

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 248**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/22** (2006.01)

**C08K 3/26** (2006.01)

**C09D 5/18** (2006.01)

**C08F 16/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2014 PCT/EP2014/056019**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14154729**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2014 E 14712313 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 2978779**

54 Título: **Composición que forma una capa aislante y su utilización**

30 Prioridad:

**26.03.2013 DE 102013205348**

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

**10.07.2020**

73 Titular/es:

**HILTI AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)  
Feldkircherstrasse 100  
9494 SCHAAN, LI**

72 Inventor/es:

**LANG, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 773 248 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

Composición que forma una capa aislante y su utilización

5 La presente invención se refiere a una composición que forma una capa aislante, en particular una composición con propiedades intumescentes, a un aglutinante a base de un compuesto con enlaces múltiples de carbono pobres en electrones y de un compuesto que forma carbaniones, así como a su utilización para la protección contra incendios, en particular para recubrimientos de componentes, como apoyos, soportes o barras de estructura, para la elevación de la duración de la resistencia al fuego.

10 Las composiciones que forman una capa aislante, llamadas también composiciones intumescentes, se aplican normalmente para la formación de recubrimientos sobre la superficie de componentes, para protegerlos contra el fuego o contra actuaciones grandes del fuego tal vez como consecuencia de un incendio. Las construcciones de acero son mientras tanto un componente fijo de la arquitectura moderna, aunque tienen un inconveniente decisivo en comparación con la construcción de hormigón armado. Por encima de aproximadamente 500°C se reduce la capacidad de soporte de carga del acero en un 50 %, es decir, que el acero pierde una gran parte de su estabilidad y de su capacidad de soporte. Esta temperatura se puede alcanzar según la carga del fuego, tal vez en el caso de actuación directa del fuego (aproximadamente 1000°C) ya después de aproximadamente 5-10 minutos, lo que conduce con frecuencia a una pérdida de la capacidad de soporte de la construcción. El objetivo de la protección contra incendios, en particular de la protección contra incendios de acero es ahora prolongar en la mayor medida posible el periodo de tiempo hasta la pérdida de la capacidad de soporte de una construcción de acero en el caso de incendio para el salvamento de personas vivas y de bienes valiosos.

25 En las ordenanzas de construcción de muchos países se requieren tiempos de resistencia al fuego correspondientes a este respecto para determinadas construcciones de acero. Se definen a través de las llamadas clases F como F 30, F 60, F 90 (clases de resistencia al fuego según DIN 4102-2) o clases americanas según ASTM, etc. En este caso, según DIN 4102-2, por ejemplo, F30 significa que una construcción de soporte de acero debe resistir en el caso de incendio en condiciones normales al menos 30 minutos. Esto se consigue normalmente porque se retarda la velocidad de calentamiento del acero, por ejemplo a través del recubrimiento de la construcción con recubrimientos que forman una capa aislante. En este caso, se trata de pinturas, cuyos componentes forman espuma en el caso de incendio bajo la configuración de una espuma de carbono microporosa sólida. En este caso, se forma una capa de espuma de poros finos y gruesa, la llamada costra de ceniza, que de acuerdo con la composición es fuertemente aislante térmica y de esta manera retarda el calentamiento del componente, de modo que se alcanza la temperatura crítica de aproximadamente 500°C, lo más pronto al cabo de 30, 60, 90, 120 o hasta 240 minutos. Para la resistencia alcanzable al fuego es esencial siempre la densidad de capa aplicada del recubrimiento o bien de la costra de ceniza que se desarrolla a partir de ella. Los perfiles cerrados como tubos necesitan, con una constitución maciza comparable, aproximadamente el doble de la cantidad comparada con perfiles abiertos, como soportes con perfil de doble T. Para que se cumplan los tiempos de resistencia al fuego requeridos, los recubrimientos deben presentar un espesor determinado y tener la capacidad de formar durante la actuación del calor una costra de ceniza lo más voluminosa posible i, por lo tanto, una costra de ceniza bien aislante, que permanece estable mecánicamente durante el periodo de tiempo de la combustión.

45 A este respecto existen diferentes sistemas en el estado de la técnica. Esencialmente se distingue entre sistemas-100% y sistemas basados en disolventes o bien basados en agua. En los sistemas basados en disolventes o bien basados en agua se aplican aglutinantes, la mayoría de las veces resinas, como solución, dispersión o emulsión sobre el componente. Éstos se pueden realizar como sistemas de uno o varios componentes. Después de la aplicación, el disolvente o bien el agua se evapora y deja detrás una película, que se seca con el tiempo. En este caso, se puede distinguir, además, entre aquellos sistemas, en los que no se modifica esencialmente ya el recubrimiento durante el secado, y aquellos sistemas, en los que después de la evaporación se endurece el aglutinante principalmente a través de reacciones de oxidación y de polimerización, lo que se induce, por ejemplo, a través del oxígeno del aire. Los sistemas 100% contienen los ingredientes del aglutinante sin disolvente o bien agua. Se aplican sobre el componente, siendo realizado el "secado" del recubrimiento solamente a través de reacción de los ingredientes del aglutinante y/o a través de reacción con ingredientes del aire del medio ambiente como. por ejemplo, agua.

55 Los sistemas a base de disolvente o a base de agua tienen el inconveniente de que los tiempos de secado, también llamados tiempos de endurecimiento, son largos i, además, deben aplicarse varias capas, es decir, que se requieren varias etapas de trabajo para conseguir el espesor de capa requerido. Puesto que cada capa individual debe secarse de manera correspondiente antes de la aplicación de la capa siguiente, esto conduce, por una parte, a un gasto alto de tiempo de trabajo y de manera correspondiente a altos costes y a un retardo en la terminación de la obra, puesto que de acuerdo con las condiciones climáticas, transcurren, en parte, varios días hasta que se ha aplicado el espesor de capa requerido. También es un inconveniente que a través del espesor de capa requerido, el recubrimiento puede tender durante el secado o durante la actuación de calor a la formación de grietas y a delaminación, con lo que en el peor de los casos se libera en parte el sustrato, en particular en sistemas, en los que

el aglutinante no se endurece después de la evaporación del disolvente o bien del agua.

Para eludir este inconveniente, se han desarrollado sistemas de dos o más componentes a epóxido-amina, que no requiere disolvente, de manera que se realiza un endurecimiento de una manera esencialmente más rápida y, además, se pueden aplicar capas más gruesas en una etapa de trabajo, de manera que el espesor de capa requerido se forma de una manera esencialmente más rápida. Sin embargo, éstas tienen el inconveniente de que el aglutinante forma una matriz de polímero muy estable y rígida con zona de reblandecimiento a menudo alta, lo que impide la formación de espuma a través de los formadores de espuma. Por lo tanto, deben aplicarse capas gruesas para generar un espesor de espuma suficiente. Esto es de nuevo desfavorable, puesto que es necesario mucho material. Para que se puedan aplicar estos sistemas son necesarias a menudo temperaturas de procesamiento de hasta +70°C, lo que hace que la aplicación de estos sistemas sea costosa de tiempo y cara en la instalación. Además, algunos de los componentes aglutinantes utilizados son tóxicos o críticos de otra manera (por ejemplo, irritantes, decapantes) como por ejemplo las aminas o mezclas de aminas empleadas en los sistemas epóxido-amina.

Así, por ejemplo, el documento EP 0477840 A1 describe una composición de recubrimiento endurecible que forma espuma, que contiene una resina de poliepóxido, un agente de endurecimiento para el mismo, fuentes para cinc, boro y fósforo así como un gas propulsor.

En el campo de los recubrimientos decorativos y protectores, se conoce la Adición de Michael como mecanismo de endurecimiento. La reacción es catalizada en este caso normalmente con bases fuertes como por ejemplo una base de amidina. Sin embargo, en el caso de formulaciones a base de polímeros, que tienen enlaces disociables hidrolíticamente, como poliéster, existe de esta manera el inconveniente de que los recubrimientos presentan una estabilidad reducida frente a hidrólisis. El documento WO 2010/030771 A describe, por ejemplo, un procedimiento para la aplicación de una composición endurecible sobre un sustrato, en el que el endurecimiento se realiza a través de una Adición de Michael de un compuesto, que contiene átomos de hidrógeno activo, a polienos en presencia de un catalizador de fosfina. También en el campo de los adhesivos se conoce la Adición de Michael como mecanismo de endurecimiento, como se describe, por ejemplo, en el documento EP 1462501 A1. Una espuma de polímero, que se obtiene a partir de un aceptor de Michael, un donante de carbono de Michael, una composición de agente propulsor y un tensido se conoce a partir del documento WO 2013/101682 A1 no publicado anteriormente. Se conoce a partir del documento US 2008/281006 A1 una espuma de pulverización, que se forma por medio de una Adición de Michael, en la que la composición espumable contiene un donante de electrones y un aceptor de electrones, un catalizador y uno o varios agentes propulsores.

