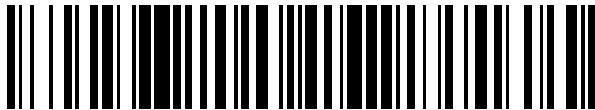


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 556 158**

(21) Número de solicitud: 201400546

(51) Int. Cl.:

C09D 175/04 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C09K 3/18 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

(12)

PATENTE DE INVENCIÓN

B1

(22) Fecha de presentación:

08.07.2014

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

13.01.2016

Fecha de la concesión:

15.11.2016

(45) Fecha de publicación de la concesión:

22.11.2016

(73) Titular/es:

GAMESA INNOVATION & TECHNOLOGY, S.L.

(100.0%)

**Parque Tecnológico de Bizkaia, Edificio 100
48170 Zamudio (Bizkaia) ES**

(72) Inventor/es:

**YOLDI SANGÜESA, María;
MUÑOZ BABIANO, Almudena y
GARCÍA MIGUEL, Olatz**

(54) Título: **Pintura anti-hielo de palas de aerogeneradores, procedimiento para su preparación, su uso y pala de aerogenerador recubierta de la pintura anti-hielo**

(57) Resumen:

Pintura anti-hielo que comprende un componente base anti-hielo que comprende un componente principal de una pintura de altos sólidos con un componente aglutinante a base de resina de poliuretano sintético disuelto en un disolvente principal orgánico y un componente hidrófobo que comprende nanopartículas funcionales anti-hielo hidrofóbicas seleccionadas entre nanopartículas funcionalizadas con un polímero y nanopartículas funcionalizadas en sol-gel, comprendiendo la pintura anti-hielo una mezcla del componente principal con una dispersión de nanopartículas funcionales dispersas en una composición dispersante que comprende el disolvente principal y un dispersante y forma una matriz base, formando la composición dispersante y las nanopartículas funcionales una dispersión de nanopartículas en la que las nanopartículas funcionales se encuentran en la matriz base, y estando la dispersión de nanopartículas dispersante mezclada con el componente principal formando un componente base anti-hielo de la pintura anti-hielo.

ES 2 556 158 B1

DESCRIPCIÓN

**PINTURA ANTI-HIELO DE PALAS DE AEROGENERADORES, PROCEDIMIENTO PARA
SU PREPARACIÓN, SU USO Y PALA DE AEROGENERADOR RECUBIERTA DE LA
PINTURA ANTI-HIELO**

5

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se encuadra en el campo técnico de los recubrimientos industriales para componentes de aerogeneradores y, particularmente de las pinturas anti-hielo para palas de aerogeneradores.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Las palas de los aerogeneradores son elementos cuya aerodinámica es clave para el rendimiento del aerogenerador. En estaciones frías y en localizaciones de clima frío, las palas están expuestas a la formación de hielo en sus superficies externas. La acumulación de hielo, sobre todo en la zona del borde de ataque de hielo, conlleva efectos negativos, incluso sustanciales, en las cualidades aerodinámicas de la pala que no sólo afectan al rendimiento energético del aerogenerador, sino también a las cargas estructurales del rotor, generando vibraciones y desequilibrios en el funcionamiento del aerogenerador que implican un mayor desgaste de los componentes y, en caso de acumulación extrema de hielo, pueden llevar a la parada forzosa del mismo, ya que si las palas, normalmente tres, de un rotor deben estar equilibradas en peso y, si por acumulaciones de hielo, este equilibrio se descompensa, el aerogenerador se debe parar para evitar daños causados por ese desequilibrio en la parte mecánica del aerogenerador. Además, debido a la gran velocidad y altura de las palas, el hielo, también, supone un peligro por el desprendimiento y posible caída a gran velocidad de trozos de hielo ya formados en las palas.

25

Para afrontar la formación de hielo en las palas del aerogenerador, se han ideado diversos sistemas, tales como sistemas anti-hielo y sistemas de deshielo, tanto activos como pasivos.

Uno de los sistemas anti-hielo pasivos es el recubrimiento de las palas con pintura anti-hielo, como por ejemplo pintura negra de fluoroetano que absorbe energía térmica durante el día y la libera durante la noche, calentando la superficie de la pala y contribuyendo a evitar la formación de hielo en cierta medida. Sin embargo, la eficacia de este tipo de pinturas está muy limitada, sobre todo en zonas con climas muy fríos o días de invierno muy cortos.

Otro tipo de pinturas anti-hielo son hidrófobas y evitan la adhesión de agua a la superficie de la pala y, por tanto, la formación de hielo. Sin embargo, este tipo de pinturas

tiende a volverse porosa con el tiempo perdiendo sus propiedades hidrofóbicas, por lo que la tiene que renovarse cada cierto tiempo implicando altos costes no sólo por su corto período de vida sino, también, porque el aerogenerador tiene que pararse durante los trabajos correspondientes. Por otra parte, el incremento de la hidrofobicidad conduce a una reducción de las fuerzas de adhesión, lo que implica que pueden existir problemas de adhesión de la pintura a la superficie de la pala.

