, aunque no altera el valor del Marhe porque se obtiene en los primeros minutos del ensayo, queda claro que la capa intumesciente se genera con más dificultad en presencia de capas de fibra de mayor gramaje. Los valores del Marhe obtenidos para el Requisito 1 quedarían clasificados dentro del nivel de riesgo HL. Esto es algo no descrito en el estado de la técnica.

20

Influencia del espesor de la capa de gelcoat en la reacción al fuego de composite

Se preparan composites con el gelcoat de referencia HL13-290916 y la resina Prester 1165 de referencia aplicando un porcentaje de fibra de vidrio en el composite del 25 +/- 1%. El gelcoat se extiende sobre un molde de vidrio encerado con un aplicador para formar una capa de espesor distinto en cada probeta. Se preparan tres probetas, D, E y F. En cada probeta la disposición de las fibras de vidrio es la misma; después de que el gelcoat se ha endurecido, se aplica un mat de fibra de vidrio de 100 g/m², y luego durante la laminación se aplican otros dos mats de 450 g. El espesor del composite es de 3 mm. En este ensayo se quiere ver si el espesor de la capa de gelcoat afecta a la reacción al fuego del composite.

10

Tabla 15: Diseño y datos del ensayo.

ENSAYO	GELCOAT	PRESTER 1165	% RESINA	% FV	ESPESOR GELCOAT	MATS
D	HL13-290916	200916	71,8	28,2	500 µm	1x100g +2x450g
E	HL13-290916	200916	78,8	21,2	750 µm	1x100g +2x450g
F	HL13-290916	200916	100	0	1000 µm	1x100g +2x450g

Tabla 16: Composición de la formulación del composite ensayado

Componente partes	RESINA PRESTER 1165 200916	GELCOAT HL ref HL13-290916
RESINA	50	50
CABOSIL M5	0	1,5
ACELERANTE	0,5	0,6
FR CROS 484	34	24
MELAMINA	10	20
DIPENTA	6	6
BYK 980	0,5	0,5
CATALIZADO R	1,5	2,0
Viscosidad (cps)	1100	2200

Tabla 17: Resultados obtenidos

Referencia	Tiempo de inflamación (s)	Tiempo de extinción (s)	MARHE (kW/2)	THR 1200 seg (MJ/m ²)	q.max (kW/m ²)	Velocidad media pérdida de masa (g/m ² .s)	TMLR 1200 s (g/m ²)
D	17	481	94,5	28,3	122,53	1,736	2052,9
E	17	541	102,2	35	137,02	1,96	2307,6
F	19	411	91,8	31,9	130,75	1,908	2247,8

Los resultados de Marhe obtenidos ponen de manifiesto que el grueso de la capa de gelcoat no altera sensiblemente los valores obtenidos de Marhe. Habida cuenta que la tolerancia de los resultados de Marhe que permite la norma es del 10%, los valores determinados están dentro de la norma. Se observa que aún en ausencia de fibra de vidrio el valor del Marhe no varía menos de la tolerancia establecida por la norma. En este caso las formulaciones utilizadas no cumplen con las especificaciones establecidas para el Requisito 1 para el nivel de riesgo HL2, sólo se cumple para la clase de riesgo HL1 porque en la formulación del gelcoat se han cambiado las proporciones de polifosfato amónico y melamina. A pesar del mal resultado obtenido, queda claro que las proporciones de polifosfato y melamina son adecuadas y cuales no. En cuanto al grueso de capa de gelcoat espesores de menos de 500 micras no se suelen aplicar. Más de 750 micras requiere de la aplicación de dos capas sucesivas para evitar problemas de descuelgue y de agrietamiento.

15

La formulación del gelcoat utilizado para este ensayo (ref. HL13-290916) es distinta del utilizado en el ensayo de la serie anterior. Con respecto al gel coat HL12-290916 con el que se obtuvo un Marhe de 72 +/- 2 kW/m², es ahora el Marhe 96 +/- 6. La diferencia hallada, puesto que la composición de la fórmula de la resina del laminado es la misma, se debe a la formulación del gelcoat. Véase que el gelcoat HL13-290916 contiene menos polifosfato amónico y más melamina, por tanto la formulación del gelcoat HL12-290916 contiene porcentajes de polifosfato amónico amónico y de melamina que permiten una mejor clasificación del composite.