Sin embargo, no se conoce un recubrimiento de protección contra incendios sobre esta base, que contiene aditivos de protección contra incendios. Además, tampoco se conoce hasta qué porción pueden estar contenidos los aditivos de protección contra incendios.

El documento DE 19909387 A1 describe un recubrimiento de protección contra incendios que forma una capa aislante a base de sustancias que configuran una capa de espuma en caso de incendio y que forman carbono, aglutinantes que forman película, agentes propulsores y sustancias auxiliares y aditivos habituales, que se caracteriza porque contiene polifosfato de melamina como agente propulsor.

Además, el documento WO 2014/095516 A1 no publicado anteriormente describe una composición que forma una capa aislante, que contiene un aglutinante a base de tiol-eno y aditivos que forman una capa aislante.

Por lo tanto, la invención tiene el cometido de crear un sistema de recubrimiento que forma una capa aislante del tipo mencionado anteriormente, que evita los inconvenientes mencionados, que no se base en particular en disolvente o agua y que presenta un endurecimiento rápido, se puede aplicar fácilmente en virtud de la viscosidad adaptada de manera correspondiente y sólo requiere un espesor de capa reducido en virtud de la alta intumescencia alcanzable, es decir, la formación de una capa efectiva de costra de ceniza.

Este cometido se soluciona por medio de la composición de acuerdo con la reivindicación 1. Las formas de realización preferidas se pueden deducir a partir de las reivindicaciones dependientes.

De acuerdo con ello, objeto de la invención es una composición que forma una capa aislante con un ingrediente A, que contiene un aceptor de Michael multifuncional, que presenta al menos dos enlaces múltiples de carbono pobres en electrones por molécula como grupos funcionales de aceptor de Michael, con un ingrediente B, que contiene un donante de Michael multifuncional, que presenta al menos dos enlaces-H, C ácidos por molécula como grupos funcionales de donantes de Michael, con un ingrediente C, que contiene un aditivo de Michael que forma una capa aislante, y con un catalizador para la reacción de adición de Michael.

A través de la composición de acuerdo con la invención se pueden aplicar de una manera más sencilla y más rápida recubrimientos con el espesor de capa necesario para la duración respectiva a la resistencia al fuego. Las ventajas

alcanzadas a través de la invención se pueden ver esencialmente en que en comparación con los sistemas a base de disolvente o agua con sus tiempos de endurecimiento lentos inherentes, se puede reducir considerablemente el tiempo de trabajo. En virtud de la viscosidad reducida de la composición, ajustada a través de sistemas espesantes adecuados, es posible, a diferencia de los sistemas de epóxido-amina, una aplicación sin calentamiento de la composición, por ejemplo a través del procedimiento de pulverización sin aire propagado en todo el mundo.

Otra ventaja consiste en que se puede prescindir de sustancias peligrosas para la salud y de sustancias obligatorias de identificación, como por ejemplo compuestos de amina críticos, en gran medida o totalmente.

En virtud de la zona de reblandecimiento más baja, frente a los sistemas a base de epóxido-amina, de la matriz de polímero, la intumescencia es relativamente alta con respecto a la tasa de expansión, de manera que incluso con capas finas se consigue una acción aislante grande. A ello contribuye también el grado de llenado alto posible de la composición con aditivos de protección contra incendios. De una manera correspondiente, se reduce el gasto de material, lo que repercute de una manera especialmente favorable en el caso de aplicación en superficies grandes sobre los costes del material. Esto se consigue especialmente por medio de la utilización de un sistema reactivo, que no se seca físicamente, sino que se endurece químicamente a través de una reacción de adición. De esta manera, las composiciones no experimentan ninguna pérdida de volumen a través del secado de disolventes o de agua en el caso de sistemas a base de agua.

base de agua. Así, por ejemplo, en un sistema clásico es típico un contenido de disolvente del 25 %. Esto significa que a partir de una capa de 10 mm sólo permanecen 7,5 mm como capa de protección propiamente dicha sobre el sustrato a proteger. En la composición de acuerdo con la invención permanece más del 95 % del recubrimiento sobre el sustrato a proteger. En caso de incendio, la composición de acuerdo con la invención forma una costra de ceniza muy dura y estable, también sin la adición de una porción alta de estabilizadores de la costra de ceniza. Las composiciones de acuerdo con la invención muestran una adhesión excelente a acero, cohesión y resistencia al impacto, comparados con sistemas a base de disolvente o de agua, cuando éstos se aplican sin capa de imprimación.

Para una mejor comprensión de la invención se consideran convenientes las siguientes explicaciones de la terminología empleada aquí. En el segundo de la invención:

- una "*adición de Michael*" es, en general, una reacción entre un donante de Michael y un aceptor de Michael, con frecuencia en presencia de un catalizador, como por ejemplo una base fuerte; la adición de Michael se conoce suficientemente y se describe a menudo en la bibliografía;

- un "*aceptor de Michael*" es un compuesto con al menos un enlace doble-C-C o enlace triple-C-C, que es no aromático y es pobre en electrones; el aceptor de Michael se compone del grupo funcional de aceptor de Michael y un chasis;

. un "*grupo funcional aceptor de Michael*" es el grupo en el aceptor de Michael que comprende un grupo funcional, más exactamente un grupo de atracción de electrones y en posición- $\alpha$  a tal fin el enlace doble-C-C o enlace triple-C-C, al que se añade el donante de Michael; el enlace doble-C-Co enlace triple-C-C pobre en electrones se designa también como enlace múltiple de carbono activo de Michael; el grupo funcional aceptor de Michael está ligado al chasis o bien está incorporado en éste; un aceptor de Michael puede presentar uno o más grupos funcionales aceptores de Michael separados; cada grupo funcional aceptor de Michael puede presentar un enlace múltiple de carbono activo de Michael; el número total de enlaces múltiples de carbono activos de Michael en la molécula corresponde a la funcionalidad del aceptor de Michael;

- un "*aceptor multifuncional de Michael*" es un compuesto que presenta dos o más grupos funcionales aceptores de Michael o bien enlaces múltiples de carbono activos de Michael;

- "*pobre en electrones*" significa que el enlace múltiple de carbono lleva en la proximidad inmediata, es decir, en general, en el átomo de carbono próximo al enlace múltiple, grupos que atraen electrones, que lleva grupos extractores de electrones, que reducen la densidad de electrones del enlace múltiple, como por ejemplo C=O;

- un "*donante de Michael*" es un compuesto ácido-C,H, es decir, un compuesto con al menos un enlace-C,H ácido, que puede formar al menos un carbanión, que está en condiciones de añadirse al aceptor de Michael; el átomo de carbono ácido se designa también como átomo de carbono activo de Michael; el donante de Michael se compone del grupo funcional donante de Michael y de un chasis;

- un "*grupo funcional donante de Michael*" es el grupo en el donante de Michael, que comprende un grupo funcional y en posición- $\alpha$  con relación al mismo comprende el átomo de carbono, a partir del cual se forma el carbanión; el grupo funcional donante de Michael está ligado al chasis; un donante de Michael puede presentar uno o varios grupos funcionales donantes de Michael; cada grupo funcional donante de Michael puede presentar un átomo de carbono activo de Michael; el número total de átomos de carbono activos de Michael en la molécula corresponde a la

funcionalidad del donante de Michael;

- un "*donante multifuncional de Michael*" es un compuesto, que presenta dos o más grupos funcionales donantes de Michael, o bien átomos de carbono activos de Michael;

5 . el "*chasis*" es la parte de la molécula donante o aceptora, en la que está ligado el grupo funcional donante de Michael o el grupo funcional aceptor de Michael:

- "*intumescencia química*" significa la formación de una capa de ceniza voluminosa aislante a través de compuestos adaptados entre sí, que reaccionan entre sí en el caso de actuación de calor;

10 - "*intumescencia física*" significa la formación de una capa voluminosa aislante a través de hinchamiento de una composición que, sin que tenga lugar una reacción química entre dos compuestos, se liberan gases durante la actuación de calor, con lo que se incrementa el volumen de la composición en un múltiplo del volumen original;

