

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 277**

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/EP2014/064891**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015 WO15007627**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2014 E 14738824 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 3022263**

54 Título: **Composición intumesciente**

30 Prioridad:

16.07.2013 EP 13176653

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

20.09.2017

73 Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.

(100.0%)

Velperweg 76

6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

ANDERSON, MICHAEL y

KITTLE, KEVIN JEFFREY

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 633 277 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 intumescente

5 La presente invención se refiere a una nueva composición de revestimiento intumescente que tiene excelentes propiedades intumescentes, sustratos revestidos con la composición de revestimiento intumescente, un método para preparar una composición de revestimiento intumescente y un método para proteger estructuras del calor/fuego.

Muchos materiales, tales como el acero, pierden rápidamente su resistencia y fallan en un incendio. El colapso estructural de bloques de oficinas de "alto nivel", instalaciones de petróleo y gas u otras infraestructuras, y la rotura de recipientes o tuberías de proceso como resultado de un incendio puede ser catastrófico en términos de intensificación del incidente, daños a la propiedad e incluso pérdida de vidas.

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

15 Los revestimientos intumescentes contienen generalmente alguna forma de aglutinante resinoso, por ejemplo un polímero aglutinante orgánico, p.ej. un polímero reticulado tal como una resina epoxi o un polímero acrílico de viniltolueno/estireno. El aglutinante resinoso forma el revestimiento duro. El aglutinante puede proporcionar también una fuente de carbono, que, en un incendio, puede convertirse en un carbón.

20 Además, los revestimientos intumescentes contienen típicamente aditivos llamados "espumíficos" o "agentes de soplado" que emiten gas en un incendio, lo que hace que el carbón se hinche en una espuma. La melamina, el pirofosfato de melamina y el polifosfato de amonio pueden usarse como espumíficos.

25 El comportamiento al fuego de estos revestimientos está relacionado con la formación, debido a la acción del calor, de una espuma de carbón poroso que funciona como un aislante convencional para el sustrato que reviste, aumentando el tiempo que tarda la estructura revestida en fallar debido al calor del incendio. Una mejora en el comportamiento al fuego de un revestimiento intumescente da como resultado por lo tanto un aumento en el tiempo que tarda la estructura revestida en fallar debido al calor del incendio.

Sin embargo, en muchos casos, la espuma de carbón de un revestimiento intumescente no tiene una resistencia estructural adecuada y es fácilmente destruida por abrasión o erosión.

30 Con el fin de mejorar la resistencia de una espuma de carbón con una resistencia inadecuada, se pueden añadir varios aditivos tales como fibras, silicatos, materiales de refuerzo de vidrio a la composición de revestimiento intumescente. Véase por ejemplo el documento EP 0 568 354. Se cree en la técnica que el uso de tales aditivos afecta negativamente a otras propiedades, en particular, por ejemplo, el rendimiento aislante del carbón mediante la supresión de la expansión del carbón. La solicitud de patente internacional WO 2006/067478 describe una composición de revestimiento que comprende al menos uno de silicato de sodio, potasio y aluminio y silicato de potasio y aluminio.

35 Como regla general, suele ser el caso de que los revestimientos intumescentes que producen carbones fuertes y compactos, a menudo tienen un pobre comportamiento al fuego. Por otro lado, los revestimientos intumescentes que producen carbones altamente expandidos con buen comportamiento al fuego a menudo dan carbones débiles. Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar una composición intumescente que proporcione tanto un carbón de espuma fuerte como también un buen comportamiento al fuego.

40 La solicitud de patente internacional WO96/03854 describe un sistema de revestimiento intumescente que comprende dos capas de revestimiento. La primera capa de revestimiento forma una espuma de carbón carbonífera rígida que tiene una tenacidad y 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.

45 Un objeto de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar una composición de revestimiento intumescente que, cuando se aplica y se seca/cura sobre un sustrato y después cuando es expuesta al calor (de un incendio), proporciona tanto (i) una capa de espuma fuerte (hasta el punto que no son necesarias fibras en el revestimiento o una malla de refuerzo) y (ii) también un excelente comportamiento al fuego.