5 Pinturas anti-hielo para palas de aerogeneradores se describen, por ejemplo, en ES2230913T3 y GB2463675A.

Por otra parte, también se conocen las pinturas de altos sólidos ("HS Paints") para 10 pintar palas de aerogeneradores. Estas pinturas son pinturas de dos componentes, un primer componente con base de poliuretano, es decir, mezclas que comprenden básicamente resinas sintéticas de poliuretano, disolventes orgánicos y pigmentos, con un contenido en sólidos > 70% en peso, baja densidad (1,2 – 1,4 g/cm³), un contenido en compuestos orgánicos volátiles ("VOC") < 300g/l, y un segundo componente endurecedor 15 a base de isocianatos, que se mezcla con el primer componente antes de pintarse las palas. Las pinturas así obtenidas se curan y secan al aire libre y forman recubrimientos que satisfacen los más altos requisitos a la estabilidad de brillo y color incluso en climas extremos. También son altamente elásticas, resistentes a la intemperie, abrasión, como por ejemplo la causada por viento y/o lluvia, arañazos, disolventes, agentes, aceites 20 hidráulicos, etc., por lo que se emplea ampliamente en pinturas para recubrir palas de aerogeneradores. Sin embargo, las propiedades hidrófobas de estas pinturas son limitadas, por lo que no son eficaces contra la formación de hielo.

Tales pinturas de altos sólidos son comercializadas por ejemplo por las empresas alemanas BASF COATINGS GMBH (línea RELEST®) y MANKIEWICZ GEBR. & CO. (línea 25 ALEXIT®).

Era por tanto deseable obtener una pintura que tuviera propiedades tendentes a evitar la formación de hielo en las palas de aerogeneradores sin mermar la resistencia a los agentes físicos y químicos conferida por las pinturas convencionales empleadas como recubrimientos de palas de aerogeneradores, especialmente resistencia a la radiación UV 30 y resistencia a la erosión, tanto en lo que se refiere a la erosión por partículas como a la erosión por lluvia.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención tiene por objeto superar los inconvenientes del estado de la 35 técnica anteriormente mencionados mediante una novedosa pintura anti-hielo de palas de

aerogeneradores, un procedimiento para obtener esta pintura anti-hielo, el uso de la misma, y una pala al menos parcialmente recubierta de tal pintura anti-hielo.

La pintura anti-hielo conforme a la invención comprende un componente base
5 anti-hielo que comprende un componente principal de una pintura de altos sólidos, que
puede ser en sí convencional, con un componente aglutinante a base de resina de
poliuretano sintético disuelto en un disolvente principal orgánico y un componente
hidrófobo que comprende nanopartículas funcionales anti-hielo hidrofóbicas
seleccionadas entre nanopartículas funcionalizadas con un polímero y nanopartículas
10 funcionalizadas en sol-gel,

estando caracterizada la pintura anti-hielo porque
la pintura anti-hielo comprende una mezcla del componente principal con una
dispersión de nanopartículas funcionales dispersas en una composición dispersante
que comprende el disolvente principal y un dispersante,

15 la composición dispersante forma una matriz base;
la composición dispersante y las nanopartículas funcionales forman una
dispersión de nanopartículas en la que las nanopartículas funcionales se encuentran en
la matriz base;
la dispersión de nanopartículas dispersante está mezclada con el componente
20 principal formando un componente base anti-hielo de la pintura anti-hielo.

En la presente descripción, se emplean los siguientes términos para definir lo
que se indica a continuación:

25 Componente principal: Componente de la pintura sin nanopartículas
funcionales;

30 Componente principal: componente de la pintura de altos sólidos que
comprende, de forma en sí convencional, el componente aglutinante disuelto en
un disolvente principal;

Disolvente principal: Disolvente principal presente en el componente
principal;

35 Nanopartículas funcionales: nanopartículas funcionales anti-hielo

seleccionadas entre nanopartículas funcionalizadas con un polímero y nanopartículas funcionalizadas en sol-gel, a efectos de que sean hidrofóbicas anti-hielo;

5 Composición dispersante: composición que comprende el disolvente y el dispersante que forma la matriz base para las nanopartículas funcionales;

Dispersión de nanopartículas: dispersión que comprende las nanopartículas funcionales en la matriz base;

10 Componente base anti-hielo: mezcla que comprende el componente principal y la dispersión de nanopartículas – cuando la pintura anti-hielo es de un sólo como componente, el término "componente base anti-hielo" es equivalente a "pintura anti-hielo", mientras que cuando se trata de una pintura anti-hielo de dos o más componentes, el "componente base anti-hielo" corresponde al componente primario.

15 Cuando la pintura anti-hielo es una pintura de dos componentes, la pintura anti-hielo comprende, además del componente base anti-hielo como componente primario, un componente endurecedor seleccionable entre agentes endurecedores a base de isocianatos, poliisocianatos y combinaciones de los mismos, como componente secundario

20 El hecho que, de acuerdo con la invención, las nanopartículas funcionales anti-hielo se han dispersado previamente en la composición dispersante que forma la matriz base que tiene una composición al menos similar al componente principal de la pintura de altos sólidos, permite introducir, dispersar y distribuir las nanopartículas funcionales anti hielo en el componente principal de forma más homogénea y eficaz, que cuando las nanopartículas funcionales se introducen directamente en el 25 componente principal, de manera que la pintura anti-hielo conforme a la invención mantiene en todo momento las propiedades fisicoquímicas de una pintura convencional empleada para recubrir palas de aerogeneradores, especialmente la resistencia a la erosión y a la radiación ultravioleta, garantizando la misma durabilidad y resistencia al envejecimiento que la pintura original. De esta forma, la composición 30 dispersante actúa de "Caballo de Troya" para las nanopartículas funcionales, que 35

permite dispersar las nanopartículas funcionales en el componente principal de la pintura de altos sólidos.

