

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 848**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2012 PCT/US2012/067251**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013 WO2013082399**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2012 E 12805497 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2785802**

54 Título: **Método para mitigar la acumulación de hielo sobre un sustrato**

30 Prioridad:

**02.12.2011 US 201161566077 P
29.11.2012 US 201213688571**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.05.2017

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**MORAVEK, SCOTT, J.;
CONNELLY, BRUCE, A.;
RAKIEWICZ, EDWARD, F.;
SCHWARTZMILLER, DAVINA, J. y
ZALICH, MICHAEL, A.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 613 848 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

Método para mitigar la acumulación de hielo sobre un sustrato

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a métodos para mitigar la acumulación de hielo sobre sustratos, particularmente adecuados para uso en palas eólicas o de turbina y partes de aeronaves, tales como las alas y las palas de la hélice.

10 Antecedentes de la invención

El documento WO 20121065828 se refiere a una composición de revestimiento de poliuretano que da como resultado un revestimiento que tiene una superficie mate. La composición de revestimiento comprende un polioli en combinación con un poliisocianato y diferentes pigmentos que contienen sílice. Además, el documento WO 15 20121065828 no dice nada con respecto a cualquier problema con la acumulación de hielo o qué se puede hacer para evitar la acumulación de hielo.

El documento WO 2009/115079 desvela un método para la producción de una pintura de vehículo altamente resistente a la abrasión.

El documento WO 2007/013761 se refiere a una composición de pretratamiento para sustratos de acero. De nuevo, en esta referencia no ninguna descripción con respecto a la acumulación de hielo o a un método para mitigar la acumulación de hielo. Además, el documento WO 2007/013761 no desvela la presencia de un poliisocianato y un polisiloxano en la composición de pretratamiento.

El documento WO 2006/006402 desvela una composición de resina curable por rayos de energía activa por la que la composición comprende un derivado de poliisocianato que contiene polisiloxano obtenido haciendo reaccionar un compuesto de polisiloxano que tiene grupos hidroxilo terminales, un compuesto de poliisocianato y un compuesto de metacrilato que contiene grupos hidroxilo. Al realizar esta reacción, todos los grupos isocianato reaccionan con los grupos hidroxilo con el resultado de que el derivado de poliisocianato que contiene polisiloxano ya no contiene grupos isocianato.

La energía eólica es la conversión de la energía eólica en una forma útil, como la electricidad, usando turbinas eólicas. A finales de 2007, la capacidad mundial de los generadores eólicos era de 94,1 gigavatios. Aunque en la actualidad el viento produce poco más del 1 % del uso mundial de electricidad, representa aproximadamente el 19 % de la producción eléctrica en Dinamarca, el 9 % en España y Portugal, y un 6 % en Alemania y la República de Irlanda (datos de 2007). A nivel mundial, la generación de energía eólica aumentó más de cinco veces entre 2000 y 2007.

La energía eólica se produce en granjas eólicas a gran escala conectadas a redes eléctricas, así como en turbinas individuales para proporcionar electricidad a lugares aislados. Las turbinas eólicas normalmente tienen de 2 a 4 palas de gran tamaño y están diseñadas para durar alrededor de 20 a 25 años. El número óptimo de palas para una turbina eólica depende del trabajo que vaya a hacer la turbina. Las turbinas para generar electricidad necesitan funcionar a altas velocidades, pero no necesitan mucho par o fuerza de giro. Estas máquinas generalmente tienen dos o tres palas. Las bombas de viento, por el contrario, operan con más par pero no mucha velocidad y por lo tanto tienen muchas palas.

Las palas de las turbinas eólicas están constantemente expuestas a los elementos y deben estar diseñadas para soportar sin fallo temperaturas extremas, la cizalladura del viento, precipitaciones y otros peligros ambientales. La acumulación de hielo sobre el sustrato de la pala da lugar a la disminución de la eficiencia a medida que las palas se hacen más pesadas y más difíciles de girar.

Sería deseable proporcionar un método para mitigar la acumulación de hielo para proteger las palas eólicas y de turbina y maximizar la eficiencia de las palas en condiciones climáticas extremas. Idealmente, las composiciones de revestimiento se pueden aplicar a sustratos de pala.

Sumario de la invención

La presente invención está dirigida a un método para mitigar la acumulación de hielo sobre un sustrato, que comprende aplicar al sustrato una composición de formación de película curable. La composición de formación de película curable comprende:

- (a) un agente de curado que comprende grupos funcionales isocianato;
- (b) al menos un polímero formador de película que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos isocianato en (a); y
- (c) un polisiloxano presente en la composición de formación de película curable en el que el polisiloxano está

presente en la composición de formación de película curable en una cantidad del 0,5 al 35 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de resina en la composición de formación de película curable,

- 5 (I) el polímero de (b) comprende un polímero de poliéster o
 (II) el polisiloxano comprende poldimetilsiloxano y comprende al menos dos grupos funcionales hidroxilo y/o amina.