Compendio de la invención

Los presentes inventores han encontrado que el uso de una cantidad específica de átomos metálicos/metaloides a

- partir de una combinación de al menos dos fuentes diferentes y específicas de átomos metálicos/metaloides en una composición de revestimiento intumescente orgánica potencia el comportamiento al fuego del revestimiento intumescente y también proporciona buena resistencia del carbón. Sin embargo, también se encontró que si la composición comprendía una cantidad demasiado alta de átomos metálicos/metaloides, hubo un impacto negativo sobre el comportamiento al fuego del revestimiento.
- 5
- Inesperadamente, los inventores han encontrado que proporcionar al menos dos fuentes específicas y diferentes de átomos metálicos/metaloides, en cantidades específicas, potencia sinérgicamente la resistencia del carbón del revestimiento intumescente sin disminuir el comportamiento al fuego, dando como resultado una espuma de carbón sorprendentemente superior con respecto tanto a la resistencia como al comportamiento al fuego, en comparación con si se utilizara en solitario una de estas fuentes.
- 10
- En una realización de la invención, la composición de revestimiento intumescente comprende un polímero orgánico, un espumífico y un aditivo, comprendiendo el aditivo átomos metálicos/metaloides (derivados) de
- (a) y/o (b), y
- (c) y/o (d),
- 15 en donde
- (a) es uno o más alcóxido(s) metálicos/metaloides que comprenden al menos un grupo funcional seleccionado de grupos alquiloxi C₁-C₆ y ariloxi;
- (b) es uno o más polisiloxano(s) con funcionalidad hidroxil;
- (c) es uno o más óxido(s) metálico(s)/metaloides(s); y
- 20 (d) es uno o más hidróxido(s) metálico(s);
- los átomos metálicos de (a), (c) y (d) se seleccionan independientemente de Ti, Zr, Al, Zn, Mg, Na, Ca y los átomos metaloides de (a) y (c) se seleccionan independientemente de Si o B,
- la suma total de (c) + (d) presentes en la composición de revestimiento no excede de 10,0% en peso,
- la suma total de (a) + (b) presentes en la composición de revestimiento no excede de 50,0% en peso, y
- 25 en donde el % en peso se calcula sobre el peso total de los componentes no volátiles en la composición de revestimiento.
- El Contenido No Volátil (NVC), y por lo tanto el peso total de los componentes no volátiles en la composición de revestimiento, se puede determinar colocando un peso conocido (p.ej. 0,3 g) de la composición de revestimiento en un plato de aluminio previamente pesado y calentando la muestra en un horno a 105°C durante 30 minutos y volver a pesar el plato. El contenido no volátil puede calcularse a partir de la diferencia de peso entre la muestra precalentada y la postcalentada (ASTM D2697).
- 30
- A menos que se indique lo contrario en la presente memoria, todos los valores de % en peso (% p) indicados en la presente memoria se calculan sobre el peso total de los componentes no volátiles en la composición de revestimiento.
- 35 Cuando el revestimiento es expuesto al calor (por ejemplo en un incendio, por ejemplo a temperaturas alrededor de 90°C y mayores), el revestimiento se piroliza, dando como resultado una capa de carbón fuerte y dura con una excelente protección térmica.
- El aditivo puede comprender (a) y/o (b) y una combinación de (c) y (d).
- El aditivo puede comprender una de las siguientes combinaciones:
- 40 - (a) + (c),
- (a) + (d),
- (a) + (c) + (d),
- (b) + (c),
- (b) + (d),
- 45 - (b) + (c) + (d),

- (a) + (b) + (c),
- (a) + (b) + (d), o
- (a) + (b) + (c) + (d).

5 Preferiblemente, la relación en peso de la suma de (a) + (b) a la suma de (c) + (d) en el aditivo es de 0,4 a 10,0:1,0, por ejemplo de 1,0 a 10,0:1,0, de 1,5 a 10,0:1,0, por ejemplo de 0,4 a 7:1.

Preferiblemente, la suma total de (c) + (d) presentes en la composición de revestimiento no excede de 5,0% en peso, y la suma total de (a) + (b) presentes en la composición de revestimiento no excede de 20,0% en peso, en donde el % en peso se calcula sobre el peso total de los componentes no volátiles en la composición de revestimiento.

10 Los ejemplos de átomos metálicos/metaloides preferidos de (a) se seleccionan de uno o más de Si, Ti, Al y/o Zr (Si es un metaloide y Ti, Al y Zr son metales). Preferiblemente, por lo tanto, los átomos metálicos de (a) se seleccionan independientemente de Al, Ti o Zr y los átomos metaloides de (a) son Si.

