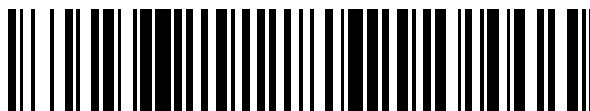


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 046**

51 Int. Cl.:

C09D 183/04 (2006.01)

C09D 5/03 (2006.01)

C08K 3/32 (2006.01)

C08K 7/04 (2006.01)

C08K 7/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2009 E 09778745 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 2344598**

54 Título: **Composición de revestimiento en polvo**

30 Prioridad:

26.09.2008 GB 0817589

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

05.04.2013

73 Titular/es:

**UNIVERSITY OF ULSTER (100.0%)
Cromore Road Coleraine
County Londonderry BT52 1SA , GB**

72 Inventor/es:

TEPE, BULENT

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 400 046 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 de revestimiento en polvo.

La presente invención se refiere a una composición de revestimiento en polvo, y en particular a un revestimiento en polvo resistente a altas temperaturas con protección contra la corrosión mejorada que, cuando es expuesto a alta temperatura, resiste el fallo de adhesión o el agrietamiento, llamado a menudo agrietamiento de desecación, que es debida a una discordancia en los coeficientes térmicos entre el revestimiento y el sustrato.

Antecedentes de la invención

Muchas industrias de acabado de superficies están buscando revestimientos alternativos que tengan menos o ningún compuesto orgánico volátil (VOC, por sus siglas en inglés), en particular debido a la estricta legislación. Como ejemplo, el acero se usa para amplios fines en la industria de la ingeniería. El acero, como la mayoría de los metales empleados en la vida útil, es sometido a un deterioro, bien por corrosión a temperatura ambiente o bien por oxidación a alta temperatura. Para impedir la oxidación, las reacciones químicas y la erosión del acero a altas temperaturas, se aplican a menudo revestimientos protectores. El acero se usa para silenciadores de armas y silenciadores de vehículos, que tienen una temperatura de operación de hasta 550 °C. Para proporcionar fiabilidad a los silenciadores de armas y silenciadores de vehículos a la alta temperatura de operación, se requiere un revestimiento resistente al calor, lo que se consigue principalmente aplicando pintura húmeda. Sin embargo, los problemas referentes a la cada vez más estricta legislación medioambiental y de salud y seguridad con respecto al nivel de VOC requieren que los fabricantes investiguen sistemas de revestimiento de alta temperatura alternativos bajos en VOC o sin VOC. El revestimiento en polvo se selecciona a menudo debido a su contenido exento en VOC. El revestimiento en polvo proporciona un revestimiento de barrera fiable para sustratos tales como aluminio, acero y aleaciones. También proporciona protección frente a los UV, resistencia a la abrasión y resistencia a la corrosión. La mayoría de los revestimientos en polvo, que requieren resistencia a alta temperatura, están basados en silicona. Se sabe que los revestimientos o pinturas que incorporan resinas de silicona tienen alta resistencia al calor. La cadena principal de la resina de silicona, formada por un enlace siloxano (-O-Si-O-) puede mantener sus características aglutinantes después del calentamiento.

Un inconveniente del revestimiento en polvo para aplicaciones de alta temperatura es la delimitación del revestimiento debida al efecto de expansión y retracción, conocido como discordancia del coeficiente térmico entre el sustrato y el revestimiento. En aplicaciones de alta temperatura, se advierte a menudo que el agrietamiento y descascarillado del revestimiento conduce a que los componentes revestidos se corroan debido a la pérdida de propiedades de barrera frente a la corrosión. Este es un problema particular cuando se añade cualquier tipo de carga inhibidora de la corrosión a una composición de revestimiento en polvo para mejorar la protección frente a la corrosión, lo que aumenta el descascarillado y agrietamiento de los revestimientos.

La solicitud de patente internacional WO 2004/076572 describe una composición de revestimiento en polvo basada en silicio, resistente al calor, termoendurecible, que se proporciona para el uso sobre sustratos proclives a ser sometidos a altas temperaturas, por encima de 550 grados C. La composición de revestimiento en polvo contiene partículas de vidrio de baja fusión, que se ablandan y fluyen a temperaturas en el intervalo en que los componentes orgánicos del revestimiento se queman.

La patente europea EP 0950695 describe un polvo de revestimiento para proporcionar un revestimiento con resistencia a las altas temperaturas que tiene un sistema aglutinante de resina de silicona que es sustancialmente todo resina de silicona o bien un aducto de resina de silicona -OH-funcional más un curativo multi-NCO funcional, de bloques.

Es por lo tanto un objeto de la presente invención proporcionar una composición de revestimiento en polvo con protección frente a la corrosión mejorada, con un rendimiento a alta temperatura mejorado.

Compendio de la invención

Según la presente invención, se proporciona una composición de revestimiento en polvo que comprende resina de polisiloxano; un inhibidor de la corrosión; y fibras reforzantes que comprenden basalto.

Preferiblemente, las fibras reforzantes tienen una densidad de entre 1 y 4 g/cm², más preferiblemente entre 2 y 3 g/cm², y lo más preferiblemente 2,7 g/cm².

Preferiblemente, el inhibidor de la corrosión comprende polifosfato de estroncio y aluminio hidratado.

Preferiblemente, la composición de revestimiento en polvo comprende al menos una carga.

Preferiblemente, la composición de revestimiento en polvo comprende entre 1% y 70% de resina de polisiloxano, más preferiblemente entre 40% y 65% de resina de polisiloxano, y lo más preferiblemente entre 50% y 60% de resina de polisiloxano.

Preferiblemente, la al menos una carga comprende un mineral de inosilicato de calcio.

Preferiblemente, la al menos una carga comprende wollastonita.

Preferiblemente, la al menos una carga comprende mica.

Preferiblemente, la composición de revestimiento en polvo comprende pigmento.

Preferiblemente, el pigmento comprende negro de cobalto resistente a alta temperatura.

- 5 Preferiblemente, la composición de revestimiento en polvo comprende un agente de control de flujo.

Como se emplea en la presente memoria, el término “fibra mineral” quiere decir un material fibroso hecho de vidrio, roca, alúmina, sílice, cerámica, etc., y puede estar compuesto de una mezcla de fibras en un intervalo de tamaños.

