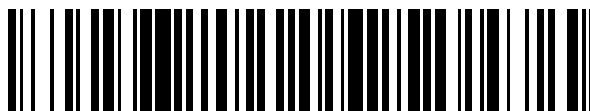


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 254**

51 Int. Cl.:

C09D 5/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2014** **PCT/EP2014/064893**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015** **WO15007629**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2014** **E 14739402 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017** **EP 3022264**

54 Título: **Composición de revestimiento intumesciente**

30 Prioridad:

16.07.2013 EP 13176656

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

12.09.2017

73 Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)

Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

BUTLER, RACHEL;
KITTLE, KEVIN JEFFREY y
HOPE, THOMAS WILLIAM

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 632 254 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 intumescente

La presente invención se refiere a una composición intumescente líquida, sustratos revestidos con dicha composición y un método que protege las estructuras contra el fuego. El carbón formado a partir de un revestimiento de la presente invención tiene excelentes propiedades de resistencia y aislamiento térmico. Por consiguiente, la composición de revestimiento intumescente tiene utilidad en la protección de estructuras, tales como instalaciones en alta mar, contra un incendio de hidrocarburos turbulentos

El uso de la estructura de acero como un método de construcción de edificios es habitual. Gran parte de la producción mundial de acero se destina a la construcción de edificios. Los edificios enmarcados en acero ofrecen muchas ventajas sobre los métodos tradicionales de construcción pero sufren una gran desventaja, a saber, que en caso de incendio la temperatura del acero desprotegido aumenta rápidamente hasta un punto en que el acero "se ablanda", pierde su rigidez, y esto compromete la integridad de la estructura. Con el tiempo, el edificio se derrumbará, pero mucho antes de que esto ocurra, la flexión de la estructura causará que los paneles, revestimientos, etc., que puedan estar conectados a la estructura de acero se suelten y planteen un peligro significativo para las personas que tratan de evacuar el edificio y para los bomberos que tratan de contener el fuego.

La forma más sencilla de tratar de superar la desventaja mencionada anteriormente de una estructura de acero es aislar el acero de alguna manera. El grado de aislamiento afecta al tiempo que se tarda en llegar al punto en que la estructura se vuelve inestable, y se obtienen diversas calificaciones usando ensayos oficiales.

Los revestimientos intumescentes se utilizan en muchas estructuras para retrasar los efectos de calentamiento de un incendio. El revestimiento reduce la velocidad de aumento de la temperatura del sustrato al que está aplicado el revestimiento. El revestimiento aumenta por tanto el tiempo antes de que la estructura falle debido al calor del fuego. El tiempo extra hace más probable que los bomberos sean capaces de extinguir el fuego o al menos aplicar agua de enfriamiento antes de que la estructura falle.

Intumescer significa hincharse y carbonizarse. Cuando es expuesto al calor/fuego, un revestimiento intumescente forma una barrera de espuma sólida, espesa, porosa y altamente aislante (no inflamable) sobre la superficie que recubre.

El principal beneficio de estos materiales intumescentes sobre las diversas otras opciones disponibles es que en condiciones normales no ocupan virtualmente espacio (los espesores de revestimiento típicos están en la región de 5 mm) y añaden un peso adicional insignificante a la estructura. Los revestimientos intumescentes están disponibles en el mercado desde hace muchos años. La mayoría de los revestimientos intumescentes requieren una capa de imprimador, una o más capas de material intumescente para acumular el espesor requerido de material, y una capa de acabado para mejorar la resistencia a la intemperie. Existe la necesidad de revestimientos intumescentes que produzcan revestimientos más duros, en menos capas, y que sean dañados con menos facilidad.

Los revestimientos intumescentes convencionales que comprenden un aglutinante polimérico también comprenden típicamente los siguientes componentes que permiten que el revestimiento se intumezca al ser expuesto al calor/fuego: una fuente de ácido, un agente de carbonización y un agente de soplado.

Cuando el revestimiento intumescente convencional es expuesto al fuego o a calor excesivo, la fuente de ácido se descompone para proporcionar un ácido. El agente de carbonización o formador de carbón (también conocido como carbonífico) reacciona con el ácido para formar un carbón carbonoso. Los ejemplos de agentes formadores de carbón incluyen, por ejemplo, alcoholes polihidroxilados tales como pentaeritritol o dipentaeritritol o mezclas de los mismos. El carbón carbonoso se obtiene por descomposición del alcohol polihidroxilado. El agente de soplado produce un gas no inflamable (normalmente amoníaco) cuando se somete a calor o llama. Los agentes de soplado utilizados más habitualmente son melamina y derivados de melamina. El THEIC, que es isocianurato de tris-(2-hidroxietilo), es también un agente de soplado conocido. El gas que se desprende del agente de soplado sirve para hacer que el carbón carbonoso se expanda para formar una espuma.

Los revestimientos intumescentes deben distinguirse de los revestimientos ignífugos. El propósito de un revestimiento ignífugo o retardante de llama es reducir la inflamabilidad y retrasar la combustión del sustrato que reviste. No es necesario o esencial que un ignífugo puro se intumezca. Por consiguiente, los revestimientos ignífugos tienen a menudo una composición muy diferente a los revestimientos intumescentes tradicionales. Por ejemplo, los revestimientos ignífugos a veces contienen grandes cantidades de materiales (ciertas cargas y pigmentos) que son para evitar el paso de las llamas, pero estos materiales también inhiben que el revestimiento se intumezca.

Los revestimientos intumescentes pueden clasificarse según el tipo de incendio contra el que están diseñados para proporcionar protección. Por ejemplo, algunos revestimientos intumescentes están diseñados para proporcionar protección contra incendios celulósicos, otros están diseñados para proporcionar protección contra incendios de hidrocarburos.

Por protección contra el incendio celulósico, los autores de la invención se refieren a revestimientos que están formulados para proteger elementos de la estructura de una exposición al incendio celulósico. Un incendio celulósico es el que se caracteriza por una fuente combustible tal como madera, papel, tejidos, etc. Estos combustibles son típicos de proyectos comerciales e infraestructuras modernos en el entorno construido, habitualmente para aplicaciones arquitectónicas en el entorno construido que incluyen estructuras de acero estructural expuestas interior y exteriormente. La curva del ensayo de fuego estándar celulósico alcanza 500°C en aproximadamente 5 minutos y sube a más de 1100°C [2012°F] con el tiempo.

Por protección contra incendios de hidrocarburos los autores de la invención se refieren a revestimientos que han sido formulados específicamente para proteger elementos estructurales de acero de la exposición a incendios de hidrocarburos. Los incendios de hidrocarburos, o incendios de charco, son incendios que arden sobre un charco de combustible de hidrocarburos vaporizantes. Se ha encontrado que los incendios de hidrocarburos son extremadamente turbulentos y tienen un aumento de calor muy rápido hasta aproximadamente 1000°C en 5 minutos, con un aumento hasta 1100°C poco después. Un incendio de charco puede comprometer la integridad estructural del acero típico utilizado en instalaciones de petróleo y gas en cuestión de minutos. Los incendios de chorro son un grupo particular de fuegos alimentados con hidrocarburos que resultan de la combustión del combustible que se libera continuamente bajo alta presión (200 kPa (2 bar) o más). Los incendios de chorro representan un riesgo significativo para instalaciones en alta mar, debido a los altos flujos de calor y las fuerzas erosivas que producen.

Los revestimientos intumescentes que protegen contra el incendio de hidrocarburos deben ser más fuertes, más resistentes, tener mejor resistencia a la intemperie que los revestimientos intumescentes que protegen contra los incendios celulósicos. Además, los revestimientos intumescentes que protegen contra el incendio de hidrocarburos deben ser capaces de formar un carbón muy fuerte con buena integridad estructural y adherencia al sustrato para que no se separe o desprenda del sustrato cuando es expuesto a los altos flujos de calor y extremas fuerzas erosivas de un incendio de hidrocarburos.