15 Los ejemplos de (a) que pueden usarse solos o en combinación son: ortosilicatos de alcoxi-C₁-C₆ o ariloxi, ortotitanatos de alcoxi-C₁-C₆ o ariloxi, aluminatos de alcoxi-C₁-C₆ o ariloxi, circonatos de alcoxi-C₁-C₆ o ariloxi, o derivados prehidrolizados de los mismos.

Los ejemplos de átomos metálicos/metaloides de (c) y (d) se seleccionan de uno o más de Al, Ti, Si, Mg, Zn, Zr, Na y/o K (Si es un metaloide y Al, Ti, Mg, Zn, Zr, Na y K son metales). Preferiblemente, por tanto, los átomos metálicos de (c) y (d) se seleccionan independientemente de uno o más de Al, Ti, Mg, Zn, Zr, Na y/o K y los átomos metaloides de (c) y (d) son Si.

20 Los ejemplos de (c) incluyen uno o más de los siguientes: Al₂O₃, Al(OH)₃, TiO₂, ZnO, SiO₂, silicato de aluminio, caolín y arcilla de China. Un ejemplo (d) incluye Al(OH)₃.

25 El polímero orgánico puede ser un polímero orgánico termoplástico y/o un polímero orgánico termoendurecible. Si el polímero es un polímero termoendurecible, tiene preferiblemente un peso molecular medio numérico (M_n) en el intervalo de 300 a aproximadamente 3.000. Por ejemplo, el polímero orgánico puede ser una resina con funcionalidad epoxi, y la composición de revestimiento puede comprender además un agente de curado con funcionalidad amina.

El uno o más alcóxido(s) metálico(s)/metaloide(s) (a) puede tener por ejemplo la estructura según la Figura 1

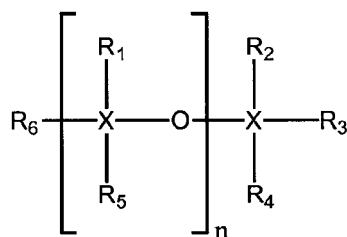


Figura 1

en donde

30 X se selecciona de Si, B, Na, Mg, Ti, Zr, Zn, Al,

n es 0 o un número entero entre 1 y 29; y

R₁-R₆ son radicales orgánicos monovalentes iguales o diferentes, en donde al menos uno de los grupos laterales orgánicos de radicales monovalentes es un grupo alquilo-C₁-C₆ y/o ariloxi.

35 Otra realización de la invención es un sustrato que comprende una capa de revestimiento formada aplicando la composición de revestimiento intumescente descrita en la presente memoria sobre la superficie del sustrato, dejando luego que la composición se seque y/o cure. Convenientemente, la composición de revestimiento se seca/cura a temperatura ambiente (p.ej., -5°C a 40°C).

40 Otra realización de la invención es un método para preparar una composición de revestimiento intumescente mediante la adición del aditivo definido en la presente memoria a una composición de revestimiento que comprende un polímero orgánico y un espumífico, en donde el aditivo se añade de manera que:

la suma total de (c) y (d) presentes en la composición de revestimiento no excede de 10,0% en peso,

la suma total de (a) y (b) presentes en la composición de revestimiento no excede de 50,0% en peso,

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

- 5 Otra realización de la invención es un método para proteger las estructuras del fuego o del calor, revistiendo una estructura con la composición de revestimiento intumescente definida en la presente memoria y dejando que la composición de revestimiento forme un revestimiento.

Un ejemplo específico de una composición de revestimiento de la invención es una composición de revestimiento que comprende un polímero orgánico, un espumífico y un aditivo, comprendiendo el aditivo átomos metálicos/metaloides de

- 10 (i) un alcóxido metálico/metaloides que tiene una cadena principal M-O lineal, por ejemplo que tiene la estructura según la Figura 1 (definida en la presente memoria)

y

- 15 (ii) uno o más óxido(s) metálico(s), óxido(s) metaloides y/o hidróxido(s) metálico(s) definidos en la presente memoria, y preferiblemente en donde los átomos metálicos/metaloides se seleccionan de Ti, Zr, Mg, Na, Ca, Si o B,

y en donde

la suma total de (i) presente en la composición de revestimiento no excede de 50,0% en peso, y

la suma total de (ii) presente en la composición de revestimiento no excede de 10,0% en peso, y

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

20 Descripción detallada

(a) Alcóxido(s) metálico(s)/metaloides que comprenden al menos un grupo funcional seleccionado de grupos alquiloxi C₁-C₆ y ariloxi

Para evitar dudas, "alcóxido metálico/metaloides" significa alcóxido metálico o alcóxido metaloides.