Descripción detallada de la invención

10 También, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o menor que 10.

15 Tal como se utiliza en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, los artículos "un", "una" y "el/la" incluyen los referentes plurales a menos que se limite expresa e inequívocamente a un referente.

Las diversas formas de realización y ejemplos de la presente invención tal como se presentan en este documento se entiende que cada una es no limitante con respecto al alcance de la invención.

20 Tal como se utiliza en la siguiente descripción y las reivindicaciones, los siguientes términos tienen los significados que se indican a continuación:

25 El término "curable", como se utiliza por ejemplo en relación con una composición curable, significa que la composición indicada es polimerizable o reticulable a través de grupos funcionales, por ejemplo, por medios que incluyen, pero no se limitan a, exposición térmica (incluyendo curado en frío) y/o catalítica.

30 El término "cura", "curado" o términos similares, como se usa en conexión con una composición curada o curable, por ejemplo, una "composición curada" de alguna descripción específica, significa que al menos una porción de los componentes polimerizables y/o reticulables que forman la composición curable está polimerizado y/o reticulado. Además, el curado de una composición polimerizable se refiere a someter dicha composición a condiciones de curado tales como, pero no limitado a curado térmico, lo que lleva a la reacción de los grupos funcionales reactivos de la composición, y que resulta en la polimerización y la formación de un polimerizado. Cuando una composición polimerizable se somete a condiciones de curado, después de la polimerización y después de que ocurra la reacción de la mayoría de los grupos terminales reactivos, la velocidad de reacción de los grupos terminales reactivos restantes que no han reaccionado se vuelve progresivamente más lenta. La composición polimerizable se puede someter a condiciones de curado hasta que se cura al menos parcialmente. El término "se cura al menos parcialmente" significa someter la composición polimerizable a las condiciones de curado, en las que se produce la reacción de al menos una parte de los grupos reactivos de la composición, para formar un polimerizado. La composición polimerizable también se puede someter a condiciones de curado de tal manera que se logre un curado sustancialmente completo y en el que el curado adicional no da lugar a ninguna mejora significativa adicional en las propiedades del polímero, tales como la dureza.

45 El término "reactivo" se refiere a un grupo funcional capaz de experimentar una reacción química consigo mismo y/u otros grupos funcionales de forma espontánea o tras la aplicación de calor o en presencia de un catalizador o por cualquier otro medio conocido por los expertos en la materia.

50 Por "polímero" se entiende un polímero que incluye homopolímeros y copolímeros, y oligómeros. Por "material compuesto" se entiende una combinación de dos o más materiales diferentes.

55 En el método de la presente invención, la acumulación de hielo sobre un sustrato se mitiga mediante la aplicación a la superficie del sustrato de una composición de formación de película curable. Los sustratos adecuados en el método de la presente invención incluyen sustratos metálicos rígidos, tales como metales ferrosos, aluminio, aleaciones de aluminio, cobre, y otros sustratos metálicos y de aleación. Los sustratos metálicos ferrosos usados en la práctica de la presente invención pueden incluir hierro, acero, y aleaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de materiales de acero útiles incluyen acero laminado en frío, acero galvanizado (recubierto de zinc), acero electrogalvanizado, acero inoxidable, acero decapado, aleación de zinc-hierro tal como Galvanneal, y combinaciones de los mismos. También se pueden usar combinaciones o materiales compuestos de metales ferrosos y no ferrosos. En ciertas formas de realización de la presente invención, el sustrato comprende un material compuesto tal como un plástico o material compuesto de fibra de vidrio. En una realización particular, el sustrato es un material compuesto de fibra de vidrio y/o de fibra de carbono en forma de una pala eólica. El método también es adecuado para mitigar la acumulación de hielo en los sustratos utilizados en turbinas y partes de aeronaves, tales como palas de la hélice y las alas.

65 Antes de depositar las composiciones de revestimiento sobre la superficie del sustrato, y aunque no es necesario, una práctica común es eliminar la materia extraña de la superficie por limpieza y desengrasado a fondo de la

superficie. Dicha limpieza normalmente se lleva a cabo después de la formación del sustrato (estampación, soldadura, etc.) en una forma de uso final. La superficie del sustrato se puede limpiar por medios físicos o químicos, como por ejemplo abrasión mecánica de la superficie o limpieza/desengrasado con agentes de limpieza ácidos o alcalinos disponibles en el mercado que son bien conocidos por los expertos en la técnica, tales como metasilicato de sodio e hidróxido de sodio. Un ejemplo no limitante de un agente de limpieza es CHEMKLEEN 163, un limpiador de base alcalina disponible en el mercado en PPG Industries, Inc.