Breve descripción de los dibujos

- 10 La Figura 1 ilustra un gráfico que muestra el Módulo Elástico de varios revestimientos de muestra acordes con la presente invención;

La Figura 2 ilustra una representación gráfica de la magnitud Nyquist ($Z' \Omega \text{cm}^2$ frente a $Z'' \Omega \text{cm}^2$) para el panel de ensayo del ejemplo 1 antes de la exposición al calor;

La Figura 3 ilustra una representación gráfica de la magnitud Bode (Frecuencia, Hz, frente a $|Z| \Omega \text{cm}^2$) para el panel de ensayo del ejemplo 1 antes de la exposición al calor;

- 15 La Figura 4 ilustra la resistencia de revestimiento de muestras revestidas con polvo preparadas antes de la exposición al calor durante 20 días de inmersión en electrolito de NaCl al 3,5%;

La Figura 5 ilustra la resistencia de revestimiento de muestras revestidas con polvo preparadas después de la exposición al calor durante 20 días de inmersión en electrolito de NaCl al 3,5%;

- 20 La Figura 6 ilustra un análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) para las fibras reforzantes en la composición de revestimiento en polvo de la invención;

La Figura 7 ilustra un análisis termogravimétrico (TGA) para los componentes de la composición de revestimiento en polvo de la invención;

Las Figuras 8(a), (b) y (c) ilustran imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) de paneles de ensayo revestidos antes de la exposición al calor; y

- 25 Las Figuras 9(a), (b) y (c) ilustran imágenes SEM de paneles de ensayo revestidos después de la exposición al calor.

Descripción detallada de la invención

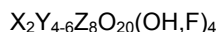
- 30 Los revestimientos en polvo basados en polisiloxano son bien conocidos en la técnica, y se denominan a menudo siliconas, polisiloxanos o polímeros de polisiloxano. Como se emplea en toda la memoria descriptiva, el término “polisiloxano” quiere decir siloxanos polimerizados, que son polímeros orgánicos-inorgánicos mixtos que tienen la fórmula química $[\text{R}_2\text{SiO}]_n$, donde R = grupos orgánicos tales como metilo, etilo y fenilo. En la fabricación de composiciones de revestimiento en polvo, los polisiloxanos se mezclan generalmente con varios componentes adicionales tales como cargas, inhibidores de la corrosión, pigmentos, etc., en un intento de mejorar el rendimiento de la composición, por ejemplo la resistencia al calor, la capacidad de fluir, etc., del revestimiento en polvo acabado.
- 35 La silicona tiene muchas propiedades útiles, un gran número de las cuales la hacen un material excelente para el uso en composiciones de revestimiento en polvo. Estas propiedades incluyen estabilidad térmica a lo largo de un intervalo relativamente amplio de temperaturas; una capacidad de repeler el agua y formar un sello impermeable al agua; resistencia al oxígeno; buena flexibilidad; propiedades no pegajosas; bajos niveles de toxicidad y una baja reactividad química.

- 40 Un aditivo común para las composiciones de revestimiento en polvo de polisiloxano es un inhibidor de la corrosión, a fin de mejorar el rendimiento en el mundo real del revestimiento en polvo acabado aplicado a un sustrato. Sin embargo, se encuentra que si se usa un inhibidor de la corrosión como parte de la composición de revestimiento en polvo, que es sometida después a altas temperaturas, la inclusión del inhibidor de la corrosión puede dar como resultado el agrietamiento en el revestimiento después de dicha exposición al calor. Como el revestimiento en polvo se puede usar en un gran número de aplicaciones de alta temperatura, por ejemplos sistemas de escape de vehículos, silenciadores de vehículos, silenciadores de armas, hornos, quemadores, aplicaciones domésticas tales como estufas, parrillas de barbacoa, etc., es deseable por lo tanto evitar el agrietamiento mencionado anteriormente.
- 45 Según la presente invención, se ha encontrado sorprendentemente que la adición de un refuerzo de fibras a la composición de revestimiento en polvo da como resultado un revestimiento acabado que es resistente al agrietamiento cuando es expuesto a altas temperaturas, por ejemplo en la región de 550 °C. Las fibras reforzantes comprenden basalto. Las fibras son específicamente molidas y procesadas para controlar la longitud y el diámetro.
- 50

Las fibras están preferiblemente entre 50 y 120 micrómetros de longitud, y preferiblemente entre 4 y 9 micrómetros de diámetro.

Los inhibidores de la corrosión usados en la composición de revestimiento en polvo pueden ser polifosfato de estroncio y aluminio hidratado, que contiene SrO, P₂O₅, Al₂O₃ o polvo de cinc, y otros.

- 5 La composición de revestimiento en polvo de la presente invención también puede incluir una o más cargas y/o aditivos, a fin de dotar a la composición de revestimiento en polvo de las propiedades deseadas. La carga/aditivos pueden incluir, por ejemplo, cargas reforzantes, pigmentos, aditivos de flujo, promotores de la adhesión, agentes de curado, tensioactivos, agentes para mejorar las propiedades de flujo en seco del polvo, agentes desgasificantes, y cualesquiera otros aditivos adecuados para el uso con la composición de revestimiento en polvo. En una realización preferida, la composición de revestimiento en polvo comprende cargas de mica y silicato de calcio tal como wollastonita. A la mica se le puede dar la fórmula química general:



en la que X es K, Na o Ca

Y es Al, Mg o Fe

- 15 Z es Si o Al

El silicato de calcio es un compuesto obtenido haciendo reaccionar óxido de calcio y sílice en diferentes relaciones, y puede tomar una de cuatro formas, que tienen las composiciones químicas Ca₃O.SiO₄, Ca₂SiO₄, Ca₃Si₂O₇ y CaSiO₃.

La composición de la invención también comprende preferiblemente pigmento, por ejemplo negro de cobalto resistente a alta temperatura, además de un agente de control del flujo, por ejemplo Resiflow™.

- 20 Para impedir la aglutinación del polvo, y asegurar la suavidad del procedimiento de molienda, se necesita un aditivo de flujo. Para este fin se añade óxido de aluminio, en la forma de partículas ultrafinas, a la formulación anterior. Las partículas principales de las partículas ultrafinas del óxido de aluminio tienen un diámetro medio de 0,1 µm o menos, preferiblemente 0,005 a 0,05 µm, que se usan en los productos extruidos. Se puede usar óxido de aluminio en la forma de partículas ultrafinas, por ejemplo Aluminium Oxide C (nombre comercial, fabricado por Degussa Co.).