En algunos casos, si un revestimiento intumescente produce una espuma de carbón con una resistencia inadecuada (frente a las fuerzas turbulentas de un incendio de hidrocarburos), se podrían añadir diversos aditivos tales como cargas, fibras, sílice, materiales de refuerzo de vidrio a la composición de revestimiento intumescente con el objeto de aumentar la resistencia del carbón. Sin embargo, el uso de una cantidad demasiado alta de aditivos en composiciones de revestimiento intumescentes convencionales reduce la cantidad en que se hincha el revestimiento cuando es expuesto a calor/fuego excesivo, dando como resultado un compromiso en su protección térmica.

En otros casos, si un revestimiento intumescente produce una espuma de carbón con un aislamiento térmico inadecuado, se añade otro agente de soplado, por ejemplo un agente de soplado con funcionalidad amina tal como urea, dicianidamida, melamina y derivados de melamina. El propósito de añadir un agente de soplado extra es aumentar la cantidad de gas que se produce durante el proceso intumescente para que se forme una espuma más expandida, de menor densidad y más aislante. Habitualmente, sin embargo, una espuma altamente expandida tiene poca resistencia y adherencia.

Para resumir lo anterior, (i) los revestimientos intumescentes que producen carbones fuertes y compactos que son suficientemente robustos para resistir las extremas fuerzas erosivas de un incendio de hidrocarburos, a menudo tienen una escasa capacidad de aislar térmicamente el sustrato que recubren, y (ii) revestimientos intumescentes que producen carbones altamente expandidos con buena protección térmica, los carbones no son lo suficientemente fuertes como para resistir las extremas fuerzas erosivas de un incendio de hidrocarburos.

Una solución conocida para proporcionar un sistema de revestimiento que proporciona resistencia, adherencia y buen aislamiento térmico es proporcionar un sistema de revestimiento que comprende dos capas de revestimiento como se describe en la solicitud de patente internacional WO96/03854. El sistema de revestimiento de la solicitud de patente internacional WO96/03854 comprende una primera capa de revestimiento que forma una espuma de carbón carbonífera rígida que tiene una tenacidad y una densidad, y la segunda capa de revestimiento forma una espuma de carbón carbonífera aislante que tiene una densidad aproximadamente la mitad de la densidad de la espuma de carbón de la primera capa de revestimiento. La primera capa es para proteger el sustrato de la rotura y exposición directa a las condiciones del incendio (es decir, resistencia) y la segunda capa es para proporcionar aislamiento. La solicitud de patente internacional WO96/03854, sin embargo, no enseña cómo proporcionar tanto resistencia como aislamiento utilizando una única composición de revestimiento.

Existe una necesidad de una composición de revestimiento intumescente (es decir, una) que dé como resultado un revestimiento que cuando es expuesta al calor produce un carbón que tiene tanto una excelente resistencia como una excelente protección térmica, hasta el punto que es adecuado para el uso en incendios de hidrocarburos turbulentos.

Existe una necesidad de una composición de revestimiento intumescente que dé como resultado un revestimiento que, cuando es expuesto al calor, produce un carbón que tiene tanto una excelente resistencia como una excelente protección térmica, hasta el punto que es adecuado para el uso en incendios de hidrocarburos turbulentos.

En el presente documento se proporciona una composición de revestimiento intumescente que, cuando se cura y luego es expuesta al calor, se intumece para formar una barrera no inflamable que es tanto resistente como tiene un buen rendimiento frente a los incendios (propiedades de aislamiento térmico) hasta el punto en que es adecuada para proteger contra incendios de hidrocarburos.

- 5 La composición de revestimiento de la presente invención proporciona una película duradera, resistente al desgaste y resistente a la intemperie (agua/corrosión) con buena adherencia.

Cuando es expuesto al calor, un revestimiento formado a partir de la composición de la invención produce un revestimiento que tiene suficiente resistencia hasta el punto en que no se requieren tampoco materiales de refuerzo, tales como una malla.

- 10 Una ventaja adicional es que la composición de revestimiento es fácil de aplicar y cuando se cura tiene buena adherencia al sustrato hasta el punto en que es capaz de ser usada sin una malla de refuerzo. Dado que el revestimiento puede aplicarse y utilizarse sin malla, la composición de revestimiento puede aplicarse más rápidamente.

- 15 La composición de revestimiento líquida de la presente invención puede aplicarse ventajosamente por métodos convencionales tales como cepillado, vertido, pulverización sin aire o por alisado.

Cuando el revestimiento intumescente de la presente invención es expuesto al calor, se producen gases a partir de una reacción entre la fuente de ácido fosfórico o ácido sulfónico, la fuente de ácido bórico y el (los) polímero(s) orgánico(s) curado(s).

- 20 Estos gases actúan como un agente de soplado para espumar el carbón carbonoso. Sorprendentemente, los inventores han encontrado que, cuando se añaden a la composición de revestimiento de la presente invención los agentes de soplado más usados habitualmente, incluyendo melamina, derivados de melamina y derivados de isocianurato, hay una reducción o no mejora en la protección térmica proporcionada por el carbón, y hay un efecto perjudicial sobre la resistencia del carbón y la adherencia del carbón al sustrato. La reducción en la resistencia del carbón y de la adherencia del carbón da como resultado la separación del carbón del sustrato y un agrietamiento
- 25 que reduce adicionalmente la protección térmica proporcionada por el carbón. Los inventores encontraron, por lo tanto, que es necesario que la composición comprenda tan poco de estos tipos de componentes como sea posible, y preferiblemente ninguno de estos componentes.

- 30 Se podría esperar que la adición de aditivos tales como cargas, fibras, materiales de refuerzo de vidrio a una composición de revestimiento mejorara la resistencia del carbón, pero al mismo tiempo se esperaría reducir la cantidad en que intumesciera el revestimiento y comprometiera la protección térmica del carbón. Sorprendentemente, cuando se añaden fibras de vidrio a la composición de revestimiento de la invención, este compromiso no se ve; en contraste, el carbón tiene tanto excelente protección térmica como resistencia.

- 35 Las excelentes propiedades de la composición de revestimiento de la presente invención se deben a una combinación y cantidades específicas de componentes definidas en la presente memoria. La composición de revestimiento intumescente líquido de la presente invención comprende los siguientes componentes:

- (a) 25,0-75,0% en volumen de uno o más polímero(s) orgánico(s) termoendurecible(s) y uno o más agente(s) de curado para el (los) polímero(s) orgánico(s) termoendurecible(s),
- (b) 1,0-70,0% en volumen de una fuente de ácido fosfórico o sulfónico,
- (c) 6,0-60,0% en volumen de una fuente de ácido bórico,
- 40 (d) 0-2,0% en volumen de melamina o derivados de melamina,
- (e) 0-1,0% en volumen de uno o más derivados de isocianurato,

en donde el % en volumen se calcula sobre el volumen total de los componentes no volátiles en la composición de revestimiento.

- 45 A menos que se indique lo contrario en la presente memoria, todos los valores de % en volumen (%vol) indicados en la presente memoria se calculan sobre el volumen total de los componentes no volátiles en la composición de revestimiento a temperatura ambiente (25°C). El volumen de cada componente se puede calcular con conocimiento de la masa y densidad específica del componente.

- 50 Los componentes no volátiles en la composición de revestimiento son los componentes que están presentes en el revestimiento después de que la composición de revestimiento se ha curado. Para el propósito de esta invención, como regla general, los componentes no volátiles tienen un punto de ebullición de más de 150°C a una presión de 101,32 kPa (1 atmósfera). Un disolvente en la composición de revestimiento, que no está presente en la película de revestimiento, no es un componente no volátil.

Por exposición al calor, los autores de la invención se refieren preferiblemente a una exposición a temperaturas de alrededor de 150°C y superiores (por ej. 250°C), típicamente en un incendio.

Preferiblemente, los polímeros orgánicos termoendurecibles no comprenden un polisiloxano.

5 Por ejemplo, la composición de revestimiento intumescente puede comprender 35,0-65,0% en volumen de (a), preferiblemente 50,0-65,0% en volumen de (a).