Después de la etapa de limpieza, el sustrato se puede enjuagar con agua desionizada o una solución acuosa de agentes de enjuague con el fin de eliminar cualquier residuo. El sustrato se puede secar al aire, por ejemplo, mediante el uso de una cuchilla de aire, eliminando el agua mediante una breve exposición del sustrato a una temperatura elevada o pasando el sustrato entre rodillos escurridores.

El sustrato puede ser una superficie desnuda y limpia; puede ser aceitoso, estar tratado previamente con una o más composiciones de tratamiento previo, y/o pintado previamente con una o más composiciones de revestimiento, capas de imprimación, etc., aplicados por cualquier método, incluyendo, pero no limitado a, electrodeposición, pulverización, revestimiento por inmersión, revestimiento con rodillo, revestimiento de cortina, y similares.

En el método de la presente invención, se aplica una composición de formación de película curable a al menos una superficie del sustrato. Un sustrato puede tener una superficie continua, o dos o más superficies tales como dos superficies opuestas. Normalmente, la superficie que está recubierta es cualquiera que se espera que esté expuesta a condiciones que conducen a la acumulación de hielo.

En una realización, la composición de formación de película curable aplicada al sustrato en el método de la presente invención comprende:

- (a) un agente de curado que comprende múltiples grupos funcionales isocianato;
- (b) al menos un polímero formador de película que comprende múltiples grupos funcionales reactivos con los grupos isocianato en (a); y
- (c) un polisiloxano presente en la composición de formación de película curable en una cantidad del 0,5 al 35 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de resina en la composición de formación de película curable.

El agente de curado (a) utilizado en la composición de formación de película curable se puede seleccionar entre uno o más poliisocianatos tales como diisocianatos y triisocianatos, incluyendo biurets e isocianuratos. Los diisocianatos incluyen toluendiisocianato, 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato), isoforondiisocianato, una mezcla isomérica de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil hexametildiisocianato, 1,6-hexametildiisocianato, tetrametilxilendiisocianato y/o 4,4'-difenilmetilendiisocianato. Se pueden utilizar biurets de cualquier diisocianato adecuado, incluyendo 1,4-tetrametilendiisocianato y 1,6-hexametildiisocianato. Además, se pueden emplear biurets de diisocianatos cicloalifáticos tales como isoforondiisocianato y 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato). Ejemplos de diisocianatos de aralquilo adecuados a partir de los cuales se pueden preparar biurets son meta-xililendiisocianato y α,α',α' -tetrametilmeta-xililendiisocianato.

También se pueden usar isocianatos trifuncionales como agente de curado, por ejemplo, trímeros de isoforondiisocianato, nonantriisocianato, trifenilmetantriisocianato, 1,3,5-bencenitriisocianato, 2,4,6-toluentriisocianato, un aducto de trimetilol y tetrametilxilendiisocianato vendido bajo el nombre Cythane 3160 por CYTEC Industries, y Desmodur N 3300, que es el isocianurato de hexametildiisocianato, disponible en Bayer Corporation. Poliisocianatos utilizados específicamente son trímeros de diisocianatos tales como hexametildiisocianato e isoforondiisocianato.

El poliisocianato también puede ser uno de los descritos anteriormente, de cadena extendida con una o más poliaminas y/o polioles utilizando materiales adecuados y técnicas conocidas por los expertos en la técnica.

El agente de curado (a) está presente en las composiciones de formación de película en una cantidad que oscila del 10 al 90 por ciento en peso, tal como del 40 al 65 por ciento en peso, a menudo del 50 al 60 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de resina en la composición.

La composición de formación de película curable utilizada en el método de la presente invención comprende además al menos un polímero formador de película (b) que tiene múltiples grupos funcionales reactivos con los grupos isocianato en (a). Dichos grupos funcionales normalmente son grupos funcionales hidroxilo y/o amina.

El polímero formador de película puede comprender un polímero acrílico, polímero de poliéster, polímero de poliuretano, y/o polímero de poliéter hidroxilo funcionales. A menudo se utiliza un polímero acrílico y/o polímero de poliéster que tiene múltiples grupos funcionales hidroxilo.

Los polímeros acrílicos adecuados incluyen copolímeros de uno o más ésteres de alquilo de ácido acrílico o metacrílico, opcionalmente junto con uno o más de otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables. Ésteres de alquilo útiles del ácido acrílico o ácido metacrílico incluyen ésteres de alquilo alifáticos que contienen de 1

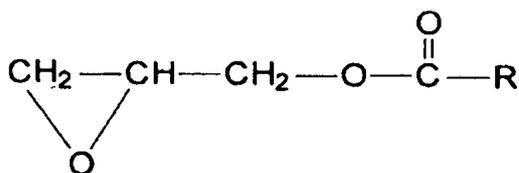
a 30, y preferentemente de 4 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Ejemplos no limitantes incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, y acrilato de 2-etilhexilo. Otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables adecuados incluyen compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y vinil tolueno; nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno y ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo.