- "*formación de una capa aislante*" significa que en el caso de incendio aparece una espuma de carbono microporosa sólida, de manera que la capa de espuma de poros finos y gruesa formada, la llamada costra de ceniza, aísla un sustrato frente al calor de acuerdo con la composición;

15 - un "*proveedor de carbono*" es un compuesto orgánico, que deja detrás a través de combustión incompleta una estructura de carbono y no se quema totalmente en dióxido de carbono y agua (carbonización); estos compuestos se designan también como "formador de la estructura de carbono";

20 - un "*formador de oxígeno*" es un compuesto, que forma bajo la actuación de calor, es decir, por encima de aproximadamente 150°C, por ejemplo a través de destrucción, un ácido no volátil y de esta manera actúa como catalizador para la carbonización; además, puede contribuir a la reducción de la viscosidad de la colada del aglutinante; de esta manera de forma equivalente se utiliza el concepto "catalizador de deshidratación";

- un "*propulsor*" es un compuesto, que se destruye a temperatura elevada bajo el desarrollo de gases inertes, es decir, gases no combustibles y, el chasis de carbono formada a través de la carbonización y, dado el caso, el aglutinante reblandecido se hincha para formar una espuma (intumescencia); este concepto se utiliza como equivalente de "*formador de gas*";

25 - un "*estabilizador de la costra de ceniza*" es un llamado compuesto formador de estructura, que estabiliza la estructura de carbono (costra de ceniza), que se forma a partir de la colaboración de la formación de carbono a partir de la fuente de carbono y el gas a partir del propulsor, o la intumescencia física. El modo de actuación de principio consiste en este caso en que las capas de carbono que se forman muy blandas se solidifican mecánicamente a través de compuestos inorgánicos. La adición de tal estabilizador de la costra de ceniza contribuye a una  
30 estabilización esencial de la costra de intumescencia en el caso de incendio, puesto que estos aditivos elevan la resistencia mecánica de la capa intumesciente y/o impiden su goteo;

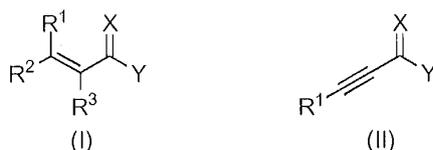
- "*(Met)acrilo .../,, (met)acrilo...*" significa que deben estar comprendidos tanto los compuestos "Metacrilo.../...metacrilo..." como también los compuestos "Acrilo.../...acrilo...".

35 - un "*oligómero*" es una molécula con 2 a 5 unidades de repetición y un "*polímero*" es una molécula con 6 o más unidades de repetición y pueden presentar estructuras que son lineales, ramificadas, en forma de estrella, retorcidas, hiper-ramificadas o reticuladas; en general, los polímeros pueden presentar un tipo individual de unidad de repetición ("homopolímeros") o pueden presentar más de un tipo de unidades de repetición ("copolímeros"). Cuando se utiliza aquí, "resina" es un sinónimo de polímero.

40 En general, se supone que la reacción de un donante de Michael con una funcionalidad de dos con un aceptor de Michael con una funcionalidad de dos conducirá a estructuras moleculares lineales. A menudo, deben generarse estructuras moleculares, que están ramificadas y/o reticuladas, a cuyo fin es necesaria la utilización de al menos un ingrediente con una funcionalidad mayor de dos. Por lo tanto, el donante multifuncional de Michael o el aceptor multifuncional de Michael o ambos tienen con preferencia una funcionalidad mayor de dos.

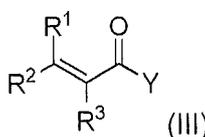
45 De manera más conveniente, como aceptor de Michael se utiliza un compuesto con al menos dos enlaces dobles de carbono pobres en electrones, como enlaces dobles-C-C o enlaces triples-C-C, con preferencia enlaces dobles-C-C, por molécula como grupo de aceptor de Michael.

De acuerdo con una forma de realización de la invención, el aceptor de Michael es un compuesto con al menos un grupo funcional aceptor de Michael con la estructura (I) o (II)



5 en la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  representan de manera independiente entre sí hidrógeno o restos orgánicos, como por ejemplo un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, dado el caso sustituido, grupo arilo, grupo aralquilo (también llamado grupo alquilo sustituido con arilo) o grupo alcarilo (también llamado grupo arilo sustituido con alquilo), incluyendo derivados y versiones sustituidas de ellos, en donde éstos pueden contener de manera independiente entre sí grupos éter, grupos carboxilo, grupos carbonilo, grupos análogos a tiol, grupos que contienen nitrógeno o combinaciones de ellos; X representa oxígeno, azufre o  $NR^4$ , en la que  $R^4$  represente hidrógeno o cualquiera de los grupos orgánicos que se han descrito anteriormente para  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$ .

Con preferencia, el grupo funcional aceptor de Michael es un grupo con la estructura (III):



10 en la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son como se han descrito anteriormente e Y representa  $OR^5$  o  $NR^5R^6$ , en donde  $R^5$   $R^6$  son como se han descrito anteriormente.

Cada grupo funcional aceptor de Michael puede estar ligado directamente por medio de uno o varios de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^e$ ,  $R^5$  y  $R^6$  a otro grupo funcional aceptor de Michael o a un chasis.

15 Un donante de Michael adecuado es un compuesto ácido-C,H, que dispone de al menos dos grupos funcionales donante de Michael y puede formar carbaniones, especialmente aniones de enolato. que se pueden añadir a una reacción de Michael a enlaces dobles pobres en electrones. En este caso, un grupo funcional donante de Michael dispone de al menos un enlace ácido CH. De esta manera, un donante difuncional de Michael, que contiene dos grupos funcionales donadores de Michael, que presentan en cada caso un enlace ácido CH, dispone de dos enlaces ácidos CH por molécula. Un donante trifuncional de Michael puede contener tres grupos funcionales donantes de Michael, respectivamente, con un sólo enlace ácido CH o puede contener dos grupos funcionales donantes de Michael, de los cuales un grupo contiene un enlace ácido CH y el segundo grupo contiene dos enlaces ácidos CH. El carbanión se libera, en general, sólo después de la disociación del átomo de hidrógeno activo de Michael, a través de una base activa estequiométrica o catalítica.

25 Es conveniente que el átomo de carbono activo de Michael esté ligado a un átomo de carbono, que se asienta entre dos grupos extractores de electrones, como C = O.

30 De acuerdo con la invención, los grupos funcionales donantes de Michael  $\beta$ -cetoésteres, 1,3-dicetonas, ésteres malónicos y derivados de ésteres malónicos, como malonamida, y  $\beta$ -cetoamida (en donde el átomo de hidrógeno activo de Michael está ligado a un átomo de carbono, que se asienta entre los grupos carbonilo, éster de cianoacetato y cianoacetamida (en donde el átomo de hidrógeno activo de Michael está ligado a un átomo de carbono, que se asienta entre un grupo carbonilo y un grupo ciano) así como  $\alpha$ -nitroalcanos.

Cada grupo funcional donante de Michael puede estar ligado directamente, de manera similar al grupo aceptor de Michael, a otro grupo funcional donante de Michael o a un chasis.

35 El aceptor multifuncional de Michael y/o el donante multifuncional de Michael de la presente invención pueden disponer de cualquiera de una amplia pluralidad de chasis, en donde éstos pueden ser iguales o diferentes.

En algunas formas de realización de la presente invención, el chasis del donante multifuncional de Michael p del aceptor multifuncional de Michael o de ambos es un monómero, un oligómero o un polímero.

Chasis preferidos para aceptores multifuncionales de Michael tienen un peso molecular (Mw) de 5.000 o menos, de manera más preferida de 2.000 o menos y todavía más preferido de 1.000 o menos.

40 Los chasis preferidos del donante multifuncional de Michael tienen un peso molecular (Mw) de 200 o más.

Como polímeros se pueden mencionar en este caso de forma ejemplar los siguientes: óxido de polialquileno, poliuretano, acetato de polietilenvinilo, alcohol de polivinilo, polidieno, polidieno hidrogenado, alquido, poliéster de

alquido, polímero de (met)acrilato poliolefina, poliéster, poliolefina halogenada, poliéster halogenado así como copolímeros o mezclas de ellos.