Por ejemplo, la composición de revestimiento intumescente puede comprender 1,0-50,0% en volumen de (b), preferiblemente 5,0-25,0% en volumen de (b).

Por ejemplo, la composición de revestimiento intumescente puede comprender 6,0-50,0% en volumen de (c), preferiblemente 10,0-50,0% en volumen, más preferiblemente 10,0-25,0% en volumen de (c).

10 En particular, la composición de revestimiento intumescente puede comprender un total de 0-2,0% en volumen de dicha melamina o derivados de melamina (d) y otros agentes de soplado con funcionalidad amina seleccionados entre dicianidamida, urea y derivados de los mismos (f).

15 El polímero orgánico termoendurecible de (a) puede comprender al menos uno de los siguientes grupos funcionales: epoxi, amina, éster, vinilo, éster vinílico, amida, uretano, mercaptano, ácido carboxílico, acrililo, metacrililo, isocianato, alcoxisililo, anhídrido, hidroxilo, alcoxi y politol.

Un ejemplo de un polímero orgánico termoendurecible de (a) es una resina epoxi. Un ejemplo del agente de curado de (a) se selecciona de un agente de curado con funcionalidad amina, tiol, ácido carboxílico, anhídrido y/o alcohol. Preferiblemente, el polímero termoendurecible orgánico de (a) es una resina epoxi y el agente de curado de (a) se selecciona entre un agente de curado con funcionalidad amina, tiol, ácido carboxílico, anhídrido y/o alcohol.

20 El componente (c) se puede seleccionar preferiblemente de uno o más de los siguientes: ácido bórico; sales de borato tales como pentaborato de amonio, borato de cinc, borato de sodio, borato de litio, borato de aluminio, borato de magnesio y borosilicatos. Lo más preferiblemente, (c) es pentaborato de amonio o ácido bórico.

25 Se sabe que el ácido bórico tiene una función de soplado. Por ejemplo, la patente de EE.UU.3.934.066 y la solicitud de patente internacional WO 2010/054984 mencionan ambos que puede usarse ácido bórico como agente de soplado. Se mencionan también muchos otros agentes de soplado, incluyendo melamina y urea, y se ilustran en la patente de EE.UU.3.934.066 y la solicitud de patente internacional WO 2010/054984. Sin embargo, ambas descripciones no sugieren una composición de revestimiento intumescente formulada con al menos un 6,0% en volumen de ácido bórico en combinación con los otros componentes reivindicados, y una cantidad muy baja de otros agentes de soplado específicos que incluyen melamina, y que el revestimiento de esta composición de revestimiento tendría una resistencia excelente y proporcionaría una protección térmica excelente hasta el punto en que es adecuada para la protección contra incendios de hidrocarburos, incluso sin una malla.

30 Opcionalmente, la composición de revestimiento intumescente puede comprender un total de 0-2,0% en volumen de dicha melamina o derivados de melamina (d), dichos otros agentes de soplado con funcionalidad amina seleccionados entre dicianidamida, urea y derivados de los mismos (f) y otros agentes de soplado (g) en donde dichos otros agentes de soplado (g) se seleccionan de grafito expandible, ácido sulfámico y sales de tungstato (tales como tungstato de sodio), y derivados de los mismos.

Opcionalmente, la composición de revestimiento intumescente puede comprender fibras de vidrio.

35 La composición de revestimiento también puede comprender opcionalmente una o más fuente(s) de iones metálicos y/o metaloides. Por ejemplo, la una o más fuente(s) de iones metálicos y/o metaloides pueden estar presentes en una cantidad de 5-60% en volumen. Los ejemplos de las una o más fuente(s) de iones metálicos o metaloides (c) que pueden seleccionarse son uno o más de los siguientes: óxidos metálicos, óxidos metaloides, hidróxidos metálicos, hidróxidos metaloides, carbonatos metálicos, carbonatos metaloides, bicarbonatos metálicos, fosfatos metálicos, cloruros metálicos, sulfatos metálicos, nitratos metálicos, silicatos metálicos y boratos metálicos, y complejos de los mismos.

40 El metal en la fuente de iones metálicos o metaloides puede seleccionarse de Al, Si, Ti, Al, B, Zn, Cu, Mg, Na o Ca. La una o más fuente(s) de ion(es) metálico(s) o metaloide(s) puede(n) ser uno o más de TiO₂, ZnO, ZnPO₄, Al(OH)₃, Al₂O₃, AlPO₄, caolín, MgO, MgPO₄ o ZrO₂.

45 En un caso específico, por tanto, (a) puede comprender un aglutinante de epoxi y un agente de curado con funcionalidad amina, (b) puede ser una fuente de ácido fosfórico, y (c) puede ser uno o más de los siguientes: TiO₂, ZnO, ZnPO₄, Al(OH)₃, Al₂O₃, AlPO₄, caolín, MgO, MgPO₄ o ZrO₂.

También está dentro del alcance de la presente invención un sustrato revestido con las composiciones de revestimiento descritas en la presente memoria. Los ejemplos de sustratos incluyen sustratos metálicos, por ejemplo, sustratos de acero y aluminio, y materiales compuestos, por ejemplo plástico reforzado con vidrio (GRP). Dado que una ventaja de esta composición de revestimiento es que los revestimientos producidos a partir de la

misma tienen una resistencia notable hasta el punto en que no se agrietan o deslaminan del sustrato cuando no se utiliza malla de refuerzo incluso en el caso de un incendio de hidrocarburo turbulento, otra realización de la presente invención es un sustrato revestido con las composiciones de revestimiento descritas en la presente memoria en donde el sustrato revestido no comprende una malla de refuerzo .

- 5 También dentro del alcance de la presente invención hay un método para proteger estructuras (tales como instalaciones en alta mar, instalaciones de petróleo y gas, instalaciones en la costa tales como refinerías e instalaciones químicas y edificios de infraestructura de alto valor (HVI) contra los incendios, mediante:

- revestir la estructura con una composición de revestimiento intumescente definida en la presente memoria (por ejemplo, mediante cepillado, vertido, pulverización o trituración), opcionalmente sin una malla, y

- 10 - dejar que la composición de revestimiento se cure, preferiblemente a temperatura ambiente (p.ej., -5 a 50°C).

La composición de revestimiento aplicada en el método es un líquido.

Polímero(s) orgánico(s) termoendurecible(s) y agente(s) de curado (a)

- 15 La composición de revestimiento de la presente invención comprende uno o más polímero(s) orgánico(s) termoendurecible(s) y agente(s) de curado para el (los) polímero(s) orgánico(s) termoendurecible(s). Preferiblemente, el (los) polímero(s) orgánico(s) termoendurecible(s) no comprenden una cadena de polisiloxano. El polímero orgánico termoendurecible y el agente de curado son capaces de curar para formar un revestimiento sobre un sustrato.

- 20 Una cadena de polisiloxano se define como una estructura que tiene una cadena principal de Si-O con grupos laterales orgánicos unidos a átomos de silicio a través de un enlace de carbono o heteroátomo, en donde al menos parte de los átomos de silicio está unido a uno, dos o tres átomos de oxígeno. Una cadena de polisiloxano puede tener estructura lineal, ramificada, de escalera y/o de jaula. Una cadena de polisiloxano también incluye precursores para dicha cadena de polisiloxano.

- 25 Por lo tanto, el polímero orgánico termoendurecible preferiblemente no es un organopolisiloxano, por ejemplo, un polisiloxano con grupos orgánicos colgantes, por ejemplo, grupos alquilo C₁-C₁₀ (metilo, etilo, fenilo), amino y epoxi.

- 30 El polímero orgánico termoendurecible tiene una naturaleza orgánica. Por naturaleza orgánica, los autores de la invención se refieren a que el sistema polimérico contiene carbono. Por definición, por lo tanto, el polímero orgánico puede no comprender estructuras puramente poliméricas u oligoméricas de silicato inorgánico, p. ej. silicato de sodio o potasio. Otros revestimientos en donde el aglutinante es únicamente un silicato alcalino son lixiviables con el agua y no proporcionarían una película resistente a la intemperie (resistente al agua/corrosión) adecuada para proteger contra incendios de hidrocarburos.