- 25 El alcóxido metálico/metaloides que comprende alquiloxi-C₁-C₆ y/o ariloxi puede tener una cadena principal de metal/metaloides-oxígeno (M-O) con una estructura lineal, ramificada, de escalera y/o de jaula. Al menos un alquiloxi-C₁-C₆ y/o ariloxi está unido a los átomos metálicos/metaloides (M).

Para evitar dudas, el alcóxido metálico/metaloides puede comprender también enlaces metal/metaloides-hidroxilo (M-OH).

- 30 Los grupos alquiloxi-C₁-C₆ adecuados incluyen, por ejemplo, metiloxi, etiloxi, propiloxi, por ejemplo n-propiloxi e isopropiloxi, butiloxi, por ejemplo n-butiloxi, isobutiloxi, sec-butiloxi y terc-butiloxi, pentiloxi, hexiloxi, y los grupos ariloxi adecuados incluyen, por ejemplo, feniloxi, etiloxi, propiloxi e isopropiloxi.

Los metales adecuados en el alcóxido metálico son sodio (Na), calcio (Ca), magnesio (Mg), titanio (Ti), circonio (Zr), cinc (Zn) y aluminio (Al). Los metaloides adecuados incluyen boro (B), silicio (Si). Un metaloides preferido es silicio (Si).

- 35 Preferiblemente, los átomos metálicos/metaloides (M) del (de los) alcóxido(s) metálico(s)/metaloides(s) se seleccionan de Si, Ti, Al o Zr, y lo más preferiblemente Si. Preferiblemente, por lo tanto, los átomos metálicos del alcóxido metálico se seleccionan de Ti, Al o Zr, y los átomos metaloides del alcóxido metaloides son átomos de Si.

El alcóxido metálico/metaloides puede comprender también otros grupos laterales orgánicos, por ejemplo, grupos alquilo C₁-C₆, arilo, acetoxi, epoxi, oxima y amina.

- 40 Los grupos alquiloC₁-C₆ incluyen metilo, etilo, propilo, por ejemplo n-propilo e isopropilo, butilo, por ejemplo n-butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo, pentilo, hexilo. Los grupos arilo incluyen grupos fenilo.

En una realización, sólo hay un átomo metálico/metaloides en la cadena principal M-O del alcóxido metálico/metaloides. En otra realización, puede haber hasta 100 átomos metálicos/metaloides en la cadena principal M-O. El número de átomos metálicos/metaloides en la cadena principal M-O puede variar entre 1 y 100, más preferiblemente 1 y 50, y lo más preferiblemente 1 y 30.

- 45 El alcóxido metálico/metaloides puede tener una cadena principal M-O lineal, teniendo por ejemplo la estructura mostrada en la Figura 1

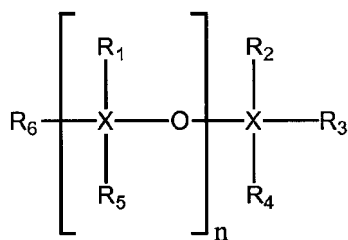


Figura 1

en donde

X se selecciona de Si, B, Na, Mg, Ti, Zr, Zn, Al, preferiblemente Si, Ti, Al o Zr, y lo más preferiblemente Si,

5 n es 0 o un número entero entre 1 y 29; Preferiblemente 0 o un número entero entre 1 y 19, y lo más preferiblemente 0 o un número entero entre 1 y 9; y

R₁-R₆ son radicales orgánicos monovalentes iguales o diferentes, en donde al menos uno de los grupos laterales orgánicos de radicales monovalentes es un grupo alquilo-C₁-C₆ y/o un grupo ariloxi. Opcionalmente R₁-R₆ también puede ser radicales alquilo-C₁-C₆ y/o grupos hidroxilo.

10 Más que 20% de los grupos R₁-R₆ pueden ser restos alcoxi-C₁-C₆ y/o ariloxi. Más que 40% de los grupos R₁-R₆ pueden ser restos alcoxi-C₁-C₆ y/o ariloxi. Muy adecuadamente, más que 50% de los grupos R₁-R₆ son restos alcoxi-C₁-C₆ y/o ariloxi. Los radicales alcoxi-C₁-C₆ pueden ser, por ejemplo, radicales metoxi y/o etoxi. Para evitar dudas, % de grupos significa porcentaje por número (no peso).