25

La conclusión más importante es que espesores de 500 micras son suficientes para cumplir con las especificaciones que exige la norma. También se puede inferir que los cambios de formulación en el gelcoat podrían afectar más que a la resina, ya que la capa

intumescente que puede generar el gelcoat no se ve limitada por la presencia de capas de fibras de vidrio que constriñen su expansión.

Influencia de los porcentajes de resina y fibra de vidrio en los resultados de la reacción al fuego del material composite

De los resultados anteriores se intuye que un menor porcentaje de fibra de vidrio podría afectar poco, o incluso no afectar al Marhe y al resto de parámetros de reacción al fuego medidos durante el ensayo del cono calorimétrico sobre la probeta a ensayo de 10x10 cm², porque favorecen al desarrollo de la capa intumescente. Las capas de fibras actúan como un vendaje que constriñe la formación de la capa intumescente. Vamos a tratar de delucidar este asunto en este ensayo:

Tabla 18: Diseño y datos del ensayo.

ENSAYO	GELCOAT	RESINA	% RESINA	% FIBRA VIDRIO	ESPESOR GELCOAT	MATS FIBRA V
G	HL10-200616	200616	77,2	22,8	750 µm	1x300g + 2x450 g
H	HL10-200616	200616	100	0	750 µm	ninguno
I	HL10-200616	200616	71,3	28,7	750 µm	1x300g + 2x450 g

Tabla 19: Composición de la formulación del material composite ensayado.

Componente partes	RESINA PRESTER 1165 200616	GELCOAT HL ref HL10-200616
RESINA	50	50
CABOSIL M5	0	1,4
ACELERANTE	0,5	0,6
FR CROS 484	32	32
MELAMINA	11	11
DIPENTA	7	7
BYK 980	0,5	0,5
CATALIZADOR	1,5	2,0
Viscosidad (cps)	1000	2100

Tabla 20: Resultados obtenidos.

Referencia	MARHE (kW/m ²)	THR 1200 s (MJ/m ²)	q.max (kW/m ²)	TMLR 1200 s (g/m ²)
G	80,04	46,9	104,43	No recogido
H	78,29	81,17	104,8	4503,2
I	72,2	29,1	89,74	2072,4

MARHE (kW/m²): máximo valor del ARHE (t) en los 1200 s de ensayo.

THR 1200s (MJ/m²): calor total generado en los 1200 s de ensayo

q.max (kW/m²): pico de máxima generación de calor en los 1200 s de ensayo

5 MLR: velocidad media de pérdida de masa (g/m².s)

TMLR 1200 s (g/m²): pérdida de masa en los 1200 s de ensayo.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el porcentaje de fibra de vidrio del composite no afecta al Marhe. Con un porcentaje de fibra de vidrio del 22,8 % o sin fibra de vidrio en el composite, los valores registrados de Marhe difieren menos de 2 kW/m², es decir, los composites presentan en la práctica el mismo Marhe. Los resultados en ensayo están dentro en el intervalo 76 +/- 4 kW/m², valores aceptables por la norma, que permiten establecer la independencia de la presencia de fibra de vidrio en el valor del Marhe del composite ensayado.

15

Recordemos que el Marhe (Maximum Average Rate of Heat Emission) es el máximo valor de la velocidad de emisión de calor en el tiempo. Este máximo se puede localizar a distintos tiempos, según el material, siempre dentro de los primeros minutos del ensayo. El Marhe es una derivada, no es una integral, no da información sobre la energía total liberada en la combustión forzada. Veamos que el calor total generado a los 20 minutos, tiempo al que finaliza el ensayo, es mayor en el caso de que el composite no contiene fibra de vidrio, es decir al tener un mayor contenido en resina, se ha quemado en una mayor extensión generando por tanto más energía. Efectivamente, los valores de TMLR registrados a los 20 minutos evidencian los hechos al poner de manifiesto una mayor pérdida de masa para el composite que contiene un mayor porcentaje de resina. De acuerdo con los hechos, el valor del Marhe depende de la formulación de la resina y de los retardantes de llama seleccionados, no depende del porcentaje de fibra aplicado en el composite,

25

como a priori se podría pensar según el estado de la técnica Las capas de fibra de vidrio, como se ha indicado, constituyen un vendaje que impide la expansión libre de la capa intumesciente, puesto que el Marhe no depende del porcentaje de fibra de

30

vidrio, según los resultados que hemos registrados, entonces la formación de una mayor altura de capa intumescente debe depender del porcentaje de fibra de vidrio. (Véanse la figura 3 y la figura 4)

- 5 Como conclusión, la altura de la capa intumescente depende del porcentaje de fibra de vidrio del composite, pero el valor del Marhe no se ve afectado por dicho porcentaje, depende por tanto de la formulación de resina y los retardante de llama.