Sin embargo, el polímero orgánico termoendurecible puede contener heteroátomos y, por ejemplo, puede contener grupos con funcionalidad alcoxisililo. Dado que el polímero termoendurecible orgánico contiene carbono, un agente de carbonización adicional no es un componente esencial en la composición de revestimiento.

- 35 El polímero orgánico termoendurecible puede ser uno o una mezcla de más que un polímero orgánico termoendurecible diferente.

El polímero orgánico termoendurecible puede comprender uno o más de los siguientes grupos funcionales: grupos epoxi, amina, éster, vinilo, éster vinílico, amida, uretano, mercaptano, ácido carboxílico, acrililo, metacrililo, isocianato, alcoxisililo, anhídrido, hidroxilo, alcoxi y politiol.

- 40 Un polímero orgánico adecuado para uso en esta composición puede ser una resina con funcionalidad epoxi. Por regla general, la resina epoxi tiene un peso molecular medio numérico Mn en el intervalo de 300 a aproximadamente 6.000, preferiblemente 300-3.000.

- 45 Las resinas con funcionalidad epoxi adecuadas incluyen (i) éteres poliglicídlicos derivados de alcoholes polihidroxilados tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerol, bisfenol-A (un producto de condensación de acetona y fenol), bisfenol-F (un producto de condensación de fenol y formaldehído), bisfenol-A hidrogenado o bisfenol-F hidrogenado, (ii) éteres poliglicídlicos de ácidos policarboxílicos, formados por la reacción de un compuesto epoxi tal como epíclorhidrina con un ácido policarboxílico alifático o aromático tal como ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico o ácido linoleico dimerizado, (iii) materiales alicíclicos olefinicamente insaturados epoxidados tales como éteres y ésteres alicíclicos de epoxi, (iv) resinas epoxi que contienen grupos oxalquilenos, (v) resinas epoxi novolaca, que se preparan haciendo reaccionar una epíhalohidrina (p.ej., epíclorhidrina) con el producto de condensación de un aldehído con un fenol monohidroxilado o polihidroxilado (p. ej. condensado de fenolformaldehído), y (vi) mezclas de los mismos.

La resina con funcionalidad epoxi tiene preferiblemente un peso equivalente de epoxi en el intervalo de 100 a 5.000, más preferiblemente 160-1.000 g/eq.

Las resinas epoxi obtenibles en el mercado incluyen, por ejemplo, DER 331TM (Dow Chemicals) y Epikote 828TM (Momentive Performance Chemicals).

- 5 Otras resinas adecuadas incluyen resinas de éster vinílico, por ejemplo, resinas de (met)acrilato, resinas con funcionalidad vinilo, por ejemplo polisiloxanos con funcionalidad vinilo y poliésteres insaturados, poliuretanos, alquidos y resinas orgánicas con funcionalidad alcoxisililo, o combinaciones de los mismos.

Las composiciones de revestimiento intumescentes de la presente invención basadas en polímeros orgánicos termoendurecibles no sólo producen carbones sólidos con excelente protección térmica, sino que los propios revestimientos pueden tener también una buena resistencia de película, resistencia a la intemperie y a la corrosión. Además, es posible formular las composiciones de revestimiento de la presente invención con polímeros termoendurecibles que tienen un contenido orgánico volátil (VOC) bajo, por ejemplo menos que 250 g/l, preferiblemente menos que 100 g/l y lo más preferiblemente menos que 50 g/l. El contenido orgánico volátil (VOC) puede determinarse de acuerdo con el método de ISO11890-2. Si la composición de revestimiento se suministra en la forma de una composición de 2 envases, los valores de VOC se refieren al contenido volátil de ambos envases cuando se mezclan en la proporción correcta. En contraste, los polímeros termoplásticos se formulan generalmente con comparativamente más disolvente, dado que se requiere la evaporación del disolvente para afectar al endurecimiento de la película de revestimiento. Tener un VOC más bajo no sólo es ventajoso debido al menor impacto ambiental, sino que también los inventores entienden que mejora las propiedades mecánicas y reduce la inflamabilidad de la película de revestimiento. No deseando estar limitados por la teoría, los inventores suponen que esto es debido a que el uso de menos disolvente reduce la probabilidad de que el disolvente quede atrapado en la película de revestimiento a medida que la película se endurece. El disolvente orgánico atrapado en el revestimiento puede afectar negativamente a las propiedades mecánicas de la película de revestimiento y también aumentar su inflamabilidad. Además, un VOC bajo permite la aplicación de la composición de revestimiento a espesores altos sin los problemas de retención de disolvente de una pintura a base de disolvente.

La composición de revestimiento intumescente también comprende un agente de curado para curar el polímero orgánico termoendurecible. La elección del agente de curado no está particularmente limitada, excepto que debe comprender grupos funcionales que sean capaces de reaccionar con los grupos funcionales del polímero termoendurecible orgánico a fin de afectar a la reticulación/curado. La determinación de un agente de curado adecuado está dentro del conjunto de habilidades generales y del conocimiento de un experto en la materia que formula composiciones de revestimiento.

Si la composición de revestimiento es una composición de revestimiento curable a temperatura ambiente (temperatura ambiente = -5-50°C), entonces el agente de curado comprende grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos funcionales del polímero orgánico termoendurecible a temperatura ambiente.

- 35 Por ejemplo, si el polímero orgánico termoendurecible es una resina epoxi, un agente de curado adecuado comprendería los siguientes grupos funcionales: aminas (p.ej. agentes de curado de tipo amina primaria, amina secundaria y amina terciaria/imidazol), tioles, ácidos carboxílicos, anhídridos y alcoholes tales como fenoles. Son ejemplos adecuados agentes de curado de resina fenólica, agentes de curado de poliamina, agentes de curado de politol, agentes de curado de polianhídrido y agentes de curado de ácido policarboxílico.

- 40 Son ejemplos de agentes de curado de resina fenólica la resina novolaca de fenol, resina novolaca de bisfenol y poli-p-vinilfenol.

45 Son ejemplos de agentes de curado de poliamina la dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, diciandiamida, poliamidoamina, resina de poliamida, compuestos de cetimina, isofoconadiamina, m-xilenodiamina, m-fenilendiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, N-aminoetilpiperazina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diamino-3,3'-dietil-difenilmetano y diaminodifenilsulfona, fenalamina, bases de mannich. Se pueden usar agentes de curado de calidad comercial de cualquiera de estas poliaminas. También se pueden usar aductos de cualquiera de estas aminas. Tales aductos se pueden preparar por reacción de la amina con un compuesto adecuadamente reactivo tal como una resina epoxi. Esto reducirá el contenido de amina libre del agente de curado, haciéndolo más adecuado para su uso en condiciones de baja temperatura y/o alta humedad.

- 50 Los ejemplos de agentes de curado de ácido policarboxílico incluyen anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido 3,6-endometilentetrahidroftálico, anhídrido hexacloroendometilentetrahidroftálico y anhídrido metil-3,6-endometilentetrahidroftálico.

55 En una realización, (a) comprende una resina epoxi, y un agente de curado con funcionalidad amina. Ventajosamente, esta realización es capaz de curarse en condiciones ambientales (por ejemplo de -5 a 50°C a 50% de humedad relativa "RH")

Si la composición de revestimiento comprende un agente de curado, se usa habitualmente en una cantidad tal que la estequiometría de grupos reactivos en el agente de curado al grupo reactivo en la resina orgánica termoendurecible

es de 0,4 a 1,5:1, preferiblemente 0,5-1,3:1. Por ejemplo, si el polímero orgánico termoendurecible es una resina epoxi y el agente de curado tiene funcionalidad amina, la estequiometría del hidrógeno activo en el agente de curado con funcionalidad amina al epoxi en la resina epoxi es de 0,4 a 1,5:1, preferiblemente 0,6-1,2:1.