15 Los ejemplos de alcóxidos metálicos adecuados son (i) ortosilicatos de alcoxi-C₁-C₆ o ariloxi o derivados prehidrolizados de los mismos, por ejemplo ortosilicato de tetrametilo, ortosilicato de tetraetilo, ortosilicato de tetra(iso)propilo, ortosilicato de tetrabutilo, o derivados prehidrolizados de los mismos, (ii) ortotitanatos de alcoxi-C₁-C₆ o ariloxi o derivados prehidrolizados de los mismos, por ejemplo, ortotitanato de tetraetilo, ortotitanato de tetrakisopropilo ("isopropóxido de titanio"), ortotitanato de tetrabutilo o derivados prehidrolizados de los mismos, (iii) aluminatos de alcoxi-C₁-C₆ o ariloxi o derivados prehidrolizados de los mismos, por ejemplo, metóxido de aluminio, etóxido de aluminio, isopropóxido de aluminio, tri-sec-butóxido de aluminio o sus derivados prehidrolizados, (iv) circonatos de alcoxi-C₁-C₆ o ariloxi o derivados prehidrolizados de los mismos, por ejemplo, propóxido de circonio, butóxido de circonio, terc-butóxido de circonio o derivados prehidrolizados de los mismos, (v) alcoxi-C₁-C₆ o ariloxi-polisiloxanos, por ejemplo Dow Corning US CF 2403/Xiameter RSN 2403, Wacker Silres MSE100, Wacker Silres REN 80, Wacker Silres REN 50.

25 Son alcóxidos metálicos/metaloides particularmente adecuados los ortosilicatos de alcoxi-C₁-C₆ prehidrolizados, p.ej. ortosilicato de tetraetilo pre-hidrolizado.

(b) polisiloxanos con funcionalidad hidroxil

Los polisiloxanos con funcionalidad hidroxil son compuestos que tienen una cadena principal de Si-Oxígeno (Si-O) y grupos funcionales hidroxil colgantes. La cadena principal Si-O puede tener una estructura lineal, ramificada, de escalera o cíclica.

30 Los polisiloxanos con funcionalidad hidroxil, de acuerdo con la presente invención, no comprenden grupos con funcionalidad alcoxi (de otro modo caerían en la categoría de un alcóxido metaloide (a) cuando M = Si).

Otros grupos funcionales orgánicos que pueden estar presentes en el polisiloxano con funcionalidad hidroxil son, por ejemplo, grupos alquilo-C₁-C₆, arilo, acetoxil, epoxil, oximal y amina.

35 Los grupos alquilo-C₁-C₆ incluyen metilo, etilo, propilo, por ejemplo n-propilo e isopropilo, butilo, por ejemplo n-butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo, pentilo, hexilo. Los grupos arilo incluyen grupos fenilo.

En una realización, el polisiloxano con funcionalidad hidroxil es un aceite de silicona con funcionalidad silanol.

En una realización, el polisiloxano con funcionalidad hidroxil tiene una cadena principal Si-O lineal, que comprende de 2 a 60 átomos de silicio, por ejemplo 2 a 30 átomos de silicio, o 2 a 15 átomos de silicio.

40 Los ejemplos de polisiloxanos con funcionalidad hidroxil adecuados incluyen, por ejemplo; Xiameter OHX-4010 Polymer 400CS y Bluestar Silicones Bluesil Oil 48V3 500.

(c) Óxido(s) metálico(s)/metaloide(s)

Para evitar dudas, "óxido metálico/metalloide" significa óxido metálico u óxido metaloide.

Los óxidos metálicos/metaloides son compuestos en los que los átomos metaálicos/metaloides están unidos a oxígeno.

5 Los óxidos metálicos/metaloides simples tienen sólo un tipo de ión metálico/ión, que se une a un ion óxido (O^{2-}) en proporción para equilibrar las cargas sobre el ión metálico/metaloides. Por ejemplo, el ión magnesio Mg^{2+} , el ion de aluminio Al^{3+} y el ión silicio Si^{4+} se combinan con el ión óxido O^{2-} para formar MgO (Periclase), Al_2O_3 (Corindón) y SiO_2 (Sílice).

Otros óxidos metálicos comprenden más que un tipo de ión metálico, por ejemplo $MgAl_2O_4$ (Espinela) y $FeTiO_3$ (Ilmenita).