En algunas formas de realización de la invención se utilizan uno o varios compuestos polioliol, es decir, uno o varios alcoholes polivalentes como al menos un chasis. Algunos alcoholes polivalentes, que son adecuados como chasis o bien para el aceptor multifuncional de Michael o para el donante multifuncional de Michael, comprenden, por ejemplo, alcandioles, como etilenglicol, propilenglicol, glicerol, azúcar, pentaeritritol, derivados polivalentes de ellos o mezclas de ellos. Algunos ejemplos de alcoholes polivalentes, que son adecuados como chasis, son neopentilglicol, trimetilolpropano, etilenglicol y polietilenglicol, propilenglicol y polipropilenglicol, butandiol, pentandiol, hexandiol, triciclododecandimetilol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol, Bisfenol A, ciclohexandimetanol, derivados alcoxilados y/o propoxilados de neopentilglicol y tetraetilenglicolciclohexandimetanol, hexandiol, aceite de ricino y trimetilolpropano.

En una forma de realización preferida, la estructura (III) está ligada a través de R<sup>4</sup> por medio de un enlace éster en un compuesto polioliol, en donde el compuesto polioliol se define como anteriormente.

Algunos aceptores multifuncionales de Michael en la presente invención comprenden, por ejemplo, moléculas, en las que algunas o todas las estructuras (II) son restos de ácido (met)acrílico, ácido fumárico o ácido maleico, versiones sustituidas o combinaciones de ellas, que están ligados a través de un enlace éster en la molécula de aceptor multifuncional de Michael. Una conexión con estructuras (II), que comprenden dos o más restos de ácido (met)acrílico, se designa aquí como "(met)acrilato polifuncional". Se prefieren (met)acrilatos polifuncionales con al menos dos enlaces dobles, que pueden actuar como el aceptor en la adición de Michael.

Ejemplos de di(met)acrilatos adecuados comprenden, pero no están limitados a etilenglicoldi(met)acrilato, propilenglicol-di(met)acrilato, dietilenglicol-di(met)acrilato, dipropilenglicol-di(met)acrilato, trietilenglicol-di(met)acrilato, tripropilenglicoldi(met)acrilato, tetraetilenglicol-di(met)acrilato, tetrapropilenglicol-di(met)acrilato, polietilenglicol-di(met)acrilato, polipropilenglicol-di(met)acrilato, Bisfenol A-di(met)acrilato etoxilado una o varias veces, Bisfenol A diglicidiléter-di(met)acrilato, resorcinoldiglicidiléterdi(met)acrilato, 1,3-propandiol-di(met)acrilato, 1,4-butanediol-di(met)acrilato, 1,5-pentandiol-di(met)acrilato, 1,6-hexandiol-di(met)acrilato, neopentilglicol-di(met)acrilato, ciclohexandimetanol-di(met)acrilato, neopentilglicol-di(met)acrilato etoxilado una o varias veces, neopentilglicoldi(met)acrilato propoxilado una o varias veces, ciclohexandimetanol-di(met)acrilato etoxilado varias veces, ciclohexandimetanol-di(met)acrilato propoxilado, ariluretan-di(met)acrilato, uretan-di(met)acrilato alifático, poliesterdi(met)acrilato y sus mezclas.

Ejemplos de tri(met)acrilatos adecuados comprenden, pero no están limitados a: trimetilolpropantri(met)acrilato, s-triazina de ácido (met)acrílico trifuncional, glicerol-tri(met)acrilato, trimetilolpropan-tri(met)acrilato etoxilado una o varias veces, trimetilolpropan-tri(met)acrilato propoxilado una o varias veces, tris(2-hydroxyetil)isocyanurat-tri(met)acrilato, glicerol-tri(met)acrilato etoxilado una o varias veces, glicerol-tri(met)acrilato propoxilado una o varias veces, pentaeritritol-tri(met)acrilato, ariluretan-tri(met)acrilato, uretan-tri(met)acrilato alifático, melamin-tri(met)acrilato, epoxi-Novolac-tri(met)acrilato, epoxitri(met)acrilato alifático, poliéster-tri(met)acrilato y sus mezclas.

Ejemplos de tetra(met)acrilatos adecuados comprenden, pero no están limitados a: di(trimetilolpropan)-tetra(met)acrilato, pentaeritritol-tetra(met)acrilato, pentaeritritol-tetra(met)acrilato etoxilado una o varias veces, pentaeritritol-tetra(met)acrilato propoxilado una o varias veces, dipentaeritritol-tetra(met)acrilato, dipentaeritritol-tetra(met)acrilato etoxilado una o varias veces, dipentaeritritol-tetra(met)acrilato propoxilado una o varias veces, ariluretan-tetra(met)acrilato, uretan-tetra(met)acrilato alifático, melamin-tetra(met)acrilato, epoxi-Novolac-tetra(met)acrilato, poliéster-tetra(met)acrilato y sus mezcla.

También se pueden emplear mezclas de los (met)acrilatos multifuncionales entre sí.

Ejemplos de donadores de Michael adecuados comprenden: acetoacetatos de dioles etoxilados y propoxilados una o varias veces, trioles y polioles, etilenglicoldiacetoacetato, 1,2-propandioldiacetoacetato, 1,3-propandioldiacetoacetato, 1,4-butandioldiacetoacetato, 1,6-hexandioldiacetoacetato, neopentilglicoldiacetoacetato, Bisfenol A-diacetoacetato, Bisfenol A-diacetoacetato etoxilado una o varias veces, isosorbiddiacetoacetato, ciclohexandimetanoldiacetoacetato, 1,3-benzoldimetanoldiacetoacetato (1,3-BDDA), 1,4-benzoldimetanol diacetoacetato (1,4-BDDA), trimetilolpropantriacetoacetato (Lonzamon AATMP), glicerintriacetoacetato, policaprolactontriacetoacetato, pentaeritritoltetraacetoacetato, dipentaeritritolhexaacetoacetato, glucosatriacetoacetato, glucosatetraacetoacetato, glucosapentaacetoacetato, sucrosaacetato, sorbitoltriacetoacetato, sorbitoltetraacetoacetato, neopentilglicoldiacetoacetat etoxilado una o varias veces, glucoseacetatoacetato propoxilado, sorbitolacetatoacetato propoxilado, sucrosaacetatoacetato propoxilado, poliesteracetatoacetato, en donde el poliéster está derivado de al menos un diácido y de al menos un diol, 1,2-etilenbisacetatoacetamida, poliesteramidacetatoacetato, en donde la poliesteramide está derivada de al menos un diácido y de al menos una diamina, de al menos un diácido y de al menos un diamina, aceite de ricino funcionalizado con acetoacetato, polímero de poliéster, polímero de (met)acrilato.

El donante de Michael se puede emplear sólo o como mezcla de dos o más compuestos diferentes.

De acuerdo con la funcionalidad del aceptor de Michael y/o del donante de Michael, se pueden ajustar el grado de reticulación del aglutinante y, por consiguiente, tanto la resistencia del recubrimiento resultante como también sus propiedades elásticas. Al mismo tiempo, esto tiene una influencia directa sobre la expansión alcanzable de la costra de ceniza resultante en el caso de incendio.

En la composición de la presente invención, la porción relativa de aceptores multifuncionales de Michael con respecto a los donantes multifuncionales de Michael se caracteriza por la relación relativa de equivalentes, que es la relación del número de todos los grupos funcionales de Michael con las estructuras (I), (II) y (III) en la composición con respecto al número de átomos de hidrógeno activos de Michael en la composición. En algunas formas de realización, la relación de equivalentes reactivos es de 0,1 a 10:1, con preferencia de 0,2 a 5:1, de manera más preferida de 0,3 a 3:1 y de manera todavía más preferida de 0,5 a 2:1.

La reacción entre el aceptor de Michael y el donante de Michael tiene lugar en presencia de un catalizador. Como catalizadores se pueden emplear las bases utilizadas normalmente para las reacciones de adición de Michael, dado el caso en combinación con un catalizador de transferencia de fases adecuado, nucleófilos o fosfinas, que se conocen por el técnico. Además, se pueden emplear carbonatos y bicarbonatos de amonio cuaternarios, carbonatos y bicarbonatos de fosfonio como catalizadores.