La composición dispersante puede comprender el disolvente principal y el dispersante en una proporción de 1:2 en peso, preferentemente de 1:3 en peso, mientras que la dispersión de nanopartículas puede comprender 20-30% en peso, preferentemente 25% en peso de nanopartículas funcionales anti-hielo.

El componente base anti-hielo puede comprender la dispersión de nanopartículas 4-6% en peso de nanopartículas funcionales.

10 Cuando se trata de una pintura de dos componentes en la que el componente principal es una pintura de altos sólidos convencional, el componente base anti-hielo se puede mezclar con el agente endurecedor de manera que la pintura anti hielo final tenga un 2-3% de nanopartículas funcionales.

15 El disolvente principal puede estar seleccionado entre disolventes en base alcohol como base orgánica, habituales por sí mismos en la química de poliuretanos tales como acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, tolueno, xileno, disolvente nafta, 1, 4-dioxano, alcohol diacetónico, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido o mezclas discretionales de
20 dichos disolventes. De acuerdo con la invención, el disolvente principal puede ser un compuesto orgánico de polaridad media, preferentemente n-butil-acetato ya que este último es el más habitual en las pinturas de altos sólidos convencionales a base de resina de poliuretano para palas de aerogeneradores. Tales pinturas convencionales a base de resina de poliuretano son comercializadas, por ejemplo, por las empresas
25 alemanas BASF COATINGS GMBH (línea RELEST®, por ejemplo RELEST WIND 1306) y MANKIEWICZ GEBR. & CO. (línea ALEXIT®, por ejemplo ALEXIT 495-498).

30 El dispersante en la composición dispersante puede ser un dispersante polimérico de sistemas no polares, tal como un dispersante polimérico anfílico, como por ejemplo un dispersante polimérico de sistemas no polares.

En una realización de la invención, el dispersante es un dispersante polimérico catiónico que puede comprender una mezcla de esteres alquílicos, ácidos grasos y alquilaminas. Dispersantes adecuados de este tipo son, por ejemplo, los pertenecientes a la línea HYPERMER KD-3 comercializados por la compañía británica CRODA
35 INTERNATIONAL PLC.

Las nanopartículas funcionales anti-hielo comprendidas en la pintura anti-hielo conforme a la invención son nanopartículas hidrofóbicas, preferentemente inorgánicas que pueden portar grupos hidrofóbicos en su superficie, especialmente compuestos de silicio organofuncionales que tienen por lo menos un grupo funcional que reacciona con los grupos hidrofílicos de las nanopartículas hidrofílicas inorgánicas y que tienen por lo menos un radical hidrofóbico.

Algunos ejemplos de nanopartículas hidrofílicas inorgánicas utilizadas para la elaboración de nanopartículas funcionales anti-hielo son las basadas en los óxidos y/u óxidos mixtos, incluyendo los hidratos de óxido de por lo menos un metal o semi-metal de los grupos principales dos y seis, y grupos de transición uno a ocho del Sistema Periódico de los Elementos Químicos o bien de los lantánidos, especialmente óxidos y/u óxidos mixtos, incluyendo hidratos de óxido, seleccionados dentro del grupo de los elementos Si, Al, Ti, Zr, y/o Ce. Ejemplos de tales nanopartículas hidrofílicas inorgánicas son nanopartículas basadas en Si₀₂, por ejemplo, sílice preparada pirogénicamente o coloidalmente, silicatos, Al₂O₃, hidróxido de aluminio, aluminosilicatos, Ti₀₂, titanatos, Zr₀₂, o circonatos, Ce₀₂.

Como compuestos que tienen grupos hidrofóbicos, se prefiere particularmente utilizar compuestos de silicio órgano funcionales que tiene por lo menos un grupo alquilo que tiene de 1 a 50 átomos de carbono, en particular que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y que tiene por lo menos un grupo hidrolizable y/o por lo menos un grupo OH y/o un grupo NH. Ejemplos de compuestos que tienen grupos hidrofóbicos son alquilalcoxisilanos, especialmente dialquildialcoxisilanos, y alquiltrioalcoxisilanos, preferentemente trialquilclorosilanos, y dialquildictorosilanos, alquipolisiloxanos, dialquilpolisiloxanos, y alquildisilozanos y similares.

Como compuestos que tienen grupos hidrofóbicos son también adecuados los varios ésteres silícicos monoméricos y/o oligoméricos que tiene grupos metoxi, etoxi o n-propoxi y/o isopropoxi y que tienen un grado de oligomerización de 1 a 50, en particular de 2 a 10, preferentemente de 3 a 5.