El copolímero acrílico puede incluir grupos funcionales hidroxilo, que a menudo se incorporan en el polímero mediante la inclusión de uno o más monómeros hidroxilo funcionales en los reactivos utilizados para producir el copolímero. Los monómeros hidroxilo funcionales útiles incluyen acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo, que normalmente tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, aductos hidroxilo funcionales de caprolactona y acrilatos de hidroxialquilo y los metacrilatos correspondientes, así como los monómeros funcionales de beta-hidroxi éster que se describen a continuación.

Los monómeros funcionales de beta-hidroxi éster se pueden preparar a partir de monómeros epoxi funcionales y ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados que tienen de aproximadamente 13 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o a partir de monómeros funcionales ácidos y compuestos epoxi etilénicamente insaturados que contienen al menos 5 átomos de carbono que no son polimerizables con el monómero funcional etilénicamente insaturado.

Los monómeros epoxi funcionales etilénicamente insaturados útiles, utilizados para preparar los monómeros funcionales de beta-hidroxi éster incluyen, pero no se limitan a, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alil glicidil éter, metalil glicidil éter, aductos 1:1 (molar) de monoisocianatos etilénicamente insaturados con monoepóxidos hidroxilo funcionales tales como glicidol, y ésteres de glicidilo de ácidos policarboxílicos polimerizables tales como ácido maleico. Se prefieren el acrilato de glicidilo y el metacrilato de glicidilo. Ejemplos de ácidos carboxílicos incluyen, pero no se limitan a, ácidos monocarboxílicos saturados tales como ácido isoesteárico y ácidos carboxílicos insaturados aromáticos.

Los monómeros funcionales ácidos etilénicamente insaturados útiles utilizados para preparar los monómeros funcionales de beta-hidroxi éster incluyen ácidos monocarboxílicos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico; ácidos dicarboxílicos tales como ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico; y monoésteres de ácidos dicarboxílicos tales como maleato de monobutilo e itaconato de monobutilo. El monómero y compuesto epoxi funcional ácido etilénicamente insaturado normalmente se hacen reaccionar en una relación equivalente de 1:1. El compuesto epoxi no contiene insaturación etilénica que participe en la polimerización iniciada por radicales libres con el monómero funcional ácido insaturado. Los compuestos epoxi útiles incluyen óxido de 1,2-penteno, óxido de estireno o y ésteres o éteres de glicidilo, que contienen preferentemente de 8 a 30 átomos de carbono, tales como butil glicidil éter, octil glicidil éter, fenil glicidil éter y para-(terc-butil) fenil glicidil éter. Los ésteres de glicidilo preferidos incluyen los de la estructura:



en la que R es un radical hidrocarbonado que contiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 26 átomos de carbono. Preferentemente, R es un grupo hidrocarburo ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 10 átomos de carbono, tal como neopentanoato, neoheptanoato o neodecanoato. Los ésteres de glicidilo adecuados de ácido carboxílico incluyen VERSATIC ACID 911 y CARDURA E, cada uno de los cuales que está disponible en el mercado en Shell Chemical Co.

En ciertas formas de realización de la presente invención, el polímero utilizado en la composición de formación de película curable comprende un polímero acrílico fluorado. Ejemplos no limitantes de polímeros fluorados adecuados incluyen copolímeros alternantes de fluoroetileno-alquil vinil éter (tales como los descritos en la patente de Estados Unidos n.º 4.345.057) disponibles en Asahi Glass Company bajo el nombre LUMIFLON; ésteres poliméricos fluoroalifáticos disponibles en el mercado en 3M de St. Paul, Minnesota bajo el nombre FLUORAD; y resinas de (met) acrilato perfluorado hidroxilo funcionales.

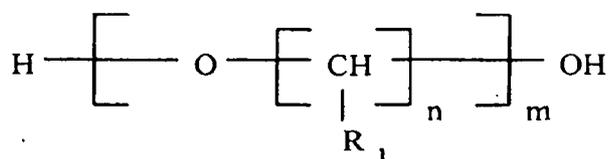
En la composición de formación de película curable se puede utilizar un polímero de poliéster. Dichos polímeros se pueden preparar de una manera conocida por condensación de alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos. Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, neopentilglicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y pentaeritritol. Los ácidos policarboxílicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico y ácido trimelítico. Además de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente, se pueden utilizar equivalentes funcionales de los ácidos tales

como anhídridos, cuando existan, o ésteres de alquilo inferior de los ácidos tales como ésteres de metilo.