10 Influencia del origen y tratamiento superficial del polifosfato amónico en los resultados de la reacción al fuego del composite

Hay distintos fabricantes de polifosfato amónico que ofrecen al mercado distintos tipos. Los más efectivos son los que se denominan encapsulados, es decir, recubiertos de polímeros que actúan de barrera, regulando la tasa de liberación de amoníaco y la
15 difusión del producto en el composite bajo un gradiente de temperatura cuando incide sobre él una llama. Es de esperar que distintos tipos de Polifosfato amónico den resultados distintos en el ensayo del cono calorimétrico. Si con la encapsulación se consigue alterar la cinética de la descomposición del polifosfato amónico, es posible que determinados tipos encapsulados nos permitan obtener un Marhe más favorable.

20

Tabla 21: Diseño y datos del ensayo.

ENSAYO	GELCOAT P1820336	RESINA P 1165	% RESINA	% FIBRA VIDRIO	ESPESOR GELCOAT	MATS VIDRIO	FIBRA
J	(484)	(424)	82,4	17,6	500 µm	1 velo + 2x450 g	
K	(224)	(224)	86,7	13,3	500 µm	1 velo + 2x450 g	
L	(262)	(262)	84,0	16,0	500 µm	1 velo + 2x450 g	

Tabla 22: Composición de la formulación del composite ensayado.

Componente partes	PRESTER 1165 (484)	PRESTER 1165 (262)	PRESTER 1165 (224)	GELCOAT T P1820336 (484)	GELCOAT P1820336 (262)	GELCOAT P1820336 (224)
RESINA	50	50	50	48	48	48
RESINA FLEXIBLE	0	0	0	2	2	2

ACELERANTE	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6
APP 262	0	33	0	0	33	0
APP 224	0	0	33	0	0	33
FR CROS 484	33	0	0	33	0	0
MELAMINA	10	10	10	10	10	10
DIPENTA	7	7	7	7	7	7
BYK 555	0	0	0	0,1	0,1	0,1
BYK 605	0,1	0,1	0,1	0,15	0,15	0,15
BYK 980	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2	0,2
CABOSIL M5	0,3	0,3	0,3	1,4	1,4	1,4
CATALIZADOR	1,5	1,5	1,5	2,0	2,0	2,0
Viscosidad (cps)	1400	1400	1400	2200	2200	2200

Tabla 23: Resultados obtenidos.

Referencia	MARHE (kW/m ²)	THR 1200 s (MJ/m ²)	q.max (kW/m ²)	VMPM (g/m ² .s)	INFLAMACION INCIAL seg.	EXTINCION FINAL seg.	TMLR 1200 s (g/m ²)
J	65,4	47,5	83,7	1,664	31	1140	2940
K	67,6	56,3	81,8	2,029	31	1000	2871
L	55,4	31,7	80,7	1,258	28	1050	3044

5 Para una misma formulación y procedimiento de preparación de un composite se obtienen valores de Marhe distintos en función del tipo de encapsulación del polifosfato amónico utilizado. La encapsulación es importante porque nos permite modificar el Marhe o velocidad máxima de emisión de calor que se alcanza durante el ensayo en el cono calorimétrico. A priori, aún conociendo el tipo de polímero con el que se encapsula el polifosfato amónico, sólo a través de un ensayo en el cono calorimétrico podremos

10 obtener información práctica sobre cómo la encapsulación altera el valor del Marhe, pudiendo seleccionar aquellos tipos de polifosfato amónico que nos permiten obtener una mejor clasificación para el composite a ensayo.

15 En este ejemplo el polifosfato amónico ensayado, APP 262, nos permite alcanzar el nivel de riesgo HL3 para el Requisito 1, ya que el Marhe obtenido está por debajo de 60 kW/m² que establece la norma UNE EN 45545:2013+A1:2015 para dicho requisito.