Como compuestos que tienen grupos hidrofóbicos se prefiere en especial utilizar dimetildiclorosilano y/o hexametildisilazano y/o octiltrimetoxisilano y/o dimetipolisiloxano. Nanopartículas hidrofóbicas particularmente preferidas son nanopartículas basadas en los productos de reacción de Si₀₂ y dimetildiclorosilano y hexametildisilazano, especialmente productos de reacción de Si₀₂ y dimetildiclorosilano. Ejemplos de nanopartículas hidrofóbicas que pueden utilizarse

son productos habituales vendidos, por la empresa alemana EVONIK INDUSTRIES, bajo la marca comercial AEROSIL®, especialmente AEROSIL® 8200, R106, R202, R972, R972V, R974, R974V, R805 o R812, o bien por la empresa WACKER CHEMIE AG, bajo la marca comercial o designación de tipo HDK, especialmente HDK H15, H 18, H20, H30 ó 5 2000.

En una realización preferente de la pintura anti-hielo,
el disolvente principal es n-butil-acetato;
la composición dispersante en la que se dispersan las nanopartículas
10 funcionales anti-hielo comprende un dispersante catiónico que comprende una mezcla
de esteres alquílicos, ácidos grasos y alquilaminas;
las nanopartículas funcionales anti-hielo son nanopartículas de sílice
pirogénica funcionalizadas con dimetildiclorosilano ó hexametilsilazano.

15 Las nanopartículas funcionales anti-hielo en el componente base anti-hielo tienen preferentemente un tamaño medio de partícula entre 100 nm y 300 nm y, más preferentemente, su tamaño es de 150 nm a 280 nm.

Los tamaños medios de partícula y su distribución en el componente base anti-hielo están determinados mediante velocimetria Doppler Láser. Para determinar la
20 distribución de los tamaños de partícula de la dispersión utiliza un equipo el Z-SIZER MODELO NANO ZS90 de MALVERN. Para realizar las medidas emplean cubetas de vidrio. Se preparan tres muestras de cada suspensión, se realizan 3 medidas de cada muestra y se calcula la media de los valores. Para que las medidas del equipo sean fiables se ha determinado mediante ensayos previos una concentración de la
25 suspensión de 0,1% en peso. Se miden los valores $Z_{average}$ y PdI (índice de polidispersidad).

$Z_{average}$ es tamaño Z-medio o Z-medio promedio. Es un parámetro utilizado en la dispersión de luz dinámica, también conocido como media de los cumulantes. Es el parámetro principal y más estable que produce la técnica. Es el mejor valor para informar en estudios de control de calidad, tal y como lo definen la norma ISO 13321 y la norma ISO 22412. Ésta última define el valor $Z_{average}$ como "el diámetro medio de partícula promediada a partir de la intensidad armónica".

El valor PdI indica el grado de variación o amplitud de una campana gausiana que representa la distribución de los tamaños de partícula.

El procedimiento para obtener una pintura anti-hielo conforme a la invención comprende identificar el componente principal de la pintura de altos sólidos en la que basará la pintura anti-hielo, y preparar el componente base anti-hielo mediante

una primera etapa que comprende mezclar el dispersante con el disolvente principal para obtener la composición dispersante con una relación dispersante/disolvente de 1/3

una segunda etapa que comprende mezclar la composición dispersante con las nanopartículas funcionales, para obtener una dispersión de nanopartículas que comprende 20-30% en peso en peso, preferentemente 25% en peso, de nanopartículas funcionales.

una tercera etapa que comprende mezclar y homogenizar la dispersión de nanopartículas con el componente principal para obtener el componente base anti-hielo con contenido de nanopartículas funcionales de 4 a 6% en peso, preferentemente de 5% en peso, en la que las nanopartículas tienen un tamaño medio de partícula entre 100 nm y 300 nm, preferentemente de 150 nm a 280nm.

Cuando se trata de obtener una pintura anti-hielo de dos componentes, el procedimiento comprende además una cuarta que comprende mezclar el componente base anti-hielo que con el componente endurecedor estándar, según las indicaciones del fabricante. Las nanopartículas quedan en una proporción 2-3% en peso respecto a la pintura.

Este procedimiento permite conferir a una pintura estándar de palas de aerogeneradores propiedades anti-hielo, manteniendo intactas el resto de sus propiedades fisico-químicas y su durabilidad,

En una realización preferente de este procedimiento, el disolvente principal es n-butil-acetato, el dispersante es un dispersante catiónico que comprende una mezcla de esteres alquílicos, ácidos grasos y alquilaminas, y las nanopartículas funcionalizadas con nanopartículas sílice pirogénica funcionalizadas con hexametilsilazano o dimetildiclorosilano.

Tales nanopartículas de sílice pirogénica funcionalizadas con hexametildisilazano (HMDS) son hidrofóbicas, tienen forma esférica y de 8 a 30 nm de diámetro.

La sílice pirogénica es un compuesto hidrofilico, de partículas de SiO₂ muy finas con una superficie específica del 110 y 220±20m²/g. La distribución del tamaño de las partículas de un humo de sílice típico es <0,5 micras, con un diámetro promedio generalmente entre 0,1 y 0,2 micras

generalmente entre 0,1 y 0,2 micras

El hexamethydisilazano ("HDMS") es una compuesto organosiliconado, hidrófobo, de fórmula molecular $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ que se polimeriza sobre las nanopartículas de sílice, que son hidrofílicas por su naturaleza química, para 5 convertirlas en moléculas hidrofóbicas. Esto es lo que se conoce como partículas "core-shell" ("núcleo-armazón"): el núcleo es la nanopartícula de sílice, que confiera la forma y las propiedades base, y el armazón es el HDMS, que confiera las propiedades superficiales a la nanopartícula funcionalizada.