Bases adecuadas son aminas terciarias, como trietilamina, etil-N,N-diisopropilamina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2] octano (DABCO); bases "bloqueadas", como sales de formiato de bases de amina o de amidina; bases de amidina, como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) y 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN); bases de guanidina, como tetrametilguanidina (TMG) y 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD); bases inorgánicas como carbonato potásico, bicarbonato potásico, fosfatos y fosfatos de hidrógeno; hidróxidos de amonio cuaternario, como hidróxido de benziltrimetilamonio e hidróxido de tetrabutilamonio (TBAH); espuma de protones, como 1,8-bis(dimetilamino)naftalina; bases de piridina, como 2,6-di-tert-butilpiridina, 2,6-lutidina y dimetilaminopiridina (DMAP); sales de ácido carboxílico, como sales de sodio o de potasio de ácidos carboxílicos, por ejemplo acetatos; alcoholatos, como metanolato de sodio, metanolato de potasio, metanolato de sodio, metanolato de potasio y tert-butilalcoholato potásico.

Catalizadores de transferencia de fases adecuados son: compuestos de amonio o de fosfonio cuaternarios, como cloruro de metiltriocilamonio, cloruro de benziltrimetilamonio, bromuro de hexadeciltributylfosfonio, cloruro de tetra-n-butilamonio y bromuro de tetra-n-butilamonio. La catálisis de reacciones de adición de Michael a través de catalizadores de transferencia de fases se describe, por ejemplo, en E. Diez-Barra, A. de la Hoz, S. Merino, A. Rodríguez, P. Sánchez-Verdú, Tetrahedron 1998, 54, 1835.

Nucleófilos adecuados son: alquilaminas primarias o secundarias como n-pentilamina y di-n-propilamina.

Fosfinas adecuadas son: fosfinas terciarias como tri-n-propilfosfina, tri-n-butilfosfina, tri-n-octilfosfina, dimetilfenilfosfina, metildifenilfosfina o trifenilfosfina, como se describe, por ejemplo, en J. W. Chan, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, M. Bowman, Macromolecules 2010, 43, 6381-6388. A este respecto se hace referencia, además, al documento WO 2010/030771 A1, cuyo contenido se incluye de esta manera en esta solicitud.

Carbonatos de amonio o carbonatos de fosfonio cuaternarios adecuados son: tetrametilamonioetilcarbonato, tetrametilamonioetilcarbonato, tetrabutilamonioetilcarbonato, tetrabutilamonioetilcarbonato, tetrahexilamonioetilcarbonato, tetrahexilamonioetilcarbonato, tetraoctilamonioetilcarbonato, tetraoctilamonioetilcarbonato, tetradecilamonioetilcarbonato, tetradecilamonioetilcarbonato, hexadeciltrimetilamonioetilcarbonato, hexadeciltrimetilamonioetilcarbonato, benziltrimetilamonioetilcarbonato, benziltrimetilamonioetilcarbonato, tetrabutilamonio bicarbonato, tetrahexilamonio bicarbonato, benziltrimetilamonio bicarbonato, tetrabutilfosfonioetilcarbonato. Tales catalizadores se describen, por ejemplo, en M. Fabris, V. Lucchini, M. Noè, A. Perosa, M. Selva, Chem. Eur. J. 2009, 15, 12273 y M. Fabris, M. Noe, A. Perosa, M. Selva, R. Ballini, J. Org. Chem. 2012, 77, 1805. A este respecto se hace referencia, además, al documento WO 11124663 A, cuyo contenido se incluye de esta manera en esta solicitud.

El catalizador se puede emplear en cantidades catalíticas o equimolares o en exceso.

Aunque la reacción del aceptor de Michael y del donante de Michael se puede realizar en ausencia de un disolvente, a veces es necesario modificar y/o adaptar la efectividad de la reacción o la viscosidad de los ingredientes, en particular del aceptor de Michael.

Con preferencia, se emplea un disolvente que presenta una viscosidad reducida y participa en la reacción y se incorpora en el aglutinante, un llamado diluyente reactivo. Diluyentes reactivos adecuados son incluso aceptores de

Michael con al menos un grupo aceptor de Michael, que son, sin embargo, monómeros u oligómeros, con preferencia monómeros, y pueden presentar los chasis correspondientes mencionados anteriormente.

5 De acuerdo con la invención, el componente C contiene un aditivos que forma una capa aislante, en donde el aditivo puede comprender tanto compuestos individuales como también una mezcla de varios compuestos.

De manera conveniente, como aditivos que forman una capa aislante se emplean aquéllos que bajo la acción de calor forman una capa aislante hinchada de material difícilmente inflamable. Esta capa protege el sustrato contra calentamiento excesivo y de esta manera impida o al menos retrasa la modificación de las propiedades mecánicas y estáticas de los componentes de soporte a través de actuación de calor. La formación de una capa aislante voluminosa, a saber, de una capa de ceniza, se puede realizar a través de la reacción química de una mezcla de compuestos correspondientes adaptados entre sí, que reaccionando en el caso de actuación de calor. Tales sistemas son conocidos por el técnico bajo el concepto de intumescencia química y se pueden emplear según la invención. De manera alternativa, la capa aislante voluminosa se puede formar por intumescencia física. Ambos sistemas se pueden emplear, respectivamente, sólo o juntos como combinación de acuerdo con la invención.

15 Para la configuración de una capa intumesciente a través de intumescencia química son necesarios, en general, al menos tres componentes, un proveedor de carbono, un catalizados de deshidratación y un propulsor, que están contenidos, por ejemplo, en recubrimientos en un aglutinante. En el caso de actuación de calor, el aglutinante se reblandece y se liberan los aditivos de protección contra incendios, de manera que éstos reaccionan entre sí en el caso de la intumescencia química o en el caso de la intumescencia física se pueden hinchar. A través de la descomposición química se forma a partir del catalizador de deshidratación el ácido que sirve como catalizador para la carbonización del proveedor de carbono. Al mismo tiempo, el propulsor se descompone térmicamente bajo la formación de gases inertes, que provoca un hinchamiento del material carbonizado (carbonizado) i, dado el caso, del aglutinante reblandecido bajo la formación de una espuma aislante voluminosa.

20 En una forma de realización de la invención, en la que la capa aislante se forma a través de intumescencia química, el aditivo que forma la capa aislante comprende al menos un formador de la estructura de carbono, si el aglutinante no se puede utilizar como tal, al menos un formador de ácido, al menos un propulsor y al menos un formador de estructura inorgánico. Los componentes del aditivo se seleccionan, en particular, de tal manera que pueden desarrollar un sinergismo, de manera que algunos de los compuestos pueden cumplir varias funciones.

30 Como proveedores de carbono se contemplan compuestos utilizados habitualmente en agentes intumescentes de protección contra incendios y conocidos por el técnico, como puestos similares a almidón, por ejemplo, almidón o almidón modificado, y/o alcoholes polivalentes (polioles), como sacáridos, oligosacáridos y polisacáridos, como resina fenólica, resina de urea, un poliuretano, cloruro de polivinilo, poli(met)acrilato, acetato de polivinilo, alcohol de polivinilo, una resina de silicona y/o un caucho. Polioles adecuados son polioles del grupo de azúcar, pentaeritrita, dipentaeritrita, tripentaeritrita, acetato de polivinilo, alcohol de polivinilo, sorbitol, polioles-EO-PO. Se emplean con preferencia pentaeritrita, dipentaeritrita o acetato de polivinilo.

35 Se menciona que el aglutinante puede tener en el caso de incendio incluso también la función de un proveedor de carbono.

40 De acuerdo con la invención, el catalizador de deshidratación o bien el formador de ácidos es una sal o un éster de un ácido inorgánico, no volátil, seleccionado entre ácido sulfúrico, ácido fosfórico, o ácido bórico. Esencialmente se emplean compuestos que contienen fósforo, cuya gama es muy grande, puesto que se extienden sobre varias fases de oxidación del fósforo, como fosfina, óxidos de fosfina, compuestos de fosfonio, fosfatos, fósforo rojo elemental, fosfitos y fosfatos. Como compuestos de ácido fosfórico se pueden mencionar de forma ejemplar: fosfato de monoamonio, fosfato de diamonio, fosfato de amonio, polifosfato de amonio como tal vez fosfato de pentaeritrita, fosfato de glicerina, fosfato de sorbitol, fosfato de mannita, fosfato de dulcita, fosfato de neopentil glicol, fosfato de etilenglicol, fosfato de dipentaeritrita y similares. Con preferencia, como compuesto de ácido fosfórico se emplea un polifosfato o un amonipolifosfato. Por fosfatos de resina de melamina se entienden en este caso compuestos como productos de reacción de Lamelite C (resina de melamina formaldehído) con ácido fosfórico. Como compuestos de ácido sulfúrico se pueden mencionar, por ejemplo: sulfato de amonio, sulfamato de amonio, bisulfato de nitroanilina, ácido 4-nitroanilin-2-sulfónico y 4,4-dinitrosulfanilamida y similares. Como compuesto de ácido bórico se puede mencionar de forma ejemplar borato de melamina.