Formulación y ensayo de una pintura de acabado para el material composite

Para aquellas situaciones en las que se requiera una pintura de acabado, sea por las características del color, o por la imposibilidad de reproducir el color sobre un gelcoat, se formula una pintura de acabado y se ensaya el grado de cumplimiento de la norma UNE EN 45545-2:2013+A1:2015.

5

Tabla 24: Diseño y datos del ensayo.

ENSAYO	GELCOAT HL	RESINA P 1165	% RESINA	% FIBRA VIDRIO	ESPESOR GELCOAT	MATS VIDRIO	FIBRA
M	290817	290817	82,0	18,0	750 µm	1 velo + 2x450 g	
N	290817 y PINTURA ACABADO	290817	82,0	18,0	750 µm 40 µm	1 velo + 2x450 g	

Tabla 25: Composición de la formulación del composite ensayado.

Componente partes	RESINA PRESTER 1165 290817	GELCOAT HL ref 290817
RESINA	50	48,5
RESINA FLEXIBLE	0	1,5
CABOSIL M5	0,3	1,5
ACELERANTE	0,5	0,6
FR CROS 484	33	33
MELAMINA	10	10
DIPENTA	7	7
BYK 980	0,5	0,5
CATALIZADOR	1,5	2,0
Viscosidad (cps)	1300	2200

10

ES 2 739 431 B2

Tabla 26: Formulación de la pintura acrílica uretanada de acabado.

Componente A

SYNTHALAT A 1633	36,98	Resina acrílica hidroxilada
DISPERBYK 163	0,31	Dipersante
CABOSIL M 5	0,31	Silice pirógenica. Tixotropante
BIOXIDO TITANIO RDI-S	6,78	Pigmento blanco
TALCO LR 1T 5	4,93	Tapaporos
CERAFLOUR 994	0,49	Aditivo para dureza superficial
DIBUTILDILAURATO DE ESTAÑO	1,23	Catalizador
BYK-320	0,25	Aditivo de superficie
BYK 333	0,25	Aditivo de superficie
ACETATO DE BUTILO	25,27	Disolvente
SOLUCION CAB 381-002 20%	1,33	Acetato-butirato de celulosa. Filmificante
TINTERSOL YELLOW 42 (TT 104)	0,70	Pigmento ocre
FR CROS 30	5,28	Retardante de llama
DIPENTA	2,11	Carbonificante para intumescencia
MELAMINA	3,17	Retardante de llama
Total %	100	

Componente B: Desmodur N75 (HDI).

100 partes del componente A se mezclan con 20 partes del componente B y se aplica la pintura resultante a pistola. Puede ser necesaria la adición de 5 a 10% de acetato de butilo para ajustar la viscosidad a 50 seg. en copa Ford 4.

5

Tabla 27: Resultados obtenidos.

Referencia	MARHE (kW/m2)	CFE (kW/m2)	Ds4	VOF4 (minutos)	CTI _g 4	CTI _g 8
M	64,43	28,45	64,43	140,71	0,06	0,140
N	76,4	26,24	181,3	348,6	0,106	0,196

A pesar de que la pintura incorpora los mismos retardantes de llama y del poco espesor aplicado, la contribución al Marhe es de 12 kW/m2. Para aplicar pinturas de acabado sobre composite para nivel de riesgo HL3 deberíamos tener un Marhe del composite acabado con gelcoat de 45 kW/m2, valor que no parece fácil de conseguir.

10

Preparación detallada de los composites ensayados

Los composites descritos en las tablas 5, 6, 7, 8 y 9 y todos los ejemplos expuestos
5 correspondientes a los ensayos previos y los descritos posteriormente, se preparan
incorporando el acelerante, octoato de cobalto con un contenido del 6% en Cobalto,
sobre la resina, seguido de los aditivos retardantes de llama líquidos, cuando los haya, a
continuación se añaden aditivos retardantes de llama que sean los sólidos, según el
orden establecido en cada formulación tabulada. Para ello se hace uso de un envase
10 metálico, tipo lata de 500 a 1000 ml de capacidad fijado sobre un soporte. Los
ingredientes se dispersan usando un agitador cowless de diámetro máximo la mitad del
diámetro de la lata con velocidad variable desde 0 hasta 1500 rpm. Para asegurar una
buena dispersión se mantiene la agitación a 1500 rpm por lo menos durante 20 minutos.
La temperatura de la dispersión no debe sobrepasar los 30°C, con los se requiere
15 refrigerar externamente con un recipiente de agua. Una vez homogeneizada la
dispersión, se añaden los aditivos finales como BYK 980 para disminuir la viscosidad del
formulado. Se mide la viscosidad con un viscosímetro Brokfield RV DVE.