- 25 La tabla a continuación enumera el proveedor y el nombre comercial de los componentes usados en la composición de revestimiento en polvo:

Componentes	Proveedor/Fabricante	Nombre Comercial
Resina de Silicona	Wacker Chemie	Silres 604
Agente de Flujo	Worlee	Resiflow PL 200
Agente Desgasificador	Diversos proveedores	Benzoin
Carga (Mica)	Mearlin	Magna-Pearl 1000
Carga de Wollastonita	Nordkalk Corporation	Wollastonite, Nyad FW325
Pigmento Negro	Ferro	Cobalt Black Ferro F6331-2
Carga Anti-corrosión	Heubach	Heucophos ZCP+ Heucophos SAPP
Fibra de Vidrio	Fibertec	Microglass 3082
Fibra Mineral	Fibertec o Lapinus	Mineral Wool CoatForce CF10
Aditivo de Flujo	Degussa	Aluminium Oxide C

Ejemplos

- 30 A fin de preparar el revestimiento en polvo, los componentes en las formulaciones para pintura en polvo fueron premezclados homogéneamente durante 3 minutos usando un mezclador de bolas. La Tabla 1 muestra los componentes de premezcla en la formulación. Los detalles de los componentes usados en las formulaciones se describen anteriormente. La mezcla se extruyó a través de un extrusor de doble husillo. Durante la extrusión se seleccionó una temperatura de la zona trasera de 50 °C, una temperatura de la zona delantera de 90 °C, una velocidad de husillo de 200 rpm y un torque de 40%. El producto extruido se molió hasta la forma de un polvo usando un molino de alta velocidad, y se tamizó hasta partículas de aproximadamente 100 µm. Durante el
- 35 procedimiento de molienda, se añade 1% de óxido de aluminio a los productos extruidos. La fibra reforzante puede ser excluida opcionalmente de la mezcla antes de la fase de extrusión, y se puede añadir a la composición después

de la extrusión, y mezclar y dispersar en el polvo durante la fase de molienda final.

La composición de revestimiento en polvo se puede aplicar a cualquier sustrato deseado, y usar pulverización electrostática o cualquier otro medio adecuado de aplicación. En los ejemplos dados aquí, se usó acero laminado en caliente como sustrato. Antes de la aplicación del revestimiento, la superficie del sustrato fue granallada para conseguir más adhesión por anclaje mecánico entre el revestimiento y el sustrato. Los revestimientos aplicados se examinan antes y después de un tratamiento con calor a 550 °C. La deposición del revestimiento se examinó usando un microscopio electrónico de barrido (SEM). Las propiedades mecánicas de los revestimientos se midieron usando técnicas de ensayos de tracción. El estudio de la corrosión se realizó usando espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) y un ensayo de pulverización de sal (ASTM B117). También se realizaron diversos ensayos de adhesión tales como el ensayo de trama cruzada y el ensayo del mandril cónico.

La composición de revestimiento preparada se aplicó sobre los paneles de ensayo usando una pistola pulverizadora electrostática. Los paneles de ensayo se curaron a 230 °C durante 30 minutos. El grosor de revestimiento midió aproximadamente 40-60 µm. Después del revestimiento en polvo, algunos de los paneles fueron ensayados según ASTM 5402 en cuanto al curado; se usó el ensayo de frotado con disolvente MEK. Para mejorar las propiedades del revestimiento, se usaron fibras en las formulaciones; fibras de vidrio y fibra mineral tratada por ingeniería. Las fibras en los revestimientos fueron fibras de vidrio E, de aproximadamente 150 µm de longitud, y fibra basada en mineral tratado por ingeniería, de aproximadamente 125 µm de longitud. Se usó 5% y 10% (en peso) de cada fibra en la formulación. La fibra de vidrio se usó en los ejemplos para fines de correlación. El Ejemplo 5 se usó como formulación de referencia, sin ninguna fibra.

Tabla 1 Preparación de revestimiento en polvo comparativo

Componentes	Ejemplo 1 (g)	Ejemplo 2 (g)	Ejemplo 3 (g)	Ejemplo 4 (g)	Ejemplo 5 (g)
Resina de Silicona	500	500	500	500	500
Agente de Flujo	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Agente Desgasificador	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Wollastonita	40	40	40	40	40
Mica	200	200	200	200	200
Pigmento Negro	20	20	20	20	20
Carga Anti-corrosión	40	40	40	40	40
Fibra de Vidrio	5%	10%	--	--	--
Fibra Mineral en peso	--	--	5%	10%	--
Óxido de Aluminio (durante la molienda) en peso	1%	1%	1%	1%	1%

Antes de seleccionar los componentes usados en la formulación de revestimiento en polvo, se realizó un Análisis Termogravimétrico (TGA) para estudiar el comportamiento térmico de los componentes. Para evaluar el rendimiento del revestimiento en polvo se aplicaron diversos ensayos a los paneles de ensayo, los resultados de los cuales se muestran en las Figuras 6 y 7. Algunos de los paneles de ensayo fueron expuestos al calor según la Tabla 2, ASTM 2485. Los paneles de ensayo revestidos fueron expuestos a alta temperatura siguiendo ASTM 2485, método B. Los paneles de ensayo revestidos fueron colocados en un horno de mufla, donde la temperatura fue mantenida a 205 °C durante 8 horas, después aumentada hasta 260 °C durante 16 horas. La temperatura fue aumentada en incrementos de 55 °C hasta 550 °C. La Tabla 2 muestra el programa de ensayo de alta temperatura que se explica en ASTM 2485, método B.