Este tipo de nanopartículas funcionalizadas está comercialmente disponible, 10 por ejemplo bajo las denominaciones AEROSIL 300, AEROSIL R812 y AEROSIL R972 de la empresa alemana EVONIK INDUSTRIES. Por ejemplo, el AEROSIL R812 presenta una superficie específica BET de $110+20 \text{ m}^2/\text{g}$ y un tamaño de partícula medio de unos 25 nm.

Para su aplicación a la pala del aerogenerador, el componente base anti-hielo se 15 puede mezclar con un componente endurecedor seleccionado entre agentes endurecedores en sí convencionales a base de isocianatos, poliisocianatos y combinaciones de los mismos.

La invención también se refiere al uso de la pintura anti-hielo anteriormente 20 descrita para recubrir al menos una parte de una pala de un aerogenerador. Se puede recubrir sólo partes de la pala, como por ejemplo las partes más expuestas a temperaturas frías, como puede ser el borde de ataque y/o su parte extrema radial, o se puede recubrir la totalidad de la pala.

Así mismo, la invención se refiere a una pala de aerogenerador que está en 25 parte o completamente recubierta de la pintura anti-hielo anteriormente descrita.

Se ha podido comprobar que la pintura anti-hielo conforme a la presente invención presenta propiedades mejores que las pinturas de altos sólidos de poliuretano convencionales ya que no sólo confiere las propiedades hidrofóbicas sino 30 también le confiere resistencia a erosión y envejecimiento. Es necesario que sea así para poder utilizarla en los aerogeneradores sin tener que volver a certificarlos. En cuanto a color, brillo, dureza, flexibilidad, resistencia UV, ... las propiedades de la pintura anti-hielo anti-hielo son semejantes a las propiedades a las pinturas convencionales de altos sólidos a base de poliuretano, pero la gran ventaja es que la 35 pintura anti-hielo, conforme a la presente invención, además de conferir el efecto anti-

hielo por tener menor energía superficial, es que confiere una resistencia a la erosión mejor que las pinturas de altos sólidos de poliuretano convencionales, siendo la resistencia a erosión una de las propiedades más importantes en las palas de un aerogenerador porque afecta directamente al rendimiento (la erosión modifica el perfil aerodinámico de la pala y baja el rendimiento) y porque afecta directamente a los costes de mantenimiento ya que, cuando se erosiona hay que parar el aerogenerador, y volver a pintar las palas.

MODOS DE REALIZAR LA INVENCIÓN

10

Ejemplo 1:

Se seleccionó una pintura de altos sólidos convencional a base de poliuretano (ALEXIT 495 de MANKIEWICZ GEBR. & CO.) como componente principal, y se identificó que el disolvente principal en esa pintura es n-butil-acetato,

15

Se preparó una composición dispersante mezclando, bajo agitación magnética, 328,8 ml de n-butil-acetato como disolvente, con 14,9 g HYPERMER KD3 (25% masa) como dispersante y se obtuvieron 340,2 ml de composición

20

A los 340,2 ml de la composición dispersante se añadió 74,8 g de AEROSIL R812 (nanopartículas de sílice pirogénica funcionalizadas con HMDS) y se mezclaron ambos componentes bajo agitación por ultrasonidos, para obtener 340,2 ml de una dispersión de nanopartículas al 25% de AEROSIL R812.

340,2 ml de dispersión de nanopartículas se mezclaron, bajo agitación mecánica, con 1 litro del componente principal de del componente principal, para obtener 1,340 l del componente base anti-hielo con un 5% en masa de AEROSIL R812.

25

320 g del componente base anti-hielo se mezclaron, bajo agitación mecánica, con 100 g de un agente endurecedor (poliisocianato ALEXIT 498 de MANKIEWICZ GEBR. & CO.) para obtener un pintura anti-hielo conforme a la invención, de tamaño medio de partícula entre 150 y 200 nm con aproximadamente el 65% de 180 a 190 nm, con un con un valor Zaverage de 185 nm y un grado de polidispersión de 0,150-.

30

Ejemplo 2:

La pintura anti-hielo preparada de acuerdo con lo descrito en el ejemplo precedente y la pintura convencional de altos sólidos a base de polituretano y poliisocianato (ALEXIT 495-498 de MANKIEWICZ GEBR. & CO.) se aplicó a respectivas láminas de material convencionalmente empleado en palas de aerogeneradores, y se

sometieron a ensayos para conocer sus propiedades de color, opacidad, brillo, adherencia, abrasión, oxidación, agrietamiento y deslaminación, resistencia a la erosión por lluvia y propiedades anti-hielo. Los resultados de los ensayos se exponen en la siguiente tabla:

5

Tabla I

Requisito		Método de ensayo	Pintura convencional	Pintura antihielo	Comparación
Propiedad	Categoría				
Color	Propiedades físicas. Recubrimiento curado	ISO 7224 (<1.5)	ΔE=0.38	ΔE=0.48	OK
Opacidad		ISO 2814	150 µm	150 µm	OK
Brillo		ISO 2813 (<30)	4.62 GU	3.86 GU	OK
Adherencia	Propiedades físico-químicas	ISO 4624(>5)	7.13 MPa	6.93 MPa	OK
Ensaya de erosión por lluvia		SAAB test	PASS	PASS	Mucho mejor. Resistencia más que el doble
Erosion Ensaya de erosión		ASTM G76	0.04 g/ 300 s	0.04 g/ 300 s	OK
Abrasión		ISO 4628-2	0 s(0)	0 s(0)	OK
Oxidación		ISO 4628-3	Ri 0	Ri 0	OK
Agrietamiento		ISO 4628-4	0 s(0)	0 s(0)	OK
Deslaminación		ISO 4628-5	0 s(0)	0 s(0)	OK
ANTI-ICING EFFECT	Propiedades funcionales	WCA	WCA 102º	WCA 102,4º (124º tras pruebas de erosión)	Mejor
		Evacuación de agua	Retención de agua:0.053	Retención de agua:0.019	Mejor Incremento del 65% en la evacuación de agua
		Túnel congelador	-10 ºC hielo adherido	-10 ºC sin hielo adherido	Mucho mejor

Ejemplo 3:

La pintura anti-hielo y la pintura convencional de altos sólidos a base de poliuretano y poliisocianato (ALEXIT 495-498 de MANKIEWICZ GEBR. & CO.) se aplicó a

respectivas láminas de material convencionalmente empleado en palas de aerogeneradores, y se sometieron a ensayos de erosión por lluvia de acuerdo con el método de ensayos SAAB en las condiciones siguientes:

- 5 Emisores de lluvia: 6
 Precipitación (mm/h): 25,5
 Diámetro de gota (mm): 2
 Ángulo de impacto (grados): 90
 Velocidad de giro (Rpm): 767,9

10

Los resultados de estos ensayos están reflejados en la siguiente tabla:

Tabla II

Muestra	Estado de la muestra	Ensayo nº	Ensayo de tiempo y erosión (min)
Pintura convencional	recién pintado	1	6
	recién pintado	2	6
	recién pintado	3	7
	después de envejecimiento NORSO	1	5
	después de envejecimiento NORSO	2	6
	después de envejecimiento NORSO	3	6
Pintura anti-hielo	recién pintado	1	20
	recién pintado	2	20
	recién pintado	3	15
	después de envejecimiento NORSO	1	7
	después de envejecimiento NORSO	2	7
	después de envejecimiento NORSO	3	7

- 15 Como se desprende de los resultados del ensayo, las muestras recubiertas de la pintura

anti-hielo conforme a la invención tiene una duración a la erosión por lluvia sustancialmente mayor que las muestras de la pintura convencional, lo cual demuestra la mayor resistencia que la pintura convencional.

REIVINDICACIONES

1. Pintura anti-hielo que comprende un componente base anti-hielo que comprende un componente principal de una pintura de altos sólidos con un componente aglutinante a base de resina de poliuretano sintético disuelto en un disolvente principal orgánico y
5 un componente hidrófobo que comprende nanopartículas funcionales anti-hielo hidrofóbicas seleccionadas entre nanopartículas funcionalizadas con un polímero y nanopartículas funcionalizadas en sol-gel,
estando caracterizada la pintura anti-hielo porque
la pintura anti-hielo comprende una mezcla del componente principal con una
10 dispersión de nanopartículas funcionales dispersas en una composición dispersante que comprende el disolvente principal y un dispersante,
la composición dispersante forma una matriz base;
la composición dispersante y las nanopartículas funcionales forman una dispersión de nanopartículas en la que las nanopartículas funcionales se encuentran en
15 la matriz base;
la dispersión de nanopartículas dispersante está mezclada con el componente principal formando un componente base anti-hielo de la pintura anti-hielo.
2. Pintura anti-hielo, según la reivindicación 1, caracterizada porque es una pintura de
20 dos componentes que comprende el componente base anti-hielo como componente primario y, como agente secundario un componente endurecedor adicionable seleccionado entre agentes endurecedores a base de isocianatos, poliisocianatos y combinaciones de los mismos, y porque preferentemente comprende 2-3% en peso de nanopartículas funcionalizadas anti-hielo.
25
3. Pintura anti-hielo, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque
la composición dispersante comprende el disolvente principal y el dispersante en una proporción de 1:2 en peso, preferentemente de 1:3 en peso;
la dispersión de nanopartículas comprende 20-30% en peso, preferentemente
30 25% en peso de nanopartículas funcionales anti-hielo;
el componente base anti-hielo comprende 4-6% en peso de nanopartículas funcionales.
4. Pintura anti-hielo, según la reivindicación 1, 2 ó 3, caracterizada porque el disolvente
35 principal está seleccionado entre disolventes en base alcohol y disolventes en base

orgánica, habituales en química de poliuretanos.