45 De acuerdo con la invención, el propulsor se selecciona de grupo que está constituido por ácido de cianuro y ácido isocianico y sus derivados, melamina y sus derivados. Éstos son: cianamida, dicianamida, guanidina y sus sales. biguanida, cianurato de melamina, sales de ácido ciánico, ésteres y amidas de ácido ciánico, hexametoximetilmelamina, dimelaminpirofosfato, melaminpolifosfato, fosfato de melamina, Se emplea con preferencia hexametoximetilmelamina, o melamina (amida de ácido cianúrico).

55 Además, son adecuados componentes que no limita su modo de actuación a una única función, como polifosfato de melamina, que actúa tanto como formador de ácido como también como propulsor. Otros ejemplos se describen en

los documentos GB 2 007 689 A1, EP 139 401 A1 y US-3 969 291 A1.

En una forma de realización de la invención, en la que la capa aislante se forma por intumescencia física, el aditivo que forma una capa aislante comprende al menos un compuesto expandible térmicamente, como un compuesto de intercalación de grafito, que se conoce también como grafito hinchable. Éstos pueden estar incorporados de la misma manera en el aglutinante.

Como grafito hinchable se contemplan, por ejemplo, compuestos de inserción conocidos de  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , halógeno y/o ácidos fuertes en grafito. Éstos se designan también como sales de grafito. Se prefieren grafitos hinchables, que ceden  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}$  y/o  $\text{NO}_2$  a temperaturas de por ejemplo 120 a 350°C bajo hinchamiento. El grafito hinchable puede estar presente, por ejemplo, en forma de plaquitas con un diámetro máximo en el intervalo de 0,1 a 5 mm. Este diámetro está con preferencia en el intervalo de 0,5 a 3 mm. Grafitos hinchables adecuados para la presente invención se pueden adquirir en el mercado. En general, las partículas de grafito hinchable están distribuidas de una manera homogénea en los elementos de protección contra el fuego de acuerdo con la invención. Pero la concentración de partículas de grafito hinchable puede ser también puntual, del tipo de patrón, superficial y/o del tipo de sándwich. A este respecto, se hace referencia al documento EP 1489136 A1, cuyo contenido se incluye de esta manera en esta solicitud.

Puesto que la costra de ceniza formada en el caso de incendio es, en general, demasiado inestable y en función de su densidad y de su estructura se puede desvanecer tal vez a través de circulaciones de aire, lo que repercute negativamente sobre la acción aislante del recubrimiento, se puede añadir a los componentes indicados anteriormente con preferencia al menos un estabilizador de la costra de ceniza.

Como estabilizadores de la costra de ceniza o bien formadores de armazón se contemplan los compuestos utilizados normalmente en formulaciones de protección contra el fuego y conocidas por el técnico, por ejemplo grafito hinchable y metales en forma de partículas, como aluminio, magnesio, hierro y cinc. El metal en forma de partículas puede estar presente en polvo, de plaquitas, es escamas, de fibras, de hilos y/o de obleas, de manera que el metal en partículas en forma de polvo, de plaquitas o de escamas posee un tamaño de las partículas  $\leq 50 \mu\text{m}$ , con preferencia de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ . En el caso de la utilización del metal en forma de fibras, hilos y/o obleas, se prefiere un espesor de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$  y una longitud de 10 a 50  $\mu\text{m}$ . Como estabilizador de la costra de ceniza se puede emplear de manera alternativa o adicional un óxido o un compuesto de un metal del grupo que comprende aluminio, magnesio, hierro o cinc, en particular óxido de hierro, con preferencia trióxido de hierro, dióxido de titanio, un borato, como borato de cinc y/o una frita de vidrio de vidrios de bajo punto de fusión con una temperatura de la fusión con preferencia de o por encima de 400°C, vidrios de fosfato o vidrios de sulfato, sulfatos de policinc de melamina, vidrios ferrosos o silicatos de boro calcio. La adición de tal estabilizador de la costra de ceniza contribuye a una estabilización esencial de la costra de ceniza en el caso de incendio, puesto que estos aditivos elevan la resistencia mecánica de la capa intumescente y/o impiden su goteo. Ejemplos de tales aditivos se encuentran en los documentos US 4 442 157 A, US 3 562 197 A, GB 755 551 A así como EP 138 546 A1.

Además, pueden estar contenidos estabilizadores de la costra de ceniza como fosfato de melamina o borato de melamina.

De manera opcional, se pueden añadir a la composición de acuerdo con la invención uno o varios inhibidores reactivos de la llama. Tales compuestos se incorporan en el aglutinante. Un ejemplo en el sentido de la invención son compuestos reactivos organofosforados, como 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantren-10-óxido (DOPO) y sus derivados y aductos. Tales compuestos se describen, por ejemplo, en S. V. Levchik, E. D. Weil, Polim. Int. 2004, 53, 1901-1929 o E. D. Weil, S. V. Levchik (editores), Flame Retardants for Plastics and Textiles - Practical Applications, Hanser, 2009.

El aditivo que forma la capa aislante puede estar contenido en una cantidad de 30 a 99 % en peso en la composición, dependiendo la cantidad esencialmente de la forma de aplicación de la composición (pulverización, pincel o similar). Para realizar una tasa de intumescencia lo más alta posible, se ajusta una porción del componente C en la formulación general lo más alta posible. Con preferencia, la porción del componente C en la formulación general es de 35 a 85 % en peso y de manera especialmente preferida de 40 a 85 % en peso.

La composición puede contener, además de los aditivos que forman una capa aislante, dado el caso, adyuvantes habituales, como reticulantes, por ejemplo a base de poliácridatos y/o polifosfatos, desespumantes, como desespumantes de silicona, espesantes, como espesantes de alginato, colorantes, fungicidas, plastificantes, como ceras que contienen cloro, aglutinantes, inhibidores de la llama o diversas sustancias de relleno, como vermiculita, fibras inorgánicas, arena de cuarzo, micro bolas de vidrio, mica, dióxido de silicio, lana mineral, y similares.

Se pueden añadir aditivos adicionales, como espesantes, aditivos de reología y sustancias de relleno a la composición. Como aditivos de reología, como agentes anti-sedimentación, agentes anti-corrimento y agentes tixotrópicos se emplean con preferencia amidas de ácido polihidroxicarboxílico, derivados de urea, sales de éster de ácido carboxílico insaturado, sales de alquilamonio de derivados ácidos de ácido fosfórico, cetoximas, sales de

amina del ácido p-toluenosulfónico, sales de amina de derivados de ácido sulfónico, así como soluciones acuosas u orgánicas o mezclas de los compuestos. Además, se pueden emplear aditivos de reología a base de ácidos silícicos pirógenos o precipitados o a base de ácidos silícicos pirógenos o precipitados silanizados. Con preferencia, en el aditivo de reología se trata de ácidos silícicos pirógenos, silicatos de capas modificados y no modificados, ácidos silícicos de precipitación, éter de celulosa, polisacáridos, espesantes de PU y de acrilato, derivados de urea, derivados de aceite de ricino, poliamidas u amidas de ácidos grasos y poliolefinas, en tanto que están presentes en forma sólida, celulosas pulverizadas y/o agentes de suspensión, como por ejemplo goma de xantano.

La composición de acuerdo con la invención se puede confeccionar como sistema de dos o más componentes.

Cuando el ingrediente A y el ingrediente B no reaccionan entre sí sin la utilización de un catalizador a temperatura ambiente, éstos se pueden almacenar juntos. En el caso de que se inicie una reacción a temperatura ambiente, el ingrediente A y el ingrediente B deben disponerse separados inhibiendo la reacción. En presencia de un catalizador, éste debe almacenarse separado del ingrediente B. Si en virtud de la naturaleza del catalizador, éste reacciona con el ingrediente A, debe almacenarse separado de ambos ingredientes. El técnico reconoce o bien puede determinar fácilmente qué catalizador es adecuado para obtener junto con el ingrediente A un componente apto para almacenamiento. En general, es importante que los ingredientes A y B del aglutinante y el catalizador sean mezclados entre sí sólo inmediatamente antes de la aplicación y disparen la reacción de endurecimiento.