Tabla 2 Programas del ensayo de exposición al calor de paneles revestidos, ASTM 2485

Temperatura (°C)	205	260	315	370	425	480	535	550
Duración (horas)	8	16	8	16	8	16	8	16

Se realizaron varios ensayos sobre los paneles de ensayo, con y sin paneles de ensayo expuestos al calor incluidos; ensayo de pulverización de sal, ensayo de adhesión, propiedades mecánicas (ensayo de tracción), estudio por Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIS) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), estudio de análisis superficial. El ensayo de pulverización de sal neutra se realizó según ASTM B117. El ensayo de pulverización de sal se realizó para todas las muestras de ensayo durante hasta 400 horas. Cada 100 horas los paneles de ensayo se

comprobaron y se registró el deslizamiento desde el trazo. Si el deslizamiento sobre cualquiera de los paneles era de más de 5 mm desde el trazo, el ensayo para esos paneles se dio por terminado y se reportó como un fallo antes del fin del periodo de ensayo. El ensayo de adhesión se realizó según ASTM D3359, ensayo de cinta, y ASTM D522, ensayo de mandril cónico. Para el ensayo de cinta, se usó la técnica de corte cruzado como se establece en ASTM 3359, método B. Se usó un cortador de trama cruzada de 1 mm de espaciado con 6 bordes cortantes para este ensayo. Los paneles de ensayo para un ensayo de mandril cónico fueron panel de acero Q laminado en frío de 0,8 mm de grosor (granallado antes de la aplicación del revestimiento). Esto se establece en el estándar ASTM D522. Después, una lámina de acero laminado en caliente (HRS, por sus siglas en inglés) revestida con polvo fue doblada sobre un mandril cónico y se observó el revestimiento en cuanto a grietas y decoloración. La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) se realizó sobre cada panel de ensayo con revestimientos preparados de maneras diferentes (Tabla 1). Se fijó un tubo acrílico cilíndrico sobre los paneles de ensayo. El área geométrica para las medidas de impedancia fue 10 cm² y se usó electrolito de NaCl al 3,5% en peso. Se formó una celda electroquímica de tres electrodos con un electrodo contador (CE, por sus siglas en inglés) de malla de platino, el electrodo de trabajo (WE, por sus siglas en inglés) fue unido sobre un panel de ensayo con revestimiento preparado de manera diferente. Se midieron los potenciales y se refirieron a un electrodo de referencia (RE) de calomelanos saturado (SCE). Todos los estudios EIS se realizaron usando un analizador de respuesta de frecuencia Solartron 1260, un potenciostato Solartron 1287 y un PC. Los datos de impedancia se recogieron a un intervalo de frecuencias de 10⁴ Hz a 10⁻¹ Hz. La impedancia experimental se interpretó en el software de impedancia electroquímica ZPlot.

Los componentes usados en la formulación fueron evaluados en cuanto a su estabilidad térmica usando TGA (véase la Figura 7). El estudio TGA se usó para una selección de componentes en la formulación; se tenía como objetivo usar componentes que tuvieran una buena estabilidad térmica. Se sabe que si cualesquiera componentes en el producto final no son térmicamente estables, se producirá un fallo del revestimiento a altas temperaturas. Se usaron unos pocos miligramos de cada muestra para el estudio TGA. Las muestras fueron calentadas desde la temperatura ambiente hasta 550 °C usando una velocidad de rampa de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. En el proceso de selección de los componentes el TGA jugó un papel significativo. Muchos tipos de cargas y aditivos destinados a ser usados para la formulación no mostraron buena estabilidad térmica. Los componentes que no mostraron buena estabilidad térmica fueron quitados de la formulación o reemplazados con los nuevos componentes, que dan mejor estabilidad térmica. Los componentes usados en la formulación final se muestran en la Tabla 1.

El estudio TGA mostró que las fibras usadas en el estudio eran térmicamente estables (véase la figura 6). Sin embargo, uno de los componentes principales, la resina de silicona, perdió aproximadamente 15% de su peso. Se investigaron muchos tipos de polisilicona disponibles en el mercado. Se eligió la de mejor rendimiento para usar en la formulación. También, el agente desgasificante desapareció completamente por encima de 200 °C, el agente de flujo mostró una gran reducción en peso después de 400 °C. El agente desgasificante y el agente de flujo no eran componentes principales para el revestimiento en polvo. Tenían un pequeño porcentaje en la formulación, y por lo tanto ningún impacto significativo para la estabilidad térmica del revestimiento final en este estudio. Alternativamente, el pigmento negro y la carga anticorrosión tuvieron muy buena estabilidad térmica hasta 550 °C.

Después del estudio TGA, se prepararon las formulaciones finales y se aplicaron sobre los paneles de ensayo de acero laminado en caliente granallado. La Tabla 3 muestra los revestimientos y características de los revestimientos en polvo de muestra aplicados sobre el sustrato y expuestos al calor como se explica en ASTM 2485. El color del revestimiento se comprobó usando una tabla de concordancia de colores para color gris. Se encontró que el color de las muestras revestidas era RAL 7015. Sin embargo, el color puede ser modificado cambiando la proporción del pigmento usado en la formulación. La superficie de revestimiento del Ejemplo 3 fue muy lisa comparada con otras muestras (excepto el Ejemplo 5); esto es debido al bajo contenido en fibras y el buen flujo del revestimiento durante el proceso de curado. Otras superficies de muestra fueron rugosas debido al alto contenido en fibras, además el Ejemplo 1 tenía bajo contenido en fibras de vidrio, pero la superficie no fue tan lisa como el Ejemplo 3. Esto podría ser atribuido a la longitud de las fibras de vidrio, que son más largas que las fibras minerales.

Tabla 3 Características de los revestimientos

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Apariencia de la textura antes de la exposición al calor	Superficie rugosa	Superficie muy rugosa	Superficie lisa	Superficie rugosa	Superficie lisa
Apariencia de la textura	Superficie rugosa	Superficie muy rugosa	Superficie lisa	Superficie rugosa	Superficie lisa
Después de la exposición al calor	Polvoriento	Polvoriento			

Decoloración después de la exposición al calor	Ligera	Ligera	Ligera	Ligera	Ligera
Ensayo de frotado con MEK	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa

Se llevaron a cabo ensayos de morfología superficial adicionales usando SEM. La Figura 8 muestra imágenes SEM de paneles de ensayo revestidos antes de la exposición al calor, mostrando la Figura 8(a) el ejemplo 1, la Figura 8(b) el ejemplo 3 y la Figura 8(c) el ejemplo 5. La Figura 9 muestra imágenes SEM de los paneles de ensayo revestidos después de la exposición al calor, mostrando la Figura 9(a) el ejemplo 1, la Figura 9(b) el ejemplo 3 y la Figura 9(c) el ejemplo 5. Antes del estudio SEM se creó un camino conductivo usando plasma de oro por pulverización catódica. Este se calculó para tener pocos nanómetros de oro sobre la superficie. El estudio SEM mostró que los Ejemplos 1 y 2 tienen una superficie muy rugosa debido a las fibras de vidrio presentes en la superficie. Los Ejemplos 3 y 4 también tenían una superficie rugosa comparado con el Ejemplo 5, que no tenía fibras en la formulación.