10 Los óxidos metálicos/metaloides de acuerdo con la presente invención no comprenden restos hidroxilo o restos alcoxi (de lo contrario caerían en las categorías de (a), (b) o (d)).

Los ejemplos de metales preferidos en un óxido metálico (c) son Al, Ti, Mg, Zn, Zr, Na o K, y más preferiblemente Al, Zn, Ti. Un metaloide preferido en un óxido metaloide (c) es Si.

Los ejemplos de óxidos metálicos/metaloides adecuados que se pueden usar solos o en cualquier combinación son Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO, SiO_2 , silicato de aluminio, caolín y arcilla de china.

15 Ejemplos de grupos óxido metálico:

El Grupo de la Periclase incluye todos los óxidos metálicos que tienen iones metálicos bivalentes (dos cargas positivas) y la estructura de la halita. En esta disposición, cada ion metálico está protegido por seis iones de oxígeno a su alrededor. Sólo los iones metálicos de tamaño medio adoptan esta estructura. Los iones más pequeños están rodeados por cuatro iones de oxígeno y los más grandes por seis.

20 El Grupo de la Zincita incluye zincita. Los iones Zn^{2+} son lo suficientemente pequeños como para ser adecuadamente protegidos por cuatro iones de oxígeno. Cada oxígeno, a su vez, está rodeado por cuatro iones Zn. El cristal hexagonal resultante adopta un hábito hemimórfico.

25 El Grupo del Corindón (llamado habitualmente también Grupo de la Hematites) incluye los óxidos metálicos simples Corindón (Al_2O_3), Hematites (Fe_2O_3) y otros óxidos metálicos con la fórmula general ABO_3 . Todos tienen estructuras hexagonales con el metal rodeado por seis iones de oxígeno. Los metales pueden ser trivalentes (p.ej. Al^{3+}) o pueden ser una mezcla de metales bivalentes y tetravalentes tales como Fe^{2+} y Ti^{4+} , como en la Ilmenita.

30 El grupo de la Espinela son óxidos metálicos mixtos que contienen una combinación de metales con una fórmula general AB_2O_4 . Algunos metales son estabilizados por cuatro átomos de oxígeno en una estructura tetrahédrica mientras que otros son estabilizados por seis en una disposición octaédrica. Pueden darse aún otros en ambas posiciones.

35 El Grupo del Rutilo incluye todos los óxidos metálicos con la fórmula general MO_2 , en la que el metal es tetravalente (lleva cuatro cargas positivas). El metal está rodeado por seis iones de oxígeno, dando lugar a la estructura del rutilo. Por regla general, los metales implicados son titanio, manganeso, estaño y plomo. La Brookita, Anatasa y Rutilo son polimorfos del dióxido de titanio (TiO_2) que tienen la misma composición pero que difieren en la disposición de iones en la estructura del rutilo.

Los óxidos metálicos/metaloides pueden ser sólidos. Por sólido los autores de la invención se refieren a sólido de acuerdo con ASTM D 4359-90.

(d) Hidróxido(s) metálico(s)

40 Los hidróxidos metálicos comprenden enlaces metal-hidroxilo (enlaces M-OH). Los hidróxidos metálicos también pueden comprender opcionalmente enlaces metal-oxígeno (enlaces M-O).

Los hidróxidos metálicos simples contienen un tipo de ión metálico que está unido a un ion hidróxido (OH^-) y opcionalmente también un ion óxido (O^{2-}), en proporción para equilibrar las cargas en el ion metálico.

45 Algunos hidróxidos metálicos contienen más que un tipo de ión metálico, estando los iones metálicos unidos a iones hidróxido (OH^-) y opcionalmente también iones óxido (O^{2-}), en proporción para equilibrar las cargas en los iones metálicos.

Los hidróxidos metálicos de acuerdo con la presente invención no comprenden grupos funcionales alcoxi (de lo contrario caerían en la categoría de alcóxido metálico (a)).

Los ejemplos de metales preferidos en los hidróxidos metálicos son Al, Ti, Mg, Zn, Zr, Na y/o K. Lo más adecuadamente, el metal es Al, Zn y/o Ti.