El ingrediente C puede estar contenido como mezcla total o distribuidos en componentes individuales en un componente o varios componentes. La distribución del ingrediente C se realiza en función de la compatibilidad de los compuestos contenidos en la composición, de manera que ni puede tener lugar una reacción de los compuestos contenidos en la composición entre sí o bien se puede realizar una interferencia mutua. Esto depende de los compuestos utilizados. De esta manera, se asegura que se puede conseguir una porción lo más grande posible de sustancias de relleno. Esto conduce a una intumescencia alta, incluso con espesores de capa reducidos de la composición.

Si al menos un estabilizador de la costra de ceniza está contenido en la composición, entonces éste puede estar contenido en un componente del sistema de dos o más componentes. De manera alternativa, puede estar distribuido de manera adecuada sobre los al menos dos componentes.

La composición se aplica como pasta con un pincel, un rodillo o a través de pulverización sobre el sustrato, en particular sustrato metálico. Con preferencia, se aplica la composición por medio de un procedimiento de pulverización sin aire.

La composición de acuerdo con la invención se caracteriza, comparado con los sistemas basados en disolvente y basados en agua por un endurecimiento relativamente rápido a través de reacción de adición y de esta manera no es necesario un secado físico. Esto es especialmente muy importante cuando los componentes recubiertos deben cargarse o bien procesarse rápidamente, ya sea a través del recubrimiento con una capa de cubierta o a través de un movimiento o transporte de los componentes. Además, de esta manera el recubrimiento es claramente menos propenso a incidencia frente a las influencias externas sobre los componentes, como por ejemplo impulsión con agua (de lluvia) o polvo o suciedad, lo que puede conducir en sistemas basados en disolvente o basados en agua, a un lavado de los constituyentes acuosos, como polifosfato de amonio o bien en el caso de absorción de polvo a una intumescencia reducida. Debido a la viscosidad reducida de la composición a pesar del alto porcentaje de sustancia sólida, que puede contribuir sin la adición de disolventes fácilmente volátiles hasta 99 % en peso en la composición, se mantiene la composición fácil de procesar, en particular a través de procedimientos de pulverización habituales. En virtud del punto de reblandecimiento reducido del aglutinante y de la alta porción de sustancia sólida, incluso con espesor reducido de la capa, la tasa de expansión es alta en el caso de actuación de calor, estando el factor de intumescencia en el intervalo de 5 a 50 veces el espesor de capa de un recubrimiento. La costra de ceniza formada en el caso de incendio es extraordinariamente dura y estable y está en el intervalo de 0,50 a 0,99, medida de acuerdo con el método indicado a continuación.

Por lo tanto, la composición de acuerdo con la invención es especialmente adecuada como recubrimiento de protección contra incendios, en particular recubrimiento pulverizable para componentes sobre base metálica o no metálica. en particular para componentes de acero y componentes de madera.

La composición de acuerdo con la invención encuentra aplicación sobre todo en el sector de la construcción como recubrimiento, en particular recubrimiento de protección contra incendios para componentes de construcción de acero, pero también para elementos de construcción de otros materiales, como hormigón o madera, así como recubrimiento de protección contra incendios para también cables individuales, mazos de cables, secciones de cables y canales de cables u otros conductos.

Por lo tanto, otro objeto de la invención es la utilización de la composición según la invención como recubrimiento, en particular como recubrimiento para elementos de construcción o componentes de construcción de acero, hormigón, madera y otros materiales, como por ejemplo plásticos, en particular como recubrimiento de protección

contra incendios.

La presente invención se refiere también a objetos, que se obtienen cuando la composición de acuerdo con la invención está endurecida. Los objetos tienen propiedades excelentes de formación de una capa aislante.

Los ejemplos siguientes sirven para la explicación adicional de la invención.

**EJEMPLOS DE REALIZACIÓN**

Para la fabricación de compuestos que forman una capa aislante de acuerdo con la invención se utilizan los componentes listados a continuación. Se mezclan en cada caso los componentes individuales con la ayuda de un agente de disolución y se homogeneizan. Para la aplicación se mezclan estas mezclas entonces o bien antes de la pulverización o con preferencia durante la pulverización y se aplican.

Se ha observado, respectivamente, el comportamiento de la composición, a continuación se han determinado el factor de intumescencia y la estabilidad relativa de la costra de ceniza. A tal fin se aplicaron las masas en cada caso en un molde de Teflon de 2 mm de profundidad con 48 mm de diámetro.

El tiempo para el endurecimiento corresponde en este caso al tiempo, después del cual se habían endurecido las muestras y se pudieron sacar del molde de Teflon.

Para la determinación del factor de intumescencia y de la estabilidad relativa de la costra de ceniza se precalentó un horno de mufla a 600°C. Se realizó una medición múltiple del espesor de las muestras con el pie de rey y calculó el valor medio  $h_M$ . Entonces se introdujeron las muestras, respectivamente, en un molde de acero cilíndrico y se calentaron durante 30 min, en el horno de mufla. Después de la refrigeración a temperatura ambiente se determinó la altura de la espuma  $h_{E1}$  en primer lugar de forma no destructiva (valor medio de una medición múltiple). El factor de intumescencia  $I$  se calcula como sigue:

$$\text{Factor de intumescencia } I: \quad I = h_{E1} : h_M$$

A continuación se dejó caer en el molde de acero cilíndrico un peso definido ( $m = 105 \text{ g}$ ) desde una altura definida ( $h = 100 \text{ mm}$ ) sobre la espuma y se determinó la altura de la espuma  $h_{E2}$  que permanece después de esta actuación parcialmente destructiva. La estabilidad relativa de la costra de ceniza se calculó como sigue:

$$\text{Estabilidad relativa de la costra de resina (AKS): } AKS = h_{E2} : h_{E1}$$

Para los ejemplos siguientes 1 a 8 y los ejemplos comparativos 2 y 3 se utiliza como componente C la siguiente composición y se emplea la composición en la cantidad indicada en cada caso:

Ingrediente C

Ingredientes	Cantidad (g)
Pentaeritril	8,7
Melamina	8,7
Polifosfato de amonio	16,6
Dióxido de titanio	7,9

**Ejemplo 1**

Ingrediente A

Ingrediente	Cantidad (g)
TMPTA <sup>1</sup>	11,9
DBU <sup>2</sup>	0,56
1 Trimetilolpropantriacetato	
2 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	

Ingrediente B

Ingrediente	Cantidad (g)
Trimetilolpropantriacetoacetato <sup>3</sup>	15,5
3 Lonzamon AATMP	

5

Ingrediente C

Ingrediente	Cantidad (g)
como se ha indicado anteriormente	42,0

Para la fabricación de un sistema de dos componentes se distribuyó el ingrediente C sobre los ingredientes A y B.

**Ejemplo 2**

10

Ingrediente A

Ingrediente	Cantidad (g)
TMPTA	16,6
DBU	0,56

15

Ingrediente B

Ingrediente	Cantidad (g)
Trimetilolpropantriacetoacetato	10,8

20

Ingrediente C

Ingrediente	Cantidad (g)
como se ha indicado anteriormente	42,0

Para la fabricación de un sistema de dos componentes se distribuyó el ingrediente C sobre los ingredientes A y B.

**Ejemplo 3**

25

Ingrediente A

Ingrediente	Cantidad (g)
Pentaeritritoltriacrilato	12,0
DBU	0,56

30

Ingrediente B

Ingrediente	Cantidad (g)
Trimetilolpropantriacetoacetato <sup>3</sup>	10,8
3 Lonzamon AATMP	

35

Ingrediente C

Ingrediente	Cantidad (g)
como se ha indicado anteriormente	42,0

Para la fabricación de un sistema de dos componentes se distribuyó el ingrediente C sobre los ingredientes A y B.

40

**Ejemplo 4**

Ingrediente A

Ingrediente	Cantidad (g)
Pentaeritritoltriacrilato	16,7
DBU	0,56

5

Ingrediente B

Ingrediente	Cantidad (g)
Trimetilolpropantriacetoacetato <sup>2</sup>	10,8
3 Lonzamon AATMP	

Ingrediente C

Ingrediente	Cantidad (g)
como se ha indicado anteriormente	42,0

10

Para la fabricación de un sistema de dos componentes se distribuyó el ingrediente C sobre los ingredientes A y B.