El revestimiento en el Ejemplo 5 sobre el sustrato se descascarilló. Esto fue atribuido a que no había fibras en el revestimiento, dando como resultado deslaminación. Los Ejemplos 1 y 2 mostraron algo de agrietamiento de desecación en la superficie. Sin embargo, los revestimientos de los Ejemplos 3 y 4 mostraron un agrietamiento mínimo, en la superficie, que no permeó a través del revestimiento.

Los resultados del ensayo de adhesión se muestran en la Tabla 4. Se usaron dos muestras de ensayo en cada ensayo. Se tomó en consideración la media de los resultados del ensayo. Los ensayos de adhesión se aplicaron antes y después de la exposición al calor. Los resultados de los ensayos de trama cruzada y de mandril cónico indicaron que para todos los ejemplos las adhesiones fueron aceptables antes de la exposición al calor. Sin embargo, los resultados del ensayo muestran que después de la exposición al calor la adhesión del revestimiento se reduce o falla. En particular en el Ejemplo 5, las muestras de ensayo mostraron que después de la exposición al calor la adhesión del revestimiento falla totalmente. El estudio SEM del Ejemplo 5 también mostró que el revestimiento fue levantado de la superficie del sustrato. Los mejores resultados de adhesión se registraron con los Ejemplos 3 y 4. Se advirtió que el Ejemplo 3 mostró propiedades de adhesión sobresalientes antes y después de la exposición al calor.

Tabla 4 Resultados del ensayo de adhesión

Ejemplo N°	Ensayo de trama cruzada		Ensayo de mandril cónico	
	Clasificación		Distancia de las grietas desde el extremo pequeño del cono (mm)	
	Antes del calentamiento	Después del calentamiento	Antes del calentamiento	Después del calentamiento
1	4B	3B	16	25
2	3B	2B	22	35
3	4B	4B	12	22
4	4B	3B	20	24
5	4B	1B	25	Descascarillado

Para evaluar las propiedades mecánicas de los revestimientos, se aplicaron electrostáticamente revestimientos según la Tabla 1 sobre la lámina de PTFE y se curaron. Después del curado, los revestimientos fueron retirados por pelado de la lámina de PTFE para el ensayo de tracción. Los ensayos de tracción se llevaron a cabo en las 3 muestras de ensayo cortadas en 20 mm de anchura y 80 mm de longitud. El grosor del revestimiento fue aproximadamente 120 µm después del curado. Se aplicó más grueso que la aplicación normal al sustrato de acero para crear muestras ensayables. El ensayo se realizó en 0,5 mm/min de movimiento del cabezal de la máquina de ensayo de tracción. El módulo elástico calculado se muestra en la Figura 1. Se encontró que el módulo elástico para los revestimientos del Ejemplo 3 y Ejemplo 4 es más bajo que otros revestimientos. Esto es debido a la fibra mineral en la composición de esos revestimientos. El Ejemplo 5 tuvo el módulo de tracción más alto, lo que se esperaba debido a la composición exenta de fibras.

Los ensayos de pulverización de sal se realizaron usando un medidor de corrosión cíclico de niebla de sal neutra Q-FOG™ CCT 600, siguiendo el estándar ASTM B117. Los resultados después de 400 horas se muestran en la Tabla 5. El progreso de la corrosión sobre muestras de ensayo revestidas fue evaluado después del ensayo de

- 5 pulverización de sal. Se usaron dos de las muestras de ensayo para cada ejemplo. El deslizamiento medio desde el trazo se muestra en la Tabla 5. Los resultados del ensayo mostraron que los paneles de ensayo de los Ejemplos 2 y 3 fueron predominantes a los otros. Los paneles de ensayo de los Ejemplos 1 y 2 rindieron bien hasta 300 horas de pulverización de sal, pero en el panel de ensayo del Ejemplo 2 los resultados fueron muy pobres en 400 horas. En el Ejemplo 2 sólo, los paneles de ensayo antes de la exposición al calor mostraron un pobre rendimiento de pulverización de sal a 400 horas de pulverización de sal, debido a un alto contenido en fibras que creaba un camino conductivo. El Ejemplo 5 tuvo el resultado más pobre para paneles de ensayo después de la exposición al calor; esto fue debido al descascarillado del revestimiento.

Tabla 5 Resultados de la pulverización de sal

Ejemplo Nº	Deslizamiento desde el trazo después de la pulverización de sal (mm)							
	100 horas		200 horas		300 horas		400 horas	
	Exposición al calor, ASTM 2485		Exposición al calor, ASTM 2485		Exposición al calor, ASTM 2485		Exposición al calor, ASTM 2485	
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después
1	1	1	1,5	2	2,5	4	4	5
2	1	1	2	2,5	3	4,5	Fallo	Fallo
3	1	1	1,5	2	2	3	2,5	4
4	1	1	1,5	2	2	4	5	5
5	1	2	1,5	5	3	Fallo	5	Fallo