- 5 La composición de revestimiento según todas las realizaciones de la presente invención comprende de 35,0 a 65,0% en volumen, preferiblemente de 50,0 a 65,0% en volumen del polímero orgánico termoendurecible y agente de curado para el polímero orgánico termoendurecible.

Fuente de ácido fosfórico o sulfónico (b)

- 10 La fuente de ácido fosfórico o sulfónico es uno o más componentes que son capaces de producir ácido fosfórico o sulfónico tras la exposición al calor. Según la invención, la fuente de ácido fosfórico o sulfónico se selecciona de sales de fosfato o sulfato de sodio, potasio o amonio, p. ej. polifosfato de amonio (APP), fosfato de monoamonio, fosfato de diamonio, fosfato de potasio (tal como tripolifosfato de potasio), fosfato de sodio, ácido para-toluenosulfónico, sulfato de amonio, sulfato de potasio y sulfato de sodio. Las fuentes preferidas incluyen polifosfato de amonio (APP) y ácido para-toluenosulfónico.

- 15 Por exposición al calor, típicamente esto significa exposición a temperaturas de alrededor de 150°C y superiores, habitualmente en el caso de un incendio.

Adecuadamente, la composición de revestimiento comprende una fuente de ácido fosfórico. Una fuente preferida de ácido es polifosfato de amonio, que se puede obtener en el mercado como Exolit AP422™ de Clariant.

- 20 Cuando un revestimiento producido a partir de la composición de revestimiento de la presente invención es expuesto al calor, típicamente en un incendio, se produce ácido fosfórico o sulfónico a partir de la fuente de ácido. El ácido generado a partir de la fuente de ácido reacciona con el polímero. Esta reacción comunica funciones de carbonización y soplado al revestimiento intumesciente.

La composición de revestimiento comprende de 0,2 a 70,0% en volumen de la fuente de ácido sulfónico o fosfórico. Preferiblemente, el volumen de la fuente de ácido sulfónico o fosfórico varía de 5,0 a 70% en volumen, de 10,0 a 50,0% en volumen o de 10,0 a 25,0% en volumen.

- 25 Para evitar dudas, el % en volumen de la fuente de ácido sulfónico o fosfórico es el volumen de toda la fuente de ácido (es decir, el volumen de polifosfato de amonio) y no el volumen del ácido que es producido por la fuente (es decir, no el volumen del ácido fosfórico).

Fuente de ácido bórico (c)

- 30 La composición de revestimiento de la invención comprende 0,2-60,0% en volumen de una fuente de ácido bórico. Preferiblemente, la composición de revestimiento comprende 6-50,0% en volumen de la fuente de ácido bórico y más preferiblemente 10,0-25,0% en volumen de la fuente de ácido bórico.

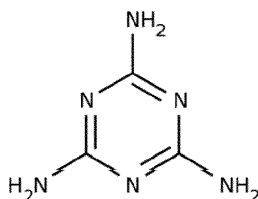
Según la invención, la fuente de ácido bórico se selecciona de uno o más de los siguientes: ácido bórico, sales de borato tales como pentaborato de amonio, borato de cinc, borato de sodio, borato de litio, borato de aluminio, borato de magnesio y borosilicatos.

- 35 Las fuentes preferidas de ácido bórico son pentaborato de amonio y ácido bórico.

0-2,0% en volumen de melamina o derivados de melamina (d)

La composición de revestimiento puede comprender melamina o derivados de melamina, pero sólo hasta una cantidad máxima de 2,0% en volumen. Preferiblemente, la composición de revestimiento no comprende melamina o derivados de melamina.

- 40 La melamina tiene la siguiente estructura química:



- 45 Los derivados de melamina son bien conocidos en la técnica. Los derivados de melamina pueden ser, por ejemplo, una sal de melamina (por ejemplo, cianurato de melamina) o comprender la misma estructura que la mostrada anteriormente, excepto que al menos uno de los hidrógenos en los grupos amino unidos al anillo aromático está sustituido con un grupo alquilo, alquénilo o arilo opcionalmente sustituidos. Los derivados de melamina incluyen, por ejemplo, melamina-formaldehído, melamina metilolada, hexametoximetilmelamina, monofosfato de melamina,

fosfato de dimelamina, bifosfato de melamina, polifosfato de melamina, pirofosfato de melamina, fosfato de dimelamina y cianurato de melamina, hexametoximetilmelamina, melam(1,3,5 triazina-2,4,6-triamina-n-(4,6-diamino-1,3,5-triazina-2-ilo), melem(-2,5,8-triamino-1,3,4,6,7,9,9b-heptaazafenaleno) y melon(poli[8-amino-1,3,4,6,7,9,9b-heptaazafenaleno-2,5-diil]imino).

5 En algunas realizaciones, la composición de revestimiento comprende una cantidad baja o ningún otro agente de soplado con funcionalidad amina. Un agente de soplado con funcionalidad amina es un compuesto que comprende funcionalidad amina (NHR_2 , en donde R = alquilo o H) que es capaz de comunicar una función de soplado al revestimiento curado cuando el revestimiento curado es expuesto al calor (habitualmente alrededor de 250°C , típicamente cuando el revestimiento curado es expuesto a un incendio).

10 Por ejemplo, la composición de revestimiento intumescente puede comprender un total de 0-2,0% en volumen de dicha melamina o derivados de melamina (d) y otros agentes de soplado con función amina seleccionados de diciandiamida (NC-NH-C(NH)NH_2), urea ($\text{CO(NH}_2)_2$) y derivados de la misma (f).

Los ejemplos de derivados de urea incluyen, por ejemplo, N-alquilureas tales como metilurea, N,N'-dialquilureas tales como dimetilurea y N,N,N'-trialquilureas tales como trietilurea, guanilurea, fosfato de guanilurea, formamida-aminourea, fosfato de guanilurea, 1,3-diaminourea, biurea y similares.

15 Por lo tanto, los presentes inventores buscan reducir o preferiblemente eliminar la necesidad de agentes de soplado con funcionalidad amina tales como los seleccionados de urea, diciandiamida, melamina y derivados de los mismos en la composición de revestimiento.

20 Preferiblemente, la composición de revestimiento no contiene (es decir, 0% en volumen) o sustancialmente no contiene ningún agente de soplado con funcionalidad amina seleccionado de urea, diciandiamina, melamina y derivados de los mismos.

La composición de revestimiento intumescente puede comprender un total de 0-2,0% en volumen de (d) y otros agentes de soplado con funcionalidad amina.

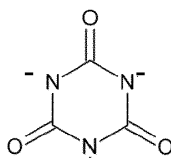
25 Son ejemplos de otros agentes de soplado con funcionalidad amina el fosfato de glicina o amina, p.ej. polifosfato de amonio, azodicarbonamida, 4,4-oxibis(bencenosulfonilhidrazida), p-toluenhidrazida, p-toluensulfonilsemicarbazida, dinitrosopentametilentetramina, 5-feniltetrazol, diazoaminobenceno. Los materiales anteriores liberan gas nitrógeno cuando se descomponen tras una exposición al calor.

30 La composición de revestimiento intumescente puede comprender un total de 0-2,0% en volumen de (d), (f) y otros agentes de soplado (g), en donde dichos otros agentes de soplado (g) se seleccionan de grafito expandible, ácido sulfámico y sales de tungstato tales como tungstato de sodio, y derivados de los mismos.

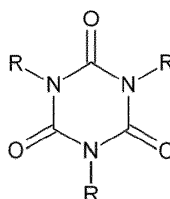
35 Inesperadamente, el carbón formado a partir de la composición de revestimiento de la presente invención es inesperadamente más fuerte y más duro que las composiciones de revestimiento intumescentes tradicionales que comprenden una cantidad mucho mayor de melamina o derivados de melamina (u otros agentes de soplado, en particular agentes de soplado con funcionalidad amina). Los revestimientos de la presente invención proporcionan una protección térmica particularmente excelente al sustrato revestido. Los revestimientos no se agrietan cuando están en un incendio de hidrocarburos, y sorprendentemente pueden usarse sin una malla de refuerzo, a diferencia de los revestimientos intumescentes tradicionales que están actualmente disponibles en el mercado que se deslaminarían del sustrato si se usaran sin una malla. La razón de este fenómeno no se entiende. Parece haber algún tipo de interacción especial de fortalecimiento entre la fuente de ácido bórico (c) y la fuente de ácido fosfórico o sulfónico (b) que proporciona resistencia adicional a la estructura del revestimiento, pero esta interacción de fortalecimiento es interrumpida si está presente melamina o derivados de melamina.