La resina o gelcoat ingífugos preparados, se ensayan catalizando una alícuota de la
20 formulación con peróxido de metiletilcetona. La mezcla se agita para que se incorpore de
forma homogénea. Se aplica una capa de gelcoat de unas 500 micras con un aplicador
para este grueso y se deja polimerizar a temperatura ambiente durante unas horas, hasta
que se ha endurecido, pero manteniendo un cierto tacking o pegajosidad. Se aplica una
primera lámina de fibra de vidrio, y se lamina manualmente con un rodillo especial para el
25 laminado de resina y fibras, incorporando resina que previamente se ha catalizado. Se
repite la operación de laminado aplicando como mínimo tres láminas de fibra de vidrio de
400 g/m², entre cada capa laminada se deja que la capa anterior endurezca lo suficiente
como para aplicar la siguiente capa con facilidad. Según la cantidad de resina aplicada se
obtienen proporciones del 25 al 30% de fibra de vidrio en el composite con gruesos
30 regulares de 3 mm. El composite de somete a un postcurado de 6 horas a 50°C para que
el proceso de polimerización se agote. Antes de ensayar el composite se deja como
mínimo 24 horas en una habitación con humedad constante del 50% y a 23°C. Se corta
el composite a las medias exigidas, según las normas correspondientes a cada ensayo.
Se procede a la realización del ensayo.

35

Conclusiones

a) Sistemas resinosos:

5 1) Los sistemas resinosos ignifugados basados en resinas de DCPD, modificadas con estireno monómero presentan un comportamiento adecuado. Para garantizar una adecuada estabilidad térmica es necesario inhibir la resina con p-TBC, lo cual supone que hay que catalizar con más peróxido y acelerar con más sal de cobalto, incluso utilizar algún promotor del sistema catalítico. Esta inhibición es necesaria para mejorar en la
10 estabilidad térmica (vida útil), pero como contrapartida el tiempo de gel es más largo (menos producción). Hay que llegar a un equilibrio.

2) Los sistemas resinosos ignifugados basados en la resina vinil éster PRESTER 2355 presentan un curado adecuado. La resina es muy reactiva y se inhibe para que
15 su tiempo de gel sea de unos 45 minutos catalizando con 2% de peróxido de metiletilcetona y 0,4% de octoato de cobalto con 6% de contenido en cobalto.

3) Por lo general el polifosfato amónico, que es el retardante de llama que se utiliza en mayor porcentaje inhibe el sistema catalítico. Es conveniente ajustar el sistema catalítico con los porcentajes adecuados de octoato de cobalto, peróxido de
20 metiletilcetona, u otros más activos como el peróxido de acetilacetona. También se puede hacer uso de los promotores.

b) Retardantes de llama y supresores de humos:

25 4) En la mayoría de los ensayos se ha utilizado polifosfato amónico FR CROS 484. El FR CROS S 10 aumenta la viscosidad del sistema resinoso de forma drástica. El tipo APP 201 incrementa de forma considerable la viscosidad del sistema resinoso y complica la posterior impregnación de la fibra de vidrio. En particular el tipo APP 262 es el que ha dado mejores resultados.

30 5) LEVAGARD DMPP inhibe el curado de la resina vinil éster de forma aparente, sin embargo el TEPZ no, pero se dejó de usar por actuar como plastificante.

6) El polifosfato de melamina (BUDIT 3141) y el ortofosfato de melamina (BUDIT 312) tienen un comportamiento similar, pero no dan mejores resultados que la melamina en nuestras resinas.

7) No se ha apreciado un mejor comportamiento ignifugante cuando se ha utilizado derivados del boro como son el borato de melamina BUDIT 313 o borato de zinc ZINBOREL.

8) Las melaminas probadas tienen un carácter ignifugante distinto según su origen, siendo mucho más eficaz la melamina molturada de 40 y 15 micras comercializadas por Biesterfeld.