- 10 Se sumergieron muestras de ensayo preparadas de manera diferente (Tabla 1) en electrolito de NaCl al 3,5% en peso hasta 20 días, y se recogieron datos de las medidas de impedancia electroquímica, para cada sistema de revestimiento en polvo antes y después de la exposición al calor, las representaciones gráficas ilustrativas de Nyquist y Bode mostradas en las Figuras 2 y 3. El ensayo se realizó en intervalos de 5 días. Las representaciones gráficas de Bode muestran el valor absoluto de la impedancia ($|Z|$), que fue representada frente a la frecuencia (Hz).
- 15 La impedancia total de los paneles de ensayo fue definida como valor $|Z|$, extrapolada a 10^{-1} Hz en las representaciones gráficas de la magnitud de Bode, que se usaron como comparación de cada sistema de revestimiento. La Figura 4 muestra la impedancia de $|Z|$ a 10^{-1} Hz para los paneles de ensayo antes de la exposición al calor y la Figura 5 muestra la impedancia $|Z|$ a 10^{-1} Hz para los paneles de ensayo después de la exposición al calor.
- 20 Se advirtió que los paneles de ensayo antes de las exposiciones al calor mostraron alta impedancia en el día 1. Esto fue debido a la resistencia del revestimiento a la permeabilidad. En el día 5 mostró lecturas reducidas de impedancia total. Sin embargo, los paneles de ensayo del Ejemplo 2 mostraron bajas lecturas de impedancia desde el Día 1 al 20, esto puede ser atribuido al alto contenido en fibras, que permite a la solución del electrolito penetrar a través de los revestimientos. El Ejemplo 5 mostró un muy buen inicio de la resistencia del revestimiento con $|Z|$ 10^8 a 10^{-1} Hz, y en el Día 20 todavía estaba mostrando alta impedancia, $|Z|$ 10^7 a 10^{-1} Hz. También, la impedancia para el Ejemplo 3 y el Ejemplo 4 mostró una aceptable resistencia a la corrosión. Los paneles de ensayo revestidos después de la exposición a alta temperatura mostraron diferentes resultados EIS que los de antes de ser expuestos a la alta temperatura. Muy significativo fue el Ejemplo 5, en donde los paneles de ensayo después de la exposición al calor mostraron una impedancia muy pobre desde el día 1, y en el día 10 no hubo resistencia del revestimiento aparte de la resistencia del electrolito y el equipo. Se advirtieron manchas de óxido en las muestras de ensayo. La correlación entre el ensayo de pulverización de sal y el ensayo EIS para el Ejemplo 5 fue muy similar. El revestimiento sin ninguna fibra mostró una pobre resistencia a la corrosión después de la exposición a alta temperatura. Las muestras del Ejemplo 2 también mostraron lecturas pobres, ya que se registró una rápida degradación a lo largo de la duración del ensayo. Los resultados EIS para los Ejemplos 3 y 4 fueron también peores que las muestras de ensayo que no fueron expuestas a altas temperaturas.

- 40 A partir de los experimentos descritos anteriormente, hubo una clara evidencia de que usar fibras en el revestimiento mejora la resistencia del revestimiento a alta temperatura, de hasta 550 °C. Fue beneficioso usar el estudio TGA antes de preparar revestimientos resistentes a alta temperatura. También, el estudio SEM mostró que los revestimientos sin ninguna fibra tuvieron una degradación superficial, tal como descascarillado o agrietamiento del revestimiento después de la exposición a alta temperatura debido a la discordancia del coeficiente térmico. Sin embargo los revestimientos que tienen fibras en la composición mostraron buena adhesión y resistencia a alta temperatura mejorada. Se demostró que la fibra mineral de ingeniería en este estudio fue un componente

claramente dominante a la fibra de vidrio. Los estudios de adhesión, pulverización de sal y EIS correlacionaron que el revestimiento sin fibra exhibió buenas propiedades de adhesión y corrosión antes de la exposición al calor. Sin embargo, el estudio SEM mostró que después de la exposición a alta temperatura del revestimiento sin ninguna fibra se produjo un descascarillado de la superficie. A partir de este estudio se puede concluir que usar fibras minerales en revestimientos en polvo que requieren resistencia al calor es ventajoso. Se advirtió particularmente que el revestimiento que tenía 5% de fibras minerales en la formulación fue dominante a otros tipos.

En la composición de la presente invención, el reforzamiento con fibras del revestimiento aumenta la resistencia a la tracción del revestimiento. Además, el reforzamiento con fibras aumenta la deformación a la tracción, lo que afecta a la flexibilidad del revestimiento, conocida también como el módulo elástico. El módulo elástico representa la rigidez relativa del revestimiento, y es la relación de la tensión a la deformación. El reforzamiento con fibras proporciona mejoras en el módulo a la tracción, la elongación y la resistencia a la tracción, permitiendo al revestimiento en polvo reforzado resistir el agrietamiento descrito anteriormente a temperaturas elevadas.

Se apreciará que las cantidades dadas en los ejemplos anteriores pueden ser variadas considerablemente, a la vez que se conservan las propiedades beneficiosas de la invención que surgen del reforzamiento con fibras de la composición.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento en polvo que comprende resina de polisiloxano, un inhibidor de la corrosión y fibras reforzantes que comprenden basalto.
- 5 2. Una composición de revestimiento en polvo según la reivindicación 1, en la que las fibras reforzantes tienen una densidad de entre 1 y 4 g/cm², más preferiblemente entre 2 y 3 g/cm² y lo más preferiblemente 2,7 g/cm².
3. Una composición de revestimiento en polvo según cualquier reivindicación precedente, en la que el inhibidor de la corrosión comprende polifosfato de estroncio y aluminio hidratado.
4. Una composición de revestimiento en polvo según cualquier reivindicación precedente, que comprende al menos una carga.
- 10 5. Una composición de revestimiento en polvo según cualquier reivindicación precedente, que comprende entre 1% y 70% de resina de polisiloxano, más preferiblemente entre 40% y 65% de resina de polisiloxano, y lo más preferiblemente entre 50% y 60% de resina de polisiloxano.
6. Una composición de revestimiento en polvo según la reivindicación 4 o 5, en la que la al menos una carga comprende un mineral de inosilicato de calcio.
- 15 7. Una composición de revestimiento en polvo según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en la que la al menos una carga comprende wollastonita.
8. Una composición de revestimiento en polvo según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en la que la al menos una carga comprende mica.
9. Una composición de revestimiento en polvo según cualquier reivindicación precedente, que comprende pigmento.
- 20 10. Una composición de revestimiento en polvo según la reivindicación 9, en la que el pigmento comprende negro de cobalto resistente a alta temperatura.
11. Una composición de revestimiento en polvo según cualquier reivindicación precedente, que comprende un agente de control de flujo.