Derivados de isocianurato (e)

45 La composición de revestimiento puede comprender uno o más derivados de isocianuratos, pero sólo hasta una cantidad máxima de 1,0% en volumen. Los derivados de isocianuratos son conocidos en la técnica, y se sabe que tienen una función de soplado. Los derivados de isocianuratos comprenden al menos un ion isocianurato que tiene la siguiente estructura:



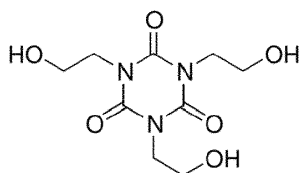
50 Los aniones de nitrógeno del ion isocianurato se neutralizan por unión covalente, típicamente a residuos catiónicos de alquilo y alqueno que pueden estar opcionalmente sustituidos con heteroátomos tales como O, N y S, y/o hidroxilo, epoxi, haluro (Cl, Br, I) y/o grupos isocianato. Por lo tanto, los derivados de isocianurato pueden comprender la estructura mostrada a continuación.



R puede ser por lo tanto igual o diferente, y seleccionarse de grupos alquilo o alqueno lineales, ramificados o cíclicos opcionalmente sustituidos con heteroátomos tales como O, N y S, e hidroxilo, epoxi, haluro (Cl, Br, I) y/o un grupo isocianato.

- 5 Por regla general cada R comprende entre 1 y 20 carbonos, más a menudo, entre 1 y 5 carbonos.

Un ejemplo es THEIC, que es isocianurato de tris-(2-hidroxietilo), mostrado a continuación.



Preferiblemente, la composición de revestimiento no comprende derivados de isocianurato.

Opcional: fuente de iones metálicos y/o iones metaloides

- 10 La composición de revestimiento intumescente puede comprender una o más fuentes de iones metálicos y/o iones metaloides. Por ejemplo, la composición de revestimiento intumescente puede comprender 1-60% en volumen de una o más fuente(s) de iones metálicos y/o metaloides. Preferiblemente, el volumen de la fuente de iones metálicos/metaloides varía de 1 a 50% en volumen, de 1 a 40% en volumen, de 1 a 30% en volumen, de 5-60% en volumen, de 5-50% en volumen, de 5-40% en volumen, de 5-30% en volumen, de 5 a 20% en volumen y/o de 5 a 12% en volumen.

Opcionalmente, la fuente de iones metálicos puede seleccionarse de uno o más de los siguientes: óxidos metálicos, óxidos metaloides, hidróxidos metálicos, hidróxidos metaloides, carbonatos metálicos, bicarbonatos metálicos, fosfatos metálicos, cloruros metálicos, sulfatos metálicos, nitratos metálicos, boratos metálicos y complejos de los mismos.

- 20 Preferiblemente, la fuente de iones metálicos comprende uno o más de: Al, Ti, Al, Zn, Cu, Zr, Mg, Na o Ca. Preferiblemente, la fuente de iones metaloides comprende uno o más de Si o B.

Los óxidos metálicos y los óxidos metaloides son compuestos en los que los átomos metálicos/metaloides están unidos a oxígeno. Los óxidos metálicos simples tienen sólo un tipo de ión metálico, que se une a un ion óxido (O^{2-}) en proporción para equilibrar las cargas en el ión metálico. Los óxidos metaloides simples tienen sólo un tipo de ión metaloide, que se une a un ion óxido (O^{2-}) en proporción para equilibrar las cargas sobre el ion metaloide. Por ejemplo, el ión cobre Cu^+ , el ión magnesio Mg^{2+} , el ión aluminio Al^{3+} y el ión silicio Si^{4+} se combinan con el ión óxido O^{2-} para formar Cu_2O (Cuprita), MgO (Periclase), Al_2O_3 (Corindón) y SiO_2 (Sílice). Los óxidos metálicos mixtos comprenden más que un tipo de ión metálico, siendo ejemplos $MgAl_2O_4$ (Espinela) y $FeTiO_3$ (Ilmenita).

- 30 Son fuentes adecuadas de óxidos metálicos que pueden usarse solos o en combinación en las composiciones de la presente invención: Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , MgO , silicato de aluminio (a veces denominado caolín) y arcilla de China. Una fuente adecuada de óxido metaloide incluye sílice (SiO_2).

Si el TiO_2 es la única fuente de ión metálico en la composición de revestimiento intumescente, puede estar presente en una cantidad mayor que 8,0% en volumen.

- 35 Los hidróxidos metálicos comprenden enlaces metal-hidroxilo y los hidróxidos metaloides comprenden enlaces metaloide-hidroxilo. Los hidróxidos de metal y metaloide a veces también comprenden enlaces metal/metaloide-oxígeno.

Los hidróxidos metálicos/metaloides simples contienen un tipo de ión metálico o metaloide que está unido a un ion hidróxido (OH^-) y opcionalmente también un ion óxido (O^{2-}), en proporción para equilibrar las cargas en el ión metálico/metaloide. Los hidróxidos mixtos metal/metaloide contienen más que un tipo de ión metálico y/o metaloide, estando los iones metálicos/metaloides unidos a iones hidróxido (OH^-) y opcionalmente también a iones óxido (O^{2-}), en proporción para equilibrar las cargas en los iones metálicos.

- 40 Un hidróxido metálico particularmente adecuado para el uso en la presente invención es $Al(OH)_3$.

Los carbonatos metálicos, bicarbonatos metálicos, fosfatos metálicos, cloruros metálicos, sulfatos metálicos, nitratos metálicos y boratos metálicos son compuestos en los que los átomos metálicos están unidos a iones carbonato, bicarbonato, cloruro, sulfato, nitrato y borato respectivamente. En estos compuestos, los iones metálicos están unidos a los iones funcionales mencionados anteriormente en proporción para equilibrar las cargas en el ión metálico. Pueden contener uno o más tipos diferentes de iones metálicos. Estos compuestos son conocidos por el experto en la técnica. Por ejemplo, las fuentes de fosfatos metálicos incluyen AlPO_4 y MgPO_4 .

Una fuente de átomos metálicos/metaloides puede ser también un complejo que comprende iones metálicos/metaloides unidos a más que uno de los siguientes contraiones: iones óxido, hidróxido, carbonato, bicarbonato, cloruro, sulfato, nitrato y borato.

Las fuentes preferidas de iones metálicos para el uso en la presente invención incluyen uno o más de TiO_2 , ZnO , ZnPO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , AlPO_4 , caolín (aluminosilicato), MgO , MgPO_4 , ZrO_2 .

Para evitar dudas, el % en volumen de la fuente de iones metálicos/metaloides es el volumen de toda la fuente de iones metálicos/metaloides (es decir, el volumen de TiO_2), y no el volumen del (de los) ion(es) metálico(s) derivado(s) de la fuente (es decir, no el volumen de Ti).

Opcional: agentes carbonílicos

El polímero orgánico termoendurecible, cuando está en un revestimiento curado y es expuesto al calor (incendio), actúa como carbonílico reaccionando con ácido para formar un carbón carbonoso. Por lo tanto, no son esenciales otros agentes carbonílicos, pero pueden incluirse en la composición de revestimiento intumesciente si se desea. Son ejemplos de fuentes de carbono adicionales adecuadas el pentaeritritol, dipentaeritritol, poli(alcohol vinílico), almidón, polvo de celulosa, resinas hidrocarbonadas, cloroparafinas y plastificantes fosfatados.

Opcional: Aceleradores

La composición de revestimiento intumesciente puede comprender también aceleradores conocidos para acelerar la reacción de curado entre una resina epoxi y el agente de curado.