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

Ejemplos de grupos hidróxido de metal:

- 5 El Grupo de la Diáspora incluye oxihidróxidos de metales trivalentes que incluyen Al^{3+} , Fe^{3+} y Mn^{3+} . La fórmula química general es $\text{MO}(\text{OH})$. Cada ión metálico está rodeado por seis iones negativos, tres O^{2-} y tres $(\text{OH})^-$. El Grupo de la Brucita incluye los hidróxidos de metales divalentes que incluyen Magnesio Mg^{2+} . La disposición es octaédrica con el metal en el centro. La estructura suele estar en capas, consistente en seis iones hidroxilo $(\text{OH})^-$ que rodean al ión metálico. Las capas se apilan una sobre otra y se mantienen unidas por enlaces de hidrógeno débiles.

Los hidróxidos metálicos pueden ser sólidos. Por sólido los autores de la invención se refieren a sólido de acuerdo con ASTM D 4359-90.

El aditivo debe comprender (i) (a) y/o (b), y (ii) (c) y/o (d),

- 10 Sorprendentemente, los inventores encontraron que si (a) y/o (b) se combinan con (c) y/o (d), en las cantidades definidas en la presente memoria, existe una mejora sinérgica en el comportamiento al fuego del revestimiento intumescente, sin disminución, sorprendentemente, en la resistencia del carbón, dando como resultado un carbón particularmente superior con respecto tanto a la resistencia como al comportamiento al fuego.

Por ejemplo, el aditivo puede comprender las siguientes combinaciones:

- 15
- (a) + (c)
 - (a) + (d)
 - (a) + (c) + (d)
 - (b) + (c)
 - (b) + (d)
- 20
- (b) + (c) + (d)
 - (a) + (b) + (c)
 - (a) + (b) + (d)
 - (a) + (b) + (c) + (d)

- 25 Es alcanzable un rendimiento particularmente bueno cuando (a) y/o (b) se combinan con (c) y/o (d), y la relación en peso de la suma de (a) + (b) a la suma de (c) + (d) en el aditivo es de 0,4 a 10,0:1,0, por ejemplo de 1,0 a 10,0:1,0, de 1,5 a 10,0:1,0, por ejemplo de 0,4 a 7:1, es decir, (a) + (b): (c) + (d) es 0,4 a 7:1.

La suma total de (c) + (d) presente en la composición de revestimiento no debe exceder de 10% en peso.

- 30 La composición de revestimiento puede comprender (c), (d) o (c) + (d). En todas las situaciones, la suma total de (c) y (d) presentes en la composición de revestimiento no debe exceder de 10,0% en peso, es decir, la cantidad máxima de (c), o (d), o (c) + (d), que puede estar presente en la composición de revestimiento es 10,0% en peso, en donde el % en peso se calcula sobre el peso total de los componentes no volátiles en la composición de revestimiento.

En una realización preferida, la suma total de (c) + (d) presentes en la composición de revestimiento no excede de 8,0% en peso, no excede de 6,0% en peso y lo más preferiblemente no excede de 5,0% en peso.

- 35 El uso de (c) y (d) en estas bajas cantidades potencia en gran medida la resistencia del carbón, sin disminuir el comportamiento al fuego del revestimiento intumescente.

Por ejemplo, el peso total de (c) y/o (d) en la composición de revestimiento puede variar de 0,1 a 10,0% en peso, de 0,1 a 8,0% en peso o de 1,0 a 6,0% en peso.

Por ejemplo, la composición de revestimiento puede comprender uno o una combinación de

- 40
- Al_2O_3 en una cantidad de 0,1-8,0% en peso, por ejemplo 0,5-3,0% en peso,
 - $\text{Al}(\text{OH})_3$ en una cantidad de 0,1-8,0% en peso, por ejemplo 0,5-4,0% en peso, y
 - TiO_2 en una cantidad de 0,1-8,0% en peso, por ejemplo 1,0-5,0% en peso.

a condición de que el peso total de (c) (Al_2O_3 , TiO_2) y (d) ($\text{Al}(\text{OH})_3$) no exceda de 10,0% en peso, preferiblemente no exceda de 8,0% en peso, y preferiblemente además no exceda de 6,0% en peso, y lo más preferiblemente no exceda de 5,0% en peso, en donde el % en peso se calcula sobre el peso total de los componentes no volátiles en la

composición de revestimiento.

La suma total de (a) y (b) presentes en la composición de revestimiento no debe exceder de 50% en peso

Es esencial que la suma total de (a) + (b) presentes en la composición de revestimiento no exceda de 50,0% en peso, es decir, la cantidad máxima de (a), (b) o (a) + (b) es 50,0% en peso, en donde el % en peso se calcula sobre el peso total de los componentes no volátiles en la composición de revestimiento.