**Ejemplo 5**

15

Ingrediente A

Ingrediente	Cantidad (g)
Gliceroltriacetato propoxilado	14,4
DBU	0,7

20

Ingrediente B

Ingrediente	Cantidad (g)
Trimetilolpropantriacetoacetato <sup>3</sup>	13,0
3 Lonzamon AATMP	

Ingrediente C

Ingrediente	Cantidad (g)
como se ha indicado anteriormente	42,0

25

Para la fabricación de un sistema de dos componentes se distribuyó el ingrediente C sobre los ingredientes A y B.

**Ejemplo 6**

30

Ingrediente A

Ingrediente	Cantidad (g)
Gliceroltriacetato propoxilado	18,8
DBU	0,7

35

Ingrediente B

Ingrediente	Cantidad (g)
Trimetilolpropantriacetoacetato <sup>3</sup>	8,5
3 Lonzamon AATMP	

40

*Ingrediente C*

Ingrediente	Cantidad (g)
como se ha indicado anteriormente	42,0

5 Para la fabricación de un sistema de dos componentes se distribuyó el ingrediente C sobre los ingredientes A y B.

**Ejemplo 7**

10

*Ingrediente A*

Ingrediente	Cantidad (g)
TMPTA <sup>1</sup>	8,3
1 Trimetilolpropantriacetato	

15

*Ingrediente B*

Ingrediente	Cantidad (g)
Trimetilolpropantriacetoacetato <sup>2</sup>	10,8
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,0
2 Lonzamon AATMP	

*Ingrediente C*

Ingrediente	Cantidad (g)
como se ha indicado anteriormente	42,0

20

Para la fabricación de un sistema de dos componentes se distribuyó el ingrediente C sobre los ingredientes A y B.

**Ejemplo 8**

25

*Ingrediente A*

Ingrediente	Cantidad (g)
TMPTA <sup>1</sup>	10,2
1 Trimetilolpropantriacetato	

30

*Ingrediente B*

Ingrediente	Cantidad (g)
Trimetilolpropantriacetoacetato <sup>2</sup>	8,8
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,0
2 Lonzamon AATMP	

35

*Ingrediente C*

Ingrediente	Cantidad (g)
como se ha indicado anteriormente	30,0

40

Para la fabricación de un sistema de dos componentes se distribuyó el ingrediente C sobre los ingredientes A y B.

La retracción en todas las composiciones era inferior a 5,0%.

**Ejemplo comparativo 1**

Como comparación sirvió un producto de protección contra incendios comercial basado en tecnología de dispersión acuosa (Hilti CFP S-WB).

5

**Ejemplo comparativo 2**

Como otra comparación sirvió un sistema de epoxi-amina estándar (Jeffamin® T-403, resina epóxido líquida, libre de disolvente y estable a la cristalización, que está constituida por resinas epóxido de bajo peso molecular a base de Bisfenol A y Bisfenol F (Epilox® AF 18-30, Leuna-Harze GmbH) y 1,6-hexandioldiglicidiléter) que se llenó hasta 60 % con una mezcla de intumescente de la manera similar a los ejemplos anteriores.

10

**Ejemplo comparativo 3**

Como otra comparación sirvió un sistema de epoxi-amina estándar (Isoforondiamina, trimetilolpropantriacrilato y resina epóxido líquida, libre de disolvente y estable a la cristalización, que está constituida a base de Bisfenol A y Bisfenol F (Epilox® AF 18-30, Leuna-Harze GmbH)) que se llenó hasta 60 % con una mezcla de intumescente de la manera similar a los ejemplos anteriores-

15

A partir de la Tabla se deduce que la estabilidad relativa de la costra de ceniza con el mismo contenido de aditivo que forma una capa aislante es claramente más elevada que la del Ejemplo Comparativo 2 (sistema de epóxido-amina). También los tiempos de endurecimiento se han podido reducir claramente frente a los sistemas comparativos y están en el intervalo de una a tres horas.

20

Tabla 1. Resultados de las mediciones del factor de intumescencia, de la estabilidad de la costra de ceniza y del tiempo de endurecimiento

25

Ejemplo	Factos de intumescencia I (múltiplo)	Estabilidad relativa de la costra de ceniza AKS (múltiplo)	Espesor de las muestras h <sub>M</sub> (mm)	Tiempo de endurecimiento (h)
1	16	0,92	3,2	1
2	9	0,8	2,8	1
3	26	0,97	2,8	2
4	29	0,95	2,8	2
5	12	0,97	2,8	2,5
6	9	0,88	2,6	2,5
7	25	0,97	1,9	1
8	37	0,84	1,8	0,5
Ejemplo comparativo 1	36	0,62	1,8	10 días
Ejemplo comparativo 2	22	0,04	1,6	12 horas
Ejemplo comparativo 3	1,7	0,80	1,2	1 día

30

## REIVINDICACIONES

1. Composición que forma una capa aislante, que forma en el caso de incendio una espuma de carbón microporosa sólida, con un ingrediente A, que contiene un aceptor de Michael multifuncional, que presenta al menos dos enlaces múltiples de carbono pobres en electrones por molécula como grupos funcionales de aceptor de Michael, con un ingrediente B, que contiene un donante multifuncional de Michael, que presenta al menos dos grupos ácidos-C,H por molécula como grupos funcionales donantes de Michael, con un ingrediente C, que contiene un aditivo que forma una capa aislante, y con un catalizador para la reacción de adición de Michael, en la que el aditivo que forma una capa aislante es una mezcla que comprende al menos un catalizador de deshidrogenación y al menos un agente propulsor, y/o comprende al menos un compuesto de intercalación de grafito, en la que el catalizador de deshidrogenación es una sal o un éster de ácido inorgánico no volátil, seleccionado entre ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido bórico, y el agente propulsor está seleccionado del grupo que está constituido por ácido cianúrico, ácido isocianúrico, melamina y, respectivamente, derivados de ellos, en la que los grupos funcionales donantes de Michael están seleccionados del grupo que está constituido por  $\beta$ -cetoésteres,  $\beta$ -cetoamidas, 1,3-dicetonas, ésteres malónicos y derivados de ésteres malónicos, ésteres de cianoacetato, amidas de cianoacetato y  $\alpha$ -nitroalcanos.

2.- Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los grupos funcionales aceptores de Michael presentan la estructura (I) o (II):



en la que en la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  representan de manera independiente entre sí hidrógeno, un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, dado el caso sustituido, grupo arilo, grupo aralquilo o grupo alquilarilo, en donde éstos pueden contener de manera independiente entre sí grupos éter, grupos carboxilo, grupos carbonilo, grupos análogos a tiol, grupos que contienen nitrógeno o combinaciones de ellos; X representa O o S; Y representa  $OR^5$ ,  $SR^5$  o  $NR^5R^6$ , en donde  $R^5$ ,  $R^6$  son hidrógeno o cualquiera de los grupos orgánicos, como se han descrito anteriormente para  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$ .

3. Composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que cada grupo funcional aceptor de Michael está fijado directamente a través de uno o varios de  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^5$  y  $R^6$  a otro grupo funcional aceptor de Michael o a un chasis.

4. Composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que los grupos funcionales aceptores de Michael están ligados sobre  $R^5$  o  $R^6$  a una conexión de poliol, un oligómero o polímero.

5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que los grupos funcionales aceptores de Michael o los grupos funcionales donantes de Michael están ligados, respectivamente, de una manera independiente a un compuesto poliol, que se selecciona del grupo, que está constituido por pentaeritritol, neopentilglicol, glicerol, trimetilolpropano, etilenglicol y polietilenglicoles, propilenglicoles y polipropilenglicoles, butandiol, pentandiol, hexandiol, triclodecandimetilol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol, Bisfenol A, ciclohexandimetanol, derivados alcoxilados y/o propoxilados de neopentilglicol y tetraetilenglicol.

6. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación de equivalentes está en el intervalo de 0,1:1 a 10:1.

7. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición contiene, además, sustancias de aportación orgánicas y/o inorgánicas y/u otros aditivos.

8. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que está confeccionada como sistema de dos o más componentes.

9. Composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el ingrediente C está distribuida como mezcla total o en componente individuales en un componente o en varios componentes.

10. Utilización de la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 como recubrimiento.

11. Utilización de acuerdo con la reivindicación 10 para el recubrimiento de elementos de la construcción de acero.

12. Utilización de acuerdo con la reivindicación 10 para el recubrimiento de componentes no metálicos.

13. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12 como capa de protección contra incendios.

14. Objetos endurecidos, obtenidos a través de endurecimiento de la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.