Los ejemplos de aceleradores conocidos para acelerar la reacción de curado entre una resina epoxi y el agente de curado incluyen los siguientes alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y sales:

Alcoholes: etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, t-butanol, alcohol bencílico, alcohol furfurílico y otros alcoholes alquílicos, propanodiol, butanodiol, glicerol y otros alcoholes polihídricos, trietanolamina, triisopropanolamina, dimetilaminoetanol y otras hidoxiaminas terciarias.

Fenoles: fenol, 2-clorofenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2,4,6-trinitrofenol, 4,6-tri-(dimetilaminometil)-fenol, 4-cianofenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 4-etilfenol, 4-isopropilfenol, 2,4-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol, nonilfenol, eugenol, isoeugenol, cardanol y otros fenoles alquilados, 2,2'-dihidroxibifenilo, 2,4'-dihidroxibifenilo, 4,4'-dihidroxibifenol, bisfenol A, bisfenol F, catecol, 4-t-butilcatecol, resorcinol, 4-hexilresorcinol, orcinol, hidroquinona, naftalendiol, antracenodiol, bifenilendiol y otros fenoles dihidroxilados sustituidos, floriglucinol, fluorogluceno, calixareno, poli(4-vinilfenol) y otros fenoles polihidroxilados.

Ácidos carboxílicos: ácido acético, ácido propanoico, ácido butírico, ácido láctico, ácido fenilacético y otros ácidos alquilcarboxílicos, ácido malónico, ácido oxálico, ácido maleico, ácido fumárico y otros ácidos dibásicos o sus monoésteres, ácido 4-t-butilbenzoico, ácido salicílico, ácido 3,5-diclorosalicílico, ácido 4-nitrobenzoico y otros ácidos aromáticos.

Ácidos sulfónicos: ácido metanosulfónico y otros ácidos alquilsulfónicos, ácido p-toluenosulfónico, ácido 4-dodecibencenosulfónico y otros ácidos sulfónicos aromáticos, ácido naftalenodisulfónico, ácido di-nonilnaftaleno disulfónico y otros ácidos sulfónicos polihidroxilados.

Otros ingredientes opcionales

La composición de revestimiento intumesciente de la invención puede contener también otros componentes, por ejemplo uno o más disolventes, diluyentes, aditivos para modificar la viscosidad en estado fundido (tal como aceite de ricino hidrogenado), agentes colorantes (tales como negro de humo), fibras, fibra de vidrio, fibra de carbono, carga de fibra de sílice), microesferas de vidrio, microesferas de vidrio huecas, modificadores de la reología, plastificantes, dispersantes de pigmentos, estabilizadores, agentes de liberación del molde, modificadores de superficie, retardantes de llama, agentes antibacterianos, antimohos, cargas de baja densidad, cargas endotérmicas, promotores de carbón, auxiliares de fluidez y agentes de nivelación.

Aunque pueden estar presentes fibras en la composición, su presencia no es necesaria para obtener un carbón duro.

Si hay fibras en la composición de revestimiento, se prefiere que cumplan ciertos criterios con respecto a las

dimensiones. Las fibras, si se utilizan, tienen preferiblemente forma de varilla, en el sentido de que tienen una dimensión de "longitud" más larga y dos dimensiones de "anchura" que son perpendiculares a la longitud. Las fibras típicamente tienen una relación entre la longitud media y la anchura media de al menos 5, al menos 10, por ejemplo al menos 50.

- 5 Las fibras pueden añadirse a la composición de revestimiento durante su fabricación o mezclarse con la composición de revestimiento antes de la aplicación.

Tales fibras tienen una "longitud" media, de entre 150 µm a 8 mm y una "anchura" media de 1-50 µm.

Por ejemplo, la longitud media puede estar comprendida entre 150 µm y 7 mm, más preferiblemente 3-7 mm.

- 10 El término "media" cuando se utiliza en relación con la longitud y el ancho indica que existe una cierta variación de la longitud de las fibras dentro de la distribución de las fibras utilizadas. La media debe ser entendida como el promedio numérico medio. La longitud y el ancho de la fibra pueden medirse mediante análisis de imágenes ópticas utilizando el Sistema MorFi (Analizador MorFi).

- 15 Por ejemplo, se pueden usar fibras inorgánicas en la composición de revestimiento. Los ejemplos de fibras inorgánicas incluyen fibras de carburo, tales como fibras de carburo de silicio, fibras de carburo de boro, fibras de carburo de niobio; fibras de nitruro, tales como fibras de nitruro de silicio; fibras que contienen boro, tales como fibras de boro, fibras de boruro; fibras que contienen silicio, tales como fibras de silicio, fibras de alúmina-boro-sílice, fibras de vidrio E (fibras de aluminoborosilicato no alcalino), fibras de vidrio C (no alcalinas o poco alcalinas de cal sodada-aluminoborosilicato) fibras de vidrio A (cal sodada alcalina-silicato), fibras de vidrio S, fibras de vidrio CEMFIL, fibras de vidrio ARG, fibras de vidrio mineral, fibras de aluminosilicato de magnesia no alcalinas, fibras de cuarzo, fibras de ácido silícico, fibras de sílice, fibras altas en sílice, fibras de alúmina altas en sílice, fibras de aluminosilicato, fibras de silicato de aluminio, fibras de aluminosilicato de magnesia, fibras de borosilicato de sosa, fibras de silicato de sosa, fibras de policarbosilano, fibras de polititanocarbosilano, fibras de polisilazano, fibras de hidruropolisilazano, fibras de tobermorita, fibras de silicato de samario, fibras de wollastonita, fibras de silicato de potasio y aluminio; fibras metálicas, tales como fibras de hierro, fibras de aluminio, fibras de acero, fibras de hierro, fibras de cinc; fibras de carbono, tales como fibras de carbono puro, fibras de grafito, fibras de lana de escoria, fibras de carbón vegetal; fibras de lana de roca, tales como fibras de lana de roca pura y fibras de lana de roca de basalto; fibras minerales procesadas de lana mineral; fibras de roca volcánica; fibras de atapulgita; etc.; modificadas por cualquier procedimiento químico o físico; y cualquier mezcla de las mismas.

- 20 Las fibras preferidas son fibras de vidrio, por ejemplo, fibras de vidrio E, fibras de vidrio C, fibras de vidrio A, fibras de vidrio S, fibras de vidrio CEMFIL, fibras de vidrio ARG y fibras de vidrio mineral que pueden estar revestidas o modificadas opcionalmente por cualquier procedimiento conocido. Las fibras, por ejemplo fibras de vidrio, pueden estar presentes en la composición de revestimiento hasta 10% en volumen, o hasta 7% en volumen, por ejemplo 1-7% en volumen o 1-5% en volumen. Como se ha mencionado anteriormente, la longitud media de la fibra puede estar entre 150 µm y 7 mm, por ejemplo 3 mm a 7 mm.

- 35 Pueden usarse mezclas de fibras.

Alternativamente, la composición según la presente invención sustancialmente no contiene fibras. Por ejemplo, la composición de revestimiento de la presente invención puede comprender hasta un máximo de 1,5% en peso de fibras respecto al peso total de todos los componentes en la composición de revestimiento excluyendo el disolvente.

- 40 Los ejemplos de diluyentes incluyen resinas de (met)acrilato y resinas con funcionalidad (met)acrilato tales como acrilatos de uretano, ésteres de acrilato derivados de una resina epoxi, acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéster, acrilato de poliamida, polímeros acrílicos que tienen grupos acrílicos colgantes y acrilatos de silicona.

Aplicación

- 45 La composición de revestimiento de la presente invención puede aplicarse directamente a la superficie a proteger (es decir, como un imprimador/acabado) o sobre una capa de revestimiento de imprimador. La composición de revestimiento de la presente invención es un líquido a temperatura ambiente (p.ej., -5 a 50°C). Por lo tanto, puede aplicarse por métodos convencionales, por ejemplo mediante pulverización sin aire, vertido (utilizado en moldes), cepillado o trituración.