9) Los dos hidróxidos de aluminio analizados (ON 310 y MICRAL 932) conllevan a formulaciones que generan alta densidad de humos debido a la opacidad del vapor de agua desprendido durante su descomposición. El uso de ATH está, pues, contraindicado.

10) La DIPENTA 85 ayuda de forma clara al fenómeno intumescencia en el sistema resinoso y en los gelcoats que se han estudiado.

11) En los ensayos previos, no se ha apreciado una mejora notoria por el hecho de añadir nanopartículas (DELLITE 67G) en la formulación. Lo que sí se aprecia es un aumento ostensible en la viscosidad del sistema resinoso debido a la pequeña granulometría de la nanopartícula.

12) Tampoco se aprecia una mejora ostensible en el comportamiento al fuego del gelcoat cuando se añade en su formulación THEIC (tri (2-hidroxietil) isocianurato).

13) Si bien en resinas halógenas funciona muy bien, no se ha apreciado un descenso en la opacidad/densidad de los humos cuando se añade un 0,5% - 1% de hidroxiestannato de zinc.

14) De los dos espumantes añadidos en la formulación del gel-coat el que mejores resultados ha generado es la azodicarbonamida. Sin embargo su adición deriva en gelcoats amarillentos (hecho que puede ser solventado con la posterior aplicación de una pintura tipo poliuretano). El otro agente espumante utilizado, el HYDROCEROL, inhibe el curado del sistema resinoso base del gel-coat.

15) Los derivados halogenados (DBDFE) y Sb_2O_3 fueron descartados por los malos resultados obtenidos en la opacidad y toxicidad de gases.

Homologaciones

COMPOSITE DE RESINA IGNIFUGA CON FIBRA DE VIDRIO. ACABADO EN GEL COAT:

Materiales: Resina: Prester 1165, Gel coat: Unigel 2HL.

Composite: Poliester reforzado con fibra de vidrio. Contiene un velo de superficie y dos mats de 450 g/m². Espesor 4 mm. Peso por unidad de superficie 5,86 Kg/m². Espesor gel coat 600 micras.

Clasificación según Norma UNE EN 45545-2:2013+A1:2015.

REQUISITO	NIVEL DE RIESGO
R1	HL1, HL2
R2	HL1, HL2, HL3
R3	HL1, , HL2, HL3
R6	HL1, HL2
R7	HL1, HL2
R17	HL1, HL2

Informe: P17-19879/2. Gaiker IK4. 4/4/2018.

5

COMPOSITE DE RESINA IGNIFUGA CON FIBRA DE VIDRIO, GEL COAT Y PINTURA DE ACABADO:

Materiales: Resina: Prester 1165, Gel coat: Unigel 2HL, Pintura: Unilak 2K ignifuga.

Composite: Poliester reforzado con fibra de vidrio. Contiene un velo de superficie y dos mats de 450 g/m2. Espesor 4 mm. Peso por unidad de superficie 5,86 Kg/m2. Espesor gel coat 600 micras. Espesor pintura de acabado 40 micras.

10

Clasificación según Norma UNE EN 45545-2:2013+A1:2015

REQUISITO	NIVEL DE RIESGO
R1	HL1, HL2
R2	HL1, HL2
R3	HL1, , HL2, HL3
R6	HL1, HL2
R7	HL1, HL2
R17	HL1, HL2

15 Informe: P17-19880/2. Gaiker IK4. 25/1/2018.

REIVINDICACIONES

1. Material composite que comprende:

a) resina ignífuga que consiste en

5 - 50 partes en peso de una resina que es una resina de poliéster insaturado de base DCPD en dilución de estireno, una resina de viniléster en dilución de estireno obtenida por reacción entre epoxibisfenol-A y ácido metacrílico, o una mezcla de ambas resinas en cualquier proporción;

- de 20 a 40 partes en peso de polifosfato amónico;

10 - de 20 a 5 partes en peso de melamina;

- de 10 a 5 partes en peso de dipentaeritrita;

siempre que las partes en peso de polifosfato amónico, melamina y dipentaeritrita sumen 50 partes en peso;

b) gelcoat formado por una resina que es una resina de poliéster insaturado de base DCPD en dilución de estireno y una resina de viniléster en dilución de estireno obtenida por reacción entre epoxibisfenol-A y ácido metacrílico, o una mezcla de ambas resinas en cualquier proporción; estando dicha resina o resinas tixotropada con sílice pirogénica.