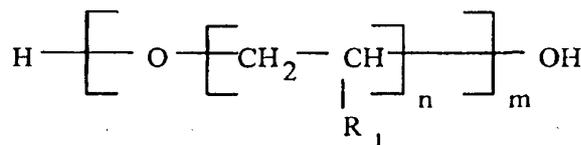
Los poliuretanos también se pueden utilizar en la composición de formación de película curable. Entre los poliuretanos que se pueden utilizar se encuentran polioles poliméricos que generalmente se preparan haciendo reaccionar los poliésteres o polioles acrílicos, tales como los mencionados anteriormente con un poliisocianato de tal manera que la relación equivalente de OH/NCO sea mayor que 1:1, de modo que haya grupos hidroxilo libres presentes en el producto. El poliisocianato orgánico que se utiliza para preparar el poliuretano puede ser un grupo alifático o un poliisocianato aromático o una mezcla de los dos. Se prefieren los diisocianatos, aunque se pueden usar poliisocianatos superiores en lugar de o en combinación con diisocianatos. Ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados son 4,4'-difenilmetandiisocianato y toluendiisocianato. Ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados son diisocianatos alifáticos de cadena lineal tales como 1,6-hexametilendiisocianato. Además, se pueden emplear diisocianatos cicloalifáticos. Los ejemplos incluyen isoforondiisocianato y 4,4-metilen-bis-(ciclohexil isocianato). Ejemplos de poliisocianatos superiores adecuados son 1,2,4-bencetriisocianato y polimetileno polifenil isocianato. Al igual que con los poliésteres, los poliuretanos se pueden preparar con grupos ácido carboxílico sin reaccionar, que tras su neutralización con bases tales como aminas permite la dispersión en medio acuoso.

Ejemplos de poliésteres son polioles de polialquilen éter, que incluyen los que tienen la siguiente fórmula estructural:

20 (i)



o (ii)



25 en las que el sustituyente R₁ es hidrógeno o alquilo inferior que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, incluyendo sustituyentes mixtos, y n normalmente se encuentra entre 2 y 6 y m es de 8 a 100 o superior. Están incluidos poli(oxitetrametilen) glicoles, poli(oxitetraetilen) glicoles, poli(oxi-1,2-propilen) glicoles, y poli(oxi-1,2-butilen) glicoles.

30 También son útiles los poliésteres formados a partir de la oxialquilación de diversos polioles, por ejemplo, dioles, tales como etilenglicol, 1,6-hexanodiol, Bisfenol A y similares, u otros polioles superiores tales como trimetilolpropano, pentaeritritol, y similares. Los polioles de funcionalidad superior que se pueden utilizar como se indica se pueden preparar, por ejemplo, por oxialquilación de compuestos tales como sacarosa o sorbitol. Un método de oxialquilación utilizado habitualmente es la reacción de un polirol con un óxido de alquilen, por ejemplo, óxido de propileno o de etileno, en presencia de un catalizador ácido o básico. Los poliésteres particulares incluyen los vendidos bajo los nombres Terathane y Teracol, disponible en E.I. Du Pont de Nemours and Company, Inc., y Polymeg, disponible en QO Chemicals, Inc., una subsidiaria de Great Lakes Chemical Corp.

40 También son adecuados polímeros de polioxipropileno aminas formadores de película funcionales de amina útiles disponibles en el mercado bajo la marca registrada JEFFAMINE®; polímeros acrílicos y polímeros de poliéster amina funcionales preparados como se conoce en la técnica.

45 El polímero formador de película (b) está presente en las composiciones de formación de película en una cantidad que oscila del 10 al 90 por ciento en peso, tal como del 35 al 60 por ciento en peso, a menudo del 40 al 50 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de resina en la composición.

50 En ciertas formas de realización de la presente invención, el agente de curado (a) que tiene grupos funcionales isocianato se utiliza en exceso con respecto al polímero formador de película en la composición de formación de película curable. Por ejemplo, la relación equivalente de grupos isocianato en el agente de curado a grupos funcionales en el polímero formador de película puede ser 1,1 a 2,0:1, a menudo de 1,1 a 1,7:1, o de 1,5 a 1,7:1,

55 La composición de formación de película curable usada en el método de la presente invención comprende además (c) un polisiloxano presente en la composición de formación de película curable en una cantidad suficiente para mitigar la acumulación de hielo sobre el sustrato cuando se somete a condiciones que conducen a la formación de hielo, que a menudo tienen pesos moleculares promedio en número de 200 a 14.000, tal como de 900 a 2000. Los polisiloxanos adecuados incluyen polisiloxanos poliméricos tales como polidimetilsiloxano (PDMS). El polisiloxano es no funcional; es decir, no es reactivo con los grupos funcionales de otros componentes en la composición de

formación de película curable, o el polisiloxano tiene al menos un grupo funcional que es reactivo con grupos funcionales de al menos otro componente en la composición de formación de película curable. Por ejemplo, el polisiloxano puede tener al menos un grupo funcional hidroxilo y/o amina, tal como PDMS con al menos dos grupos funcionales de amina, permitiendo que reaccione con el agente de curado que tiene grupos funcionales isocianato.