- 50 Por regla general, la viscosidad de la composición de revestimiento líquida es adecuada para permitir la atomización eficaz y la formación de gotitas bajo las condiciones de alto cizallamiento asociadas con técnicas de aplicación por pulverización sin aire de componentes múltiples entre -10 y 60°C. La composición de revestimiento líquida puede precalentarse hasta temperaturas de 60°C en el equipo de pulverización sin aire para reducir la viscosidad del revestimiento líquido.

- 55 La composición de revestimiento intumesciente se suministra típicamente en dos o más envases, en cuyo caso el agente de curado se suministra en un envase diferente al polímero orgánico termoendurecible. Por ejemplo, la composición de revestimiento puede comprender un primer envase que comprende el (los) polímero(s)

termoendurecible(s) y un segundo envase que comprende el (los) agente(s) de curado para el (los) polímero(s) termoendurecible(s). El primer envase y el segundo envase se mezclan entre sí antes de la aplicación sobre el sustrato.

La composición de revestimiento puede aplicarse sobre diversos sustratos. Es particularmente adecuada para aplicarse sobre sustratos metálicos, por ejemplo, sustratos de acero y aluminio, y materiales compuestos, por ejemplo plástico reforzado con vidrio (GRP). Debido a la combinación de excelente resistencia y protección térmica proporcionada por el carbón, el revestimiento intumescente puede proteger a las estructuras de los incendios de hidrocarburos, como los incendios de chorro. Por lo tanto, la composición de revestimiento de la invención puede aplicarse en zonas en las que existe un riesgo de incendio de chorro (tales como instalaciones en alta mar, instalaciones de petróleo y gas).

Cuando se aplica a un sustrato, el espesor de película seca de la capa de revestimiento intumescente está típicamente entre 0,1 mm y 40 mm, por ejemplo 1,0 mm y 30 mm, o 2,0 mm y 30 mm. El espesor de la película seca se puede medir usando un medidor de espesor de revestimiento Elcometer 355.

Para evitar dudas, las características proporcionadas en la descripción anterior pueden combinarse en cualquier orden.

La invención se elucidará ahora con referencia a los siguientes ejemplos. Éstos pretenden ilustrar la invención, pero no deben ser interpretados como limitantes de ninguna manera del alcance de la misma.

Ejemplos

Preparación de muestras de las composiciones 1-3 y procedimiento de ensayo

Las composiciones 1, 2 y 3 que comprenden los componentes mostrados en la Tabla 1 se prepararon mezclando primero todos los componentes excepto el agente de curado en la base de resina por dispersmat de alta velocidad. A continuación se añadió el agente de curado de poliamidoamina.

Tabla 1

Componente (% en volumen)	Muestra de composición de revestimiento N°		
	1	2*	3*
Resina epoxi, D.E.R.331 (DOW) (resina epoxi)	42,3	41,1	41,1
Agente de curado de poliamidoamina que tiene un peso equivalente de amina de 93 g/mol	22,7	22,0	22,0
Ácido bórico	25,6	24,8	24,8
Polifosfato de amonio	6,4	6,2	6,2
Fibra de vidrio	3,0	2,9	2,9
THEIC	0	0	3,0
Melamina	0	3,0	0

* Ejemplos Comparativos

Después, cada composición de revestimiento de ensayo se aplicó a paneles imprimados de 150 mm x 100 mm x 10 mm hasta un grosor de película seca de 5 mm en ambas caras del panel y en los bordes del panel. Las muestras se colocaron en un horno de mufla a una temperatura de 1.100°C. Después de 20 minutos las pinturas habían intumescido completamente para formar un carbón sólido. En este punto se evaluó la integridad y expansión de cada muestra.

Resultados del ensayo

La muestra 1) sin melamina ni THEIC añadidos formó un carbón expandido, intumescido, sin agrietamiento visible a través del sustrato metálico en los bordes o caras.

- 5 La muestra 2), que contenía melamina, mostró agrietamientos y divisiones tempranos a lo largo de los bordes del panel. Estas divisiones se hicieron peores a medida que tenía lugar la intumescencia, causando finalmente el desprendimiento del carbón.

La muestra 3), que contenía THEIC, mostró varias grietas, que se extendían hasta el sustrato metálico. El carbón expandido permanecía sobre el sustrato, pero las grietas proporcionaban una clara vía para traspasar la barrera térmica del carbón.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento intumescente líquida que comprende los siguientes componentes:
 - (a) 25,0-75,0% en volumen de uno o más polímero(s) orgánico(s) termoendurecible(s) y uno o más agente(s) de curado para el (los) polímero(s) orgánico(s) termoendurecible(s),
 - 5 (b) 1,0-70,0% en volumen de una fuente de ácido fosfórico o sulfónico seleccionada de una o más de sales de fosfato o sulfato de sodio, potasio o amonio, y ácido para-toluenosulfónico,
 - (c) 6,0-60,0% en volumen de una fuente de ácido bórico seleccionada de uno o más de ácido bórico, sales de borato y borosilicatos,
 - (d) 0-2,0% en volumen de melamina o derivados de melamina,
 - 10 (e) 0-1,0% en volumen de uno o más derivados de isocianurato,

en donde el % en volumen se calcula sobre el volumen total de los componentes no volátiles en la composición de revestimiento.
2. La composición de revestimiento intumescente de la reivindicación 1, en donde las sales de borato se seleccionan de uno o más de los siguientes: pentaborato de amonio, borato de cinc, borato de sodio, borato de litio, borato de aluminio y borato de magnesio.
3. La composición de revestimiento intumescente de la reivindicación 1, en donde los polímeros orgánicos termoendurecibles no comprenden un polisiloxano.
4. La composición de revestimiento intumescente de la reivindicación 1, que comprende 35,0-65,0% en volumen de (a), preferiblemente 50,0-65,0% en volumen de (a).
- 20 5. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, que comprende 1,0-50,0% en volumen de (b), preferiblemente 5,0-25,0% en volumen de (b).
6. La composición de revestimiento intumescente de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende 6,0-50,0% en volumen de (c), preferiblemente 10,0-50,0% en volumen, más preferiblemente 10,0-25,0% en volumen de (c).
- 25 7. La composición de revestimiento intumescente de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende un total de 0-2,0% en volumen de dicha melamina o derivados de melamina (d) y otros agentes de soplado con funcionalidad amina seleccionados de diciandiamida, urea y derivados de la misma (f).
8. La composición de revestimiento intumescente de la reivindicación 7, que comprende un total de 0-2,0% en volumen de dicha melamina o derivados de melamina (d), dichos otros agentes de soplado con funcionalidad amina seleccionados de diciandiamida, urea y derivados de la misma (f) y otros agentes de soplado (g) en donde dichos otros agentes de soplado (g) se seleccionan de grafito expandible, ácido sulfámico y sales de tungstato, y derivados de los mismos.
- 30 9. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, que comprende fibras de vidrio.
10. La composición de revestimiento intumescente de las reivindicaciones 7 a 9, que comprende 0% en volumen de (d) y/o 0% en volumen de (e).
11. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, en donde el polímero orgánico termoendurecible de (a) comprende al menos uno de los siguientes grupos funcionales: grupos epoxi, amina, éster, vinilo, éster vinílico, amida, uretano, mercaptano, ácido carboxílico, acrililo, metacrililo, isocianato, alcoxisililo, anhídrido, hidroxilo, alcoxi y politiol.
- 40 12. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, en donde el polímero orgánico termoendurecible de (a) es una resina epoxi y el agente de curado de (a) se selecciona de un agente de curado con funcionalidad amina, tiol, ácido carboxílico, anhídrido y/o alcohol.
13. Un sustrato revestido, en donde el sustrato está revestido con una composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente.
- 45 14. El sustrato revestido según la reivindicación 13, que no comprende una malla de refuerzo.
15. Un método para proteger las estructuras contra el fuego, revistiendo la estructura con una composición de revestimiento intumescente definida en cualquiera de las reivindicaciones 1-12, opcionalmente sin una malla de refuerzo, y dejando que la composición de revestimiento se cure, preferiblemente a temperatura ambiente.