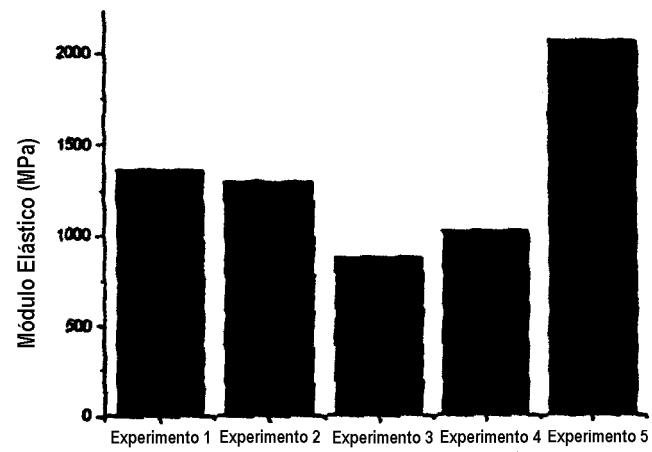


Figura 1

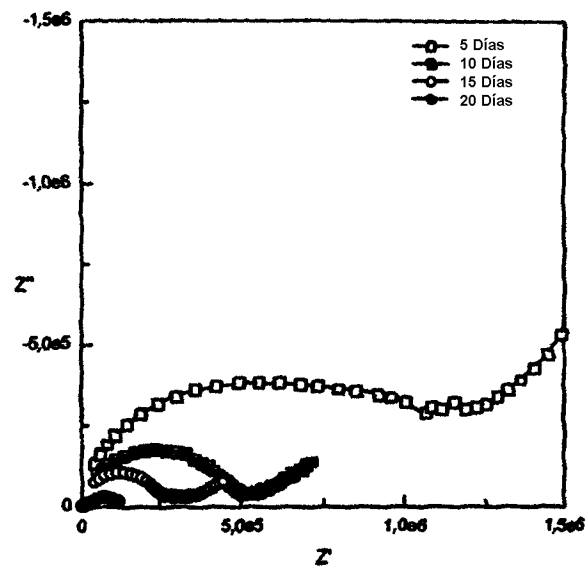


Figura 2

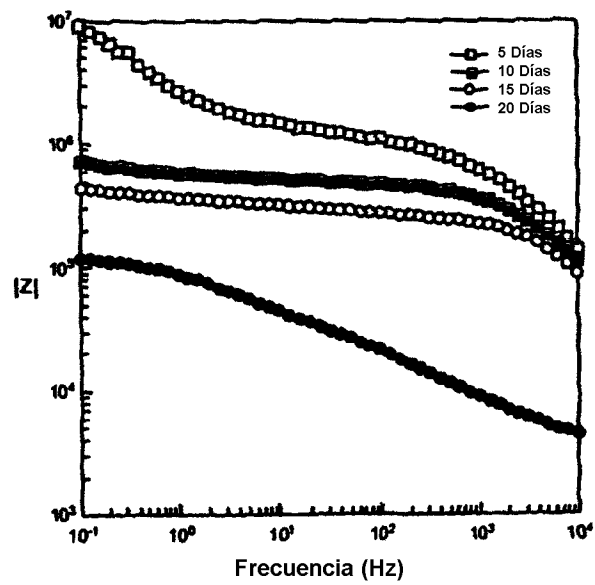


Figura 3

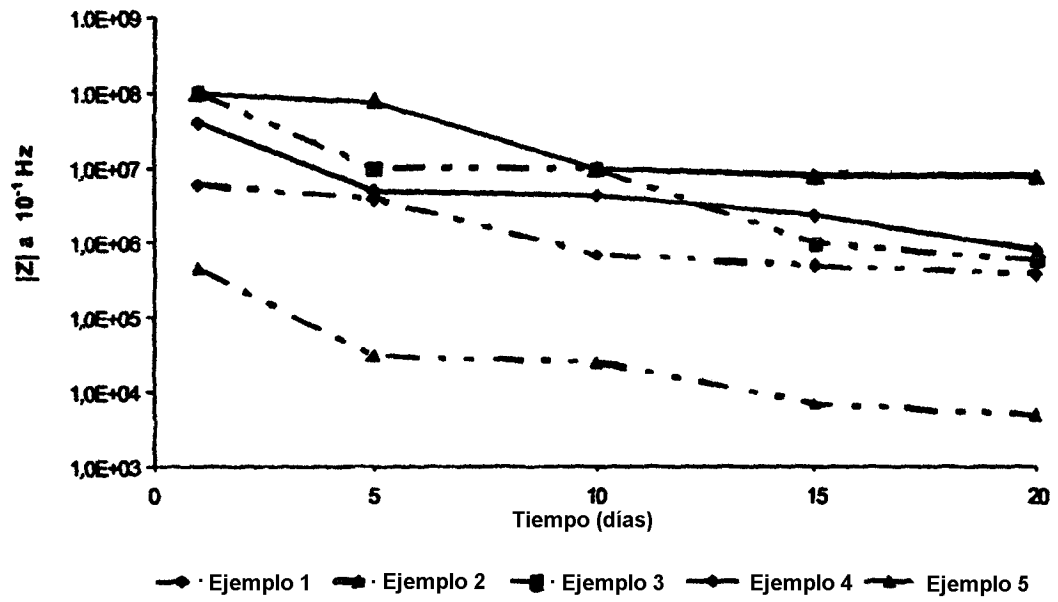


Figura 4

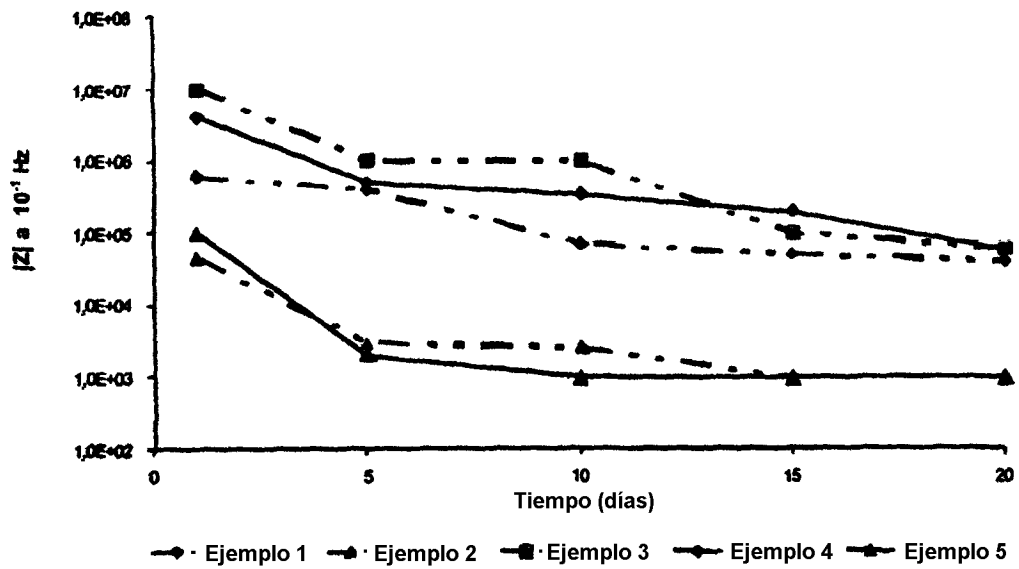