5 Ejemplos de polisiloxanos disponibles en el mercado incluyen WACKER FLUID NH 15D, 40D y 130D, de Wacker Chemie AG. Las cantidades típicas de polisiloxano en la composición de formación de película curable oscilan del 0,5 al 35 por ciento en peso, tal como del 1 al 35 por ciento en peso, a menudo del 10 al 30 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de la resina de la composición de formación de película curable.

10 Las composiciones de formación de película de la presente invención pueden comprender además una carga. Los ejemplos de cargas que pueden estar presentes incluyen minerales finamente divididos tales como sulfato de bario, sílice, incluyendo sílice de pirólisis y sílice coloidal, alúmina, alúmina coloidal, dióxido de titanio, zirconia, zirconia coloidal, arcilla, mica, dolomita, talco, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, sulfato de calcio, silicato de calcio, y/o metasilicato de calcio. Se cree que los materiales de carga, en combinación con las resinas en la
15 composición, permiten propiedades reológicas útiles, tales como alta viscosidad a bajo cizallamiento. La combinación de cargas y resinas en la composición de revestimiento también permite el relleno y/o la cobertura de defectos de la superficie sobre un sustrato, haciendo que la superficie del sustrato sea más lisa de lo que sería posible con otras composiciones de revestimiento. La capacidad de la primera capa de revestimiento para alisar defectos de la superficie sobre el sustrato disminuye sustancialmente o incluso elimina la necesidad de preparar la
20 superficie sustrato, tal como por lijado o el uso de masilla corporal, que puede llevar mucho tiempo, requerir mucha mano de obra, y etapas de fabricación costosas. Esta ventaja es particularmente útil en el revestimiento de grandes partes de sustrato o sustratos con una rugosidad superficial significativa, tales como sustratos de fibra de vidrio utilizados en la fabricación de palas de turbinas eólicas. En ciertas formas de realización de la presente invención, se corrigen al menos el 80 por ciento de los defectos de la superficie de un sustrato en un grado aceptable (es decir,
25 que no requiere la preparación adicional de la superficie) tras la aplicación de la primera capa de revestimiento.

La composición de formación de película adicionalmente puede incluir varios ingredientes y/o aditivos opcionales que dependen en cierta medida de la aplicación particular de la composición curable, tales como otros catalizadores de curado, pigmentos u otros colorantes como se describe más adelante, refuerzos, tixótropos, aceleradores,
30 tensioactivos, plastificantes, extensores, estabilizadores, inhibidores de la corrosión, diluyentes, estabilizadores frente a la luz de amina impedidas, absorbentes de luz UV y antioxidantes.

Las composiciones curables usadas en la presente invención se pueden preparar como una composición en dos envases, normalmente curable a temperatura ambiente. Las composiciones curables en dos envases normalmente
35 se preparan mediante la combinación de los ingredientes inmediatamente antes de su uso.

Las composiciones se pueden aplicar al sustrato mediante uno o más de una serie de métodos que incluyen pulverización, empapado/inmersión, cepillado, o revestimiento por flujo, pero más a menudo se aplican mediante
40 pulverización. Se pueden utilizar técnicas de pulverización y el equipo usuales para la pulverización con aire y pulverización electrostática, y métodos manuales o automáticos. La capa de revestimiento normalmente tiene un espesor de película seca de 2-25 milésimas de pulgada (50,8-635 micrómetros), a menudo de 5-25 milésimas de pulgada (127-635 micrómetros).

Las composiciones de formación de película se pueden aplicar directamente a la superficie del sustrato o sobre una
45 capa de imprimación u otro revestimiento, tal como un electrorrevestimiento o capa de acabado, sobre el sustrato. Las capas de imprimación adecuadas incluyen HSP-7401, disponible en el mercado en PPG Industries, Inc. Como alternativa, puede no utilizarse una capa de imprimación y las composiciones de formación de película se pueden aplicar directamente a una capa de acabado u otro revestimiento.