2. Material composite según la reivindicación 1, que comprende además

20 c) pintura de acabado en base a una resina acrílica hidroxilada reticulada con isocianatos que contiene por cada 100 partes en peso de un componente A hasta 25 partes en peso de HDI (hexametilendiisocianato), en el que dicho componente A comprende:

- Resina acrílica hidroxilada

- Aditivos reológicos

25 - Aditivos de superficie

- Disolvente

- Pigmentos

- Retardantes de llama (polifosfato amónico, melamina y dipentaeritrita).

30 3. Material composite según la reivindicación 1 ó 2, que comprende adicionalmente fibras seleccionadas entre fibra de vidrio, fibra de aramida y fibra de carbono, o una mezcla de las mismas.

4. Material composite, según la reivindicación 3, en el que dichas fibras son fibras de vidrio.

35

5. Material composite, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente entre un 1 y un 4% en peso de resinas flexibles de poliéster insaturado que contienen anhídrido maleico, ácido adípico y hexanodiol.

5 6. Material composite, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gelcoat tiene un espesor de 500 μm .

7. Material composite, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la melamina y el polifosfato amónico están en forma de partículas de 8 a 15 μm de tamaño.

10

8. Procedimiento para la elaboración de un material composite, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de:

a) aplicar gelcoat sobre un molde previamente encerado para dejar que el gelcoat cure;

b) aplicar capas de resina ignífuga y, opcionalmente, fibras hasta obtener el grueso deseado;

15

c) dejar curar el material en capas de la etapa b);

d) desmoldar la pieza del molde; y, opcionalmente;

e) aplicar pintura de acabado.

20

9. Utilización del material composite, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en medios de transporte y la construcción.

10. Utilización del material composite, según la reivindicación 9, en la que dichos medios de transporte es transporte ferroviario.

25

11. Utilización del material composite, según la reivindicación 10, en la que dicho transporte ferroviario comprende los componentes de un transporte ferroviario según los requisitos indicados en la norma UNE EN 45545-1.

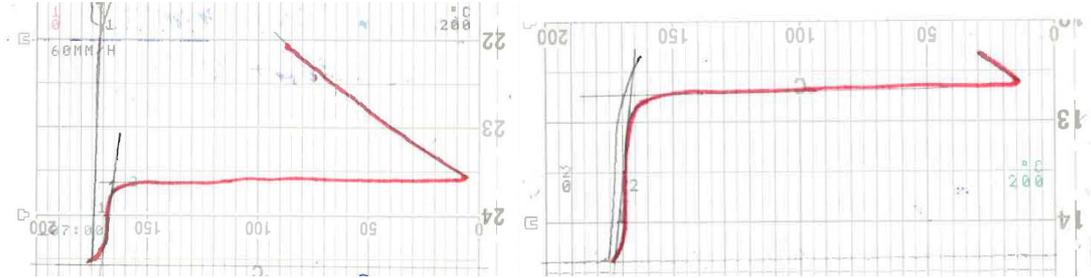
30

12. Pieza de un transporte ferroviario que comprende el material composite, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

35

13. Pieza, según la reivindicación 12, que es la estructura y revestimiento, el portaequipajes, la consola de mandos, mesas y lavabos, bandas, estructura base del asiento de viajeros, superficies interiores de los pasillos, paredes de la estructura externa del vehículo o la parte frontal del tren.

Figura 1: Curva de reactividad de resina.



Resina VE: catalizada con 0,3% Co 6% y 2% PMEK 50%
pTBC 10%

Tg = 19' Te = 21' PIC = 196°C

Resina VE: catalizada con 0,3% Co 6% 2% PMEK 50% y 0,1%

Tg = 33' Te = 35' PIC = 188°C

Figura 2A



Figura 2B



Figura 3 Altura de la capa intumescente formada después del ensayo del cono calorimétrico.



Probeta ref. G	probeta ref. H	probeta ref. I
Altura media: 38 mm	65 mm	28 mm
Fibra de vidrio: 22,8%	0%	8,7%

Figura 4: Gráfica correlación altura de capa intumescente frente a % fibra de vidrio del composite