5. Pintura anti-hielo, según la reivindicación 4, caracterizada porque el disolvente principal está seleccionado entre acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, tolueno, xileno, disolvente nafta, 1, 4-dioxano, alcohol diacetónico, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido y combinaciones de los mismos.
10. 6. Pintura anti-hielo, según la reivindicación 5, caracterizada porque el disolvente principal n-butil-acetato.
15. 7. Pintura anti-hielo, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el dispersante es un dispersante polimérico de sistemas no polares, preferentemente un dispersante polimérico anifílico, como por ejemplo un dispersante polimérico de sistemas no polares, más preferentemente un dispersante polimérico catiónico que puede comprender una mezcla de esteres alquílicos, ácidos grasos y alquilaminas.
20. 8. Pintura anti-hielo, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque
 - las nanopartículas funcionales anti-hielo portan grupos hidrofóbicos en su superficie y comprenden nanopartículas inorgánicas con grupos hidrofilicos;
 - 25. las nanopartículas inorgánicas están preferentemente seleccionados entre óxidos, óxidos mixtos, hidratos de óxidos y combinaciones de los mismos, que comprende al menos un elemento seleccionado de los grupos dos a seis, de los grupos de transición uno a ocho, lantánidos, y combinaciones de los mismo, más preferentemente al menos un elemento seleccionado entre Si, Al, Ti, Zr, Ce y combinaciones de los mismos, y todavía más preferentemente nanopartículas inorgánicas basadas en SiO₂, sílices preparadas pirogénicamente, sílices preparadas 30. coloidalmente, silicatos, Al₂O₃, hidróxido de aluminio, aluminosilicatos, TiO₂, titanatos, ZrO₂, o circonatos, CeO₂.
9. Pintura anti-hielo, según la reivindicación 8, caracterizada porque los grupos hidrofóbicos están seleccionados entre

compuestos de silicio órganofuncionales que tienen al menos un grupo alquilo con 1 a 50 átomos de carbono, preferentemente con de 1 a 10 átomos de carbono, y que tienen al menos un grupo funcional seleccionado entre grupos hidrolizables, grupos OH, grupos NH y combinaciones de los mismo, más preferentemente entre 5 alquilalcoxilanos, y todavía más preferentemente entre dialquildialcoxilanos, alquiltrioalcoxilanos, trialquilclorosilanos, y dialquildictorosilanos, alquilpolisiloxanos, dialquilpolisiloxanos, y alquildisilozanos;

ésteres silílicos monoméricos, ésteres silílicos oligoméricos que tienen grupos metoxi, etoxi, grupos n-propoxi, grupos isopropoxi y que tienen un grado de 10 oligomerización de 1 a 50, en particular de 2 a 10, preferentemente de 3 a 5, preferentemente dimetildiclorosilano, hexametildisilazano, octiltrimetoxisilano, dimetilpolisiloxano, más preferentemente.

10. Pintura anti-hielo, según la reivindicación 8, caracterizada porque las 15 nanopartículas funcionales anti-hielo son nanopartículas basadas en productos de reacción de SiO₂ y un éster seleccionado entre dimetildiclorosilano y hexametildisilazano, preferentemente productos de reacción de SiO₂ y dimetildiclorosilano.

20 11. Pintura anti-hielo, según la reivindicación 6, caracterizada porque la composición dispersante comprende un dispersante catiónico que comprende una mezcla de esteres alquílicos, ácidos grasos y alquilaminas; las nanopartículas funcionales anti-hielo son nanopartículas de sílice pirogénica functionalizadas con un éster seleccionados entre dimetilclorosilano y 25 hexametilsilazano.

12. Pintura anti-hielo, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque las nanopartículas funcionales anti-hielo tienen un tamaño medio de partícula entre 100 nm y 300 nm, preferentemente, su tamaño es de 150 nm a 280 30 nm.

13. Procedimiento para obtener una pintura anti-hielo conforme a la reivindicación 1 que comprende identificar el componente principal de la pintura de altos sólidos en la que se basará la pintura anti-hielo, y preparar el componente base anti-hielo mediante 35 una primera etapa que comprende mezclar el dispersante con el disolvente

principal para obtener la composición dispersante con una relación dispersante/disolvente de 1/3 siendo el disolvente principal preferentemente n-butil-acetato y siendo el dispersante preferentemente un dispersante catiónico que comprende una mezcla de esteres alquílicos, ácidos grasos y alquilaminas;

5 una segunda etapa que comprende mezclar la composición dispersante con las nanopartículas funcionales, para obtener una dispersión de nanopartículas que comprende 20-30% en peso en peso, preferentemente 25% en peso, de nanopartículas funcionales, siendo las nanopartículas funcionales preferentemente nanopartículas sílice pirogénica funcionalizadas con un éster seleccionado entre dimetilclorosilano y
10 hexametilsilazano;

una tercera etapa que comprende mezclar y homogenizar la dispersión de nanopartículas con el componente principal para obtener el componente base anti-hielo con contenido de nanopartículas funcionales de 4 a 6% en peso, preferentemente de 5% en peso, de forma que las nanopartículas tengan un tamaño medio de partícula
15 entre 100 nm y 300 nm, preferentemente de 150 nm a 280nm;

y, opcionalmente, una cuarta etapa en la que el componente base se mezcla con un componente endurecedor preferentemente seleccionado entre agentes endurecedores a base de isocianatos, poliisocianatos y combinaciones de los mismos.

20 14. Uso de la pintura anti-hielo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, para recubrir al menos una parte de una pala de un aerogenerador.