50 Después de formar una película del revestimiento sobre el sustrato, la composición se puede curar dejando que repose a temperatura ambiente, o una combinación de curado a temperatura ambiente y cocción, o por cocción sola. La composición se puede curar a temperatura ambiente normalmente en un período que oscila de aproximadamente 24 horas a aproximadamente 36 horas. Si se utilizan temperatura ambiente y cocción, en combinación, la
55 composición normalmente se deja en reposo durante un periodo de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 24 horas, seguido de cocción a una temperatura de hasta aproximadamente 140 °F (60 °C), durante un período de tiempo que oscila de aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 1 hora. Después de la aplicación de la composición de formación de película curable al sustrato y después del curado, el sustrato revestido demuestra una fuerza de carga promedio máxima de 450 N, a menudo de 300 N, más a menudo de 200 N o 100 N, cuando se
60 somete al ensayo de adhesión de hielo que se describe a continuación.

Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar diversas formas de realización de la invención, y no se deben interpretar en modo alguno como limitantes de la invención.

Ejemplos

Para evaluar la eficacia de los cambios en la formulación sobre la adhesión de hielo se desarrolló un ensayo de adhesión de hielo. El método de ensayo utilizado se describe en documento número ERDC/CRREL TR-06-11 del Centro Investigación y Desarrollo de Ingeniería del Cuerpo de Ingenieros del Ejército de EE.UU., que se incorpora en el presente documento por referencia. El diseño del dispositivo tal como se describe en ese documento se modificó para interactuar con equipos de ensayos existente y para recibir los paneles de ensayo de aproximadamente 0,032" (80 nm) de espesor. En general, el procedimiento fue como sigue: Un panel de ensayo de 4" (10 cm) de ancho se recubrió en ambos lados con el revestimiento(s) deseado(s). Después de un tiempo de curado adecuado, se cortaron cinco tiras de 1 × 4" del panel de ensayo. Las tiras de ensayo se fijaron con cinta en su lugar en el centro del dispositivo de ensayo de tal manera que el dispositivo se podía llenar con agua hasta una pulgada (2,54 cm) de profundidad. Se utiliza agua refrigerada para rellenar el dispositivo de ensayo para que ambos lados del panel revestido estén en contacto con una pulgada (2,54 cm) de agua. Todo el dispositivo de ensayo se puso en un congelador a -20 °C durante toda la noche. A continuación, el dispositivo de ensayo se transfirió a un medidor de tracción (por ejemplo, INSTRON 5567) equipado con una cámara ambiental también ajustada a -20 °C. El dispositivo de ensayo se montó de tal forma que el extremo fijo del medidor de tracción esté conectado al dispositivo de ensayo y la mandíbula móvil esté conectada al panel de ensayo. Esta configuración de ensayo crea un movimiento relativo entre la tira de ensayo y el hielo que se forma a partir del agua. La cinta que contenía la tira de ensayo y el agua en su lugar se retiró y, a continuación, usando una velocidad de extensión constante, se registró la fuerza máxima necesaria para retirar el panel del hielo. Por lo general, se analizaron cinco ejemplares de cada variación de revestimiento y se informó de una carga máxima media.

Ejemplo 1

El Ejemplo 1 demuestra la preparación de composiciones de formación de película curable de acuerdo con la presente invención. Se incorporaron varios materiales de poli (dimetilsiloxano) (PDMS) en un revestimiento de poliuretano, AUE-57035 (disponible en el mercado en PPG Industries, Inc.). Los materiales de PDMS probados se incorporaron al AUE-57035 añadiendo el PDMS al AUE-57035 y agitando. A continuación, se añadió disolvente xileno adicional y la mezcla se agitó de nuevo. Por último, se añadió AUE-3550 (endurecedor de isocianato, disponible en el mercado en PPG Industries, Inc.) y la mezcla se agitó de nuevo. La Tabla 1 muestra las formulaciones analizadas. La Formulación 1 es el control comparativo, sin PDMS incluido.

TABLA 1. Formulaciones de AUE-57035 con PDMS

| Descripción | Formulación | | | | | |
|---|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 (g) | 2 (g) | 3 (g) | 4 (g) | 5 (g) | 6 (g) |
| AUE-57035 | 156,34 | 138,49 | 113,16 | 138,49 | 113,16 | 138,49 |
| WACKER FLUID NH 130 D ¹ | - | 13,86 | 33,99 | - | - | - |
| RHODORSIL® 48 V 3500 ² | - | - | - | 13,86 | 33,99 | - |
| TEGOMER® H SI 2311 ³ | - | - | - | - | - | 13,86 |
| AUE-3550 | 32,35 | 28,65 | 23,42 | 28,65 | 23,42 | 28,65 |
| Xileno | - | 18,99 | 29,44 | 18,99 | 29,44 | 18,99 |
| Acetato de n-butilo | 11,31 | - | - | - | - | - |
| Total | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| ¹ Disponible en Wacker Silicones | | | | | | |
| ² Disponible en Bluestar Silicones | | | | | | |
| ³ Disponible en Evonik | | | | | | |