Figura 5

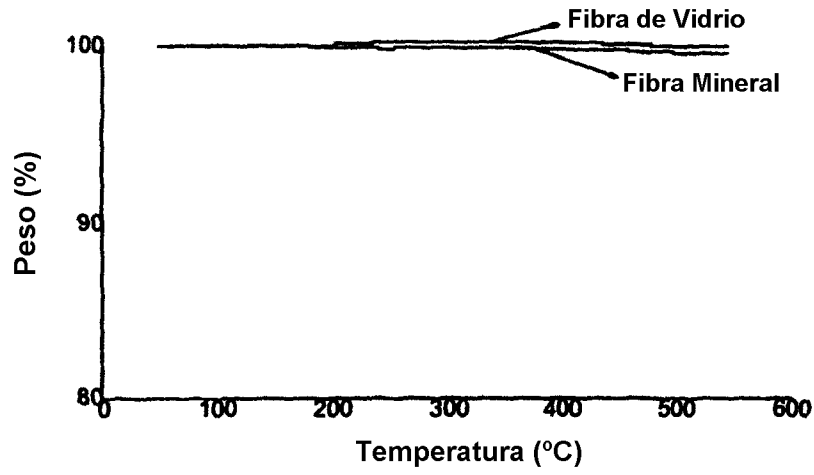


Figura 6

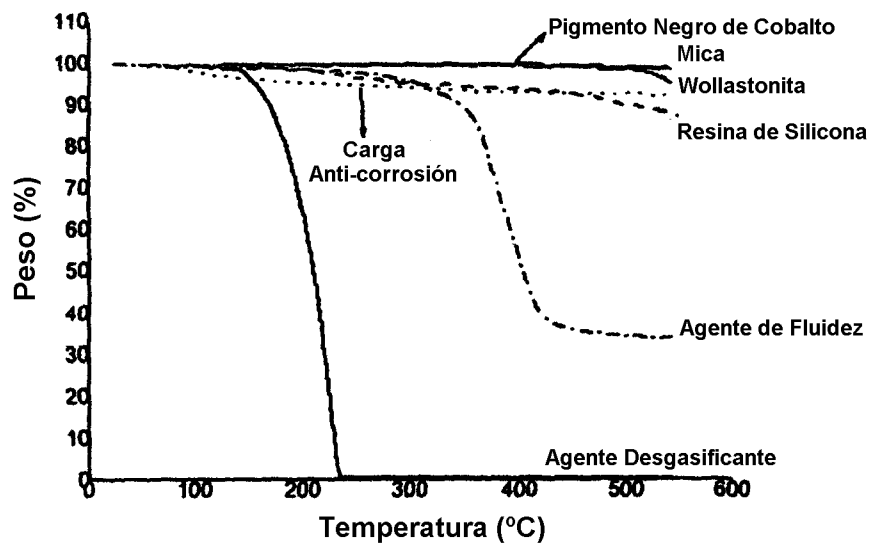


Figura 7

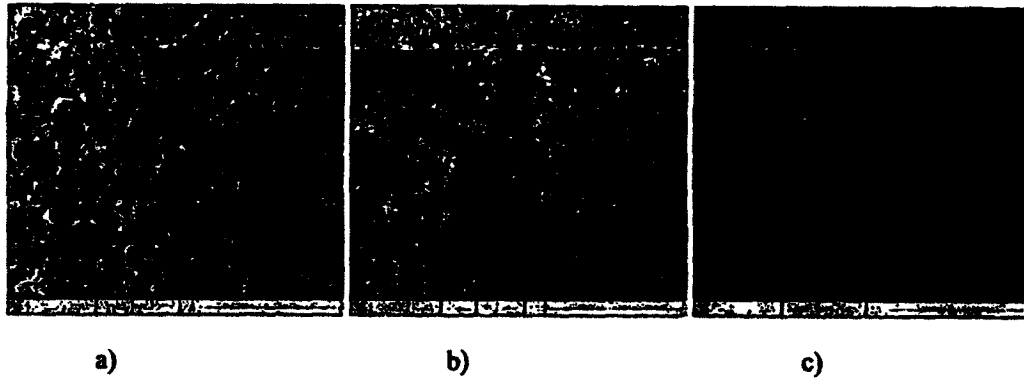


Figura 8

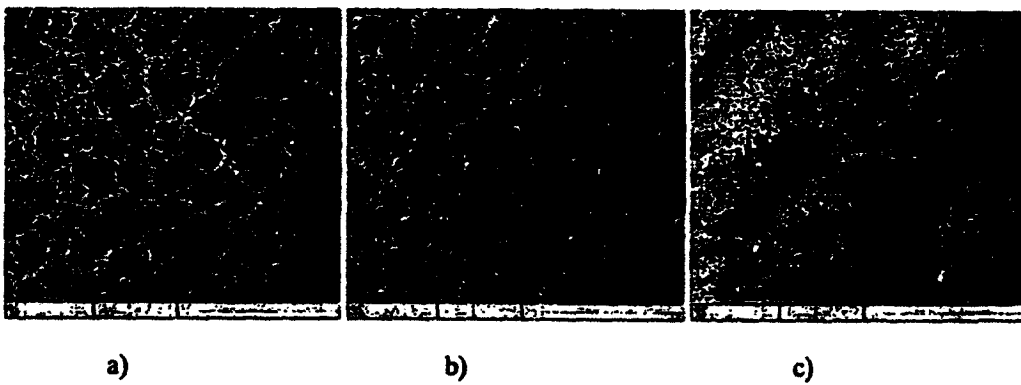


Figura 9