15. Pala de aerogenerador, caracterizada porque está al menos en parte recubierta de la pintura anti-hielo conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

②1 N.º solicitud: 201400546

②2 Fecha de presentación de la solicitud: 08.07.2014

③2 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤1 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥6 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
E	ES 2545675 A2 (GAMESA INNOVATION & TECH SL) 14.09.2015, ejemplo 1; reivindicaciones 1-8.	1,2,4,8,9,13-15
X	WO 2012170832 A1 (UNIV VIRGINIA PATENT FOUND et al.) 13.12.2012, párrafos 2,8,9,32,46-48,53; ejemplo 1.	1-10,12-15
A	WO 2012003004 A2 (UNIV PITTSBURGH et al.) 05.01.2012, párrafos 2,3,13,15,22,50-54.	1-15
A	CN 101792639 A (LAITTERN ENVIRONMENTAL COATING BEIJING CO LTD DE) 04.08.2010, (resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Recuperado el 30.11.2015] DW 201068, 201278, Nº de acceso 2010-K82642.	1-15
A	EP 2674613 A2 (GAMESA INNOVATION & TECH SL) 18.12.2013, párrafos 10-17.	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 30.11.2015	Examinador N. Martín Laso	Página 1/4
--	------------------------------	---------------

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C09D175/04 (2006.01)

C09D5/00 (2006.01)

C09K3/18 (2006.01)

B32B27/00 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C09D, C09K, B32B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BD-TXT, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.11.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 10,11 Reivindicaciones 1-9, 12-15	SI NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 11 Reivindicaciones 1-10, 12-15	SI NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ES 2545675 A2 (GAMESA INNOVATION & TECH SL)	14.09.2015
D02	WO 2012170832 A1 (UNIV VIRGINIA PATENT FOUND et al.)	13.12.2012

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a una pintura anti-hielo que incorpora una solución de poliuretano como componente base junto a una dispersión de nanopartículas funcionalizadas en un medio dispersante, a un procedimiento de preparación de dicha pintura y a su uso como recubrimiento de palas de aerogeneradores.

El documento D1 (ES2545675), de fecha de presentación 11/03/2014 y con fecha de publicación 14/09/2015, se considera estado de la técnica a efectos del artículo 6.3 de la L.P 11/1986, afectando a la novedad de las reivindicaciones 1, 2, 4, 8, 9 y 13-15 de la solicitud. Este documento divulga pinturas anti-hielo para palas de aerogeneradores de base poliuretano que incorporan una dispersión de nanosílice funcionalizada en una mezcla de dispersante y disolvente (Ejemplo 1; reivindicaciones 1-8), así como su método de preparación mediante la adición de poliuretano sobre una mezcla de las nanopartículas en una mezcla de dispersante y disolvente.

El documento D02 divulga composiciones de recubrimiento hidrofóbicas formadas por una base de poliuretano que incorpora una mezcla de un fluoropolímero-disolvente en el que se han dispersado nanoarcillas funcionalizadas. El poliuretano se encuentra respecto al fluoropolímero en una relación comprendida entre 0, 5:1 y 2:1 y las nanopartículas en un porcentaje del 25 al 50% respecto al peso del fluoropolímero utilizado. El fluoropolímero utilizado es un copolímero perfluoroalquil-metacrílico en agua (marca Zonyl). Como partículas hidrofóbicas las composiciones pueden incorporar igualmente partículas metálicas, óxidos o partículas de carbono sintéticas. Las composiciones se preparan dispersando de forma independiente las nanoarcillas funcionalizadas en un disolvente orgánico y en un fluoropolímero, mezclándose a continuación dicha dispersión con el poliuretano mezclado con el mismo disolvente. Las composiciones pueden utilizarse como recubrimientos de palas de aerogeneradores presentando buena adherencia y repulsión al agua (párrafos 2, 8, 9, 32, 46-48 y 53; Ejemplo 1).

La invención tal y como está definida en las reivindicaciones 1-9 y 12-15 de la solicitud carece de novedad a la vista de dicho documento D02 (Art. 6.1 LP 11/1986).

En relación a la reivindicación 10, relativa a la utilización de nanopartículas de sílica funcionalizadas con organosilanos en los recubrimientos, si bien se reconoce novedad al no encontrarse recogido ningún ejemplo de realización con dichas partículas en el documento D02, no así actividad inventiva. El mismo documento D01 divulga la posibilidad de utilizar como partículas hidrofóbicas en las composiciones partículas de sílice funcionalizadas con organosilanos (párrafos 46-49). Por lo tanto, un experto en la materia a partir de lo divulgado en el documento D01 podría llegar a formular composiciones como las definidas en la reivindicación 10.

En consecuencia la invención definida en la reivindicación 10 de la solicitud carece de actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986).

Sin embargo, no se han encontrado en el estado de la técnica documentos que, solos ni en combinación, divulguen o dirijan al experto en la materia hacia pinturas anti-hielo de base poliuretano que incorporen una dispersión de nanopartículas de sílice funcionalizadas en una mezcla de un surfactante catiónico formado por esteres alquílicos, ácidos grasos y alquilamidas y un disolvente, con lo que se obtienen recubrimientos que presentan una dispersión homogénea de las partículas y le confiere buenas propiedades mecánicas y de resistencia al agua.

Por lo tanto, la invención definida en la reivindicación 11 es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).