El revestimiento se aplicó a un panel de ensayo de panel de acero laminado en frío recubierto con ED6060CZ obtenido de ACT Test Panels LLC después de raspar la superficie con un 3M Scotch-Brite. El revestimiento se aplicó utilizando una pistola de pulverización HVLP a 30 psi (207 kPa). El revestimiento se aplicó en dos capas con evaporación a temperatura ambiente durante cinco a diez minutos entre las capas. El revestimiento se dejó secar y curar durante siete días en condiciones ambientales antes del ensayo. S continuación se llevó a cabo el ensayo de adhesión de hielo, por el procedimiento descrito anteriormente. La Tabla 2 resume los resultados de los ensayos de adhesión de hielo. El % en peso de PDMS se calcula multiplicando el porcentaje deseado por la masa de AUE-57035.

TABLA 2. Resultados del ensayo de adhesión de hielo

| Formulación | % en peso de PDMS | Carga promedio máxima (N) |
|-------------|------------------------|---------------------------|
| 1 | Nada | 529 |
| 2 | 10 % de FLUID NH 130 D | 348 |

| Formulación | % en peso de PDMS | Carga promedio máxima (N) |
|-------------|------------------------------|---------------------------|
| 3 | 30 % de FLUID NH 130 D | 252 |
| 4 | 10 % de RHODORSIL® 48 V 3500 | 412 |
| 5 | 30 % de RHODORSIL® 48 V 3500 | 386 |
| 6 | 10 % de TEGOMER® H SI 2311 | 357 |

La incorporación de los diversos materiales de PMDS reduce la carga promedio máxima observada en aproximadamente 100-300 N o aproximadamente el 20-60 % en comparación con la formulación 1, la formulación de control.

5

Aunque anteriormente se han descrito formas de realización particulares de esta invención para fines de ilustración, será evidente para los expertos en la técnica que se pueden introducir numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse del alcance de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para mitigar la acumulación de hielo sobre un sustrato, que comprende aplicar al sustrato una composición de formación de película curable; que comprende:
- 5 (a) un agente de curado que comprende grupos funcionales isocianato;
 (b) al menos un polímero formador de película que comprende grupos funcionales reactivos con los grupos isocianato en (a); y
 (c) al menos un polisiloxano,
- 10 en donde el polisiloxano está presente en la composición de formación de película curable en una cantidad del 0,5 al 35 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de resina en la composición de formación de película curable, en donde
- 15 (I) el polímero de (b) comprende un polímero de poliéster o
 (II) el polisiloxano comprende polidimetilsiloxano y comprende al menos dos grupos funcionales hidroxilo y/o amina.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el agente de curado (a) comprende un trímero de hexametilendiisocianato.
- 20 3. El método de la reivindicación 1, en el que el polímero de (b) comprende grupos funcionales hidroxilo y/o amina.
4. El método de la reivindicación 1 (I) en el que el polisiloxano (c) comprende al menos un grupo funcional que es reactivo con grupos funcionales sobre al menos otro componente en la composición de formación de película curable.
- 25 5. El método de la reivindicación 4, en el que el polisiloxano comprende al menos un grupo funcional.
- 30 6. El método de la reivindicación 5, en el que el polisiloxano comprende polidimetilsiloxano y comprende al menos dos grupos funcionales hidroxilo y/o amina.
7. El método de la reivindicación 1 (I) en el que el polisiloxano (c) no es reactivo con los grupos funcionales sobre otros componentes en la composición de formación de película curable.
- 35 8. El método de la reivindicación 1, en el que el polisiloxano (c) comprende al menos un polisiloxano que comprende al menos un grupo funcional que es reactivo con grupos funcionales sobre al menos otro componente en la composición de formación de película curable y al menos un polisiloxano que es no reactivo con grupos funcionales sobre otros componentes en la composición de formación de película curable.
- 40 9. El método de la reivindicación 1, en el que el polisiloxano tiene un peso molecular promedio en número de 200 a 14.000.
- 45 10. El método de la reivindicación 1, en el que el polisiloxano está presente en la composición de formación de película curable en una cantidad del 10 al 30 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de resina en la composición de formación de película curable.
11. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de formación de película curable se cura a temperatura ambiente.
- 50 12. El método de la reivindicación 1, en el que el sustrato comprende metal, plástico y/o un material compuesto de fibra de vidrio y/o fibra de carbono.
13. El método de la reivindicación 12, en el que el sustrato comprende una pala eólica.
- 55 14. El método de la reivindicación 1, en el que se aplica una composición de formación de película de imprimación y/o de capa superior al sustrato antes de la aplicación de la composición de formación de película curable.