Preferiblemente, la suma total de (a) + (b) presentes en el revestimiento no excede de 20,0% en peso.

Preferiblemente, la suma total de (c) + (d) presentes en la composición de revestimiento no excede de 5,0% en peso, y la suma total de (a) + (b) presentes en la composición de revestimiento no excede de 20,0% en peso, en donde el % en peso se calcula sobre el peso total de los componentes no volátiles en la composición de revestimiento.

El polímero orgánico

El polímero de la composición de revestimiento intumesciente tiene una naturaleza orgánica. Por naturaleza orgánica, los autores de la invención se refieren a que el polímero contiene carbono. Esto significa que un agente de carbonización adicional no es un componente esencial en la composición de revestimiento.

El polímero orgánico puede ser uno o más polímero(s) orgánico(s) termoplástico(s), uno o más polímero(s) orgánico(s) termoendurecible(s), o una combinación de polímero(s) orgánico(s) termoplástico(s) y polímero(s) termoendurecible(s).

Por regla general, el polímero orgánico termoendurecible curable tiene un peso molecular medio numérico en el intervalo de 300 a aproximadamente 3.000, preferiblemente 300-1.000.

Por regla general, el polímero orgánico termoplástico tiene un peso molecular medio numérico en el intervalo de 1.000 a aproximadamente 1.000.000, preferiblemente 10.000 a 500.000, lo más preferiblemente 50.000 a 250.000.

El peso molecular medio numérico puede medirse usando cromatografía de permeación en gel de acuerdo con el método ASTM D5296-11.

La composición de revestimiento de acuerdo con todas las realizaciones de la presente invención contiene preferiblemente de 10 a 80% en peso, más preferiblemente de 15 a 65% en peso, de 20 a 55% en peso y lo más preferiblemente de 25 a 50% en peso del polímero orgánico.

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

Los polímeros orgánicos termoendurecibles adecuados para uso en esta composición pueden ser: resinas con funcionalidad epoxi, por ejemplo resinas a base del éter diglicídico de bisfenol A o polisiloxanos con funcionalidad epoxi, resinas de éster vinílico, por ejemplo, resinas de (met)acrilato, resinas con funcionalidad vinilo, por ejemplo polisiloxanos con funcionalidad vinilo y poliésteres insaturados, polioles, alquidos y resinas orgánicas con funcionalidad alcoxisililo, o combinaciones de los mismos. Las resinas con funcionalidad epoxi adecuadas incluyen (i) éteres poliglicídicos 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 poliglicídicos de ácidos policarboxílicos, formados por la reacción de un compuesto epoxi tal como epiclorohidrina 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 (iv) resinas epoxi que contienen grupos oxialqueno, (v) resinas epoxi novolaca, que se preparan haciendo reaccionar una epihalohidrina (por ejemplo, epiclorohidrina), con el producto de condensación de un aldehído con un fenol monovalente o polihidroxilado (p.ej. condensado de formaldehído) (vi) cualquiera de las resinas con funcionalidad epoxi mencionadas anteriormente modificadas con grupos laterales polisiloxano, (vii) una resina epoxi modificada con silicato, por ejemplo el producto de reacción de un tetraalcoxiortosilicato o un oligómero parcialmente condensado del mismo y una resina epoxi que contiene grupos hidroxilo como se describe en la solicitud de patente internacional WO 2009/019296, y (viii) mezclas de los mismos.

La resina con funcionalidad epoxi tiene preferiblemente un peso equivalente de epoxi en el intervalo de 100 a 3.000, más preferiblemente 160-1.000 g/eq, e incluso más preferiblemente 160-500 g/eq.

Los polímeros orgánicos termoendurecibles pueden ser polímeros de (met)acrilato que incluyen polímeros que tienen grupos terminales acrilato o metacrilato. Los ejemplos de polímeros con funcionalidad (met)acrilato adecuados son acrilatos de uretano, ésteres de acrilato o metacrilato derivados de una resina epoxi, acrilatos de polioliol, acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéster, acrilato de resina de melamina, acrilato de poliamida, polímeros

acrílicos que tienen grupos acrílicos colgantes y acrilatos de silicona.

Los polímeros orgánicos termoendurecibles pueden ser polisiloxanos que incluyen resinas de (met)acrilato que comprenden grupos laterales de polisiloxano, y los polisiloxanos descritos en la solicitud de patente internacional WO 2010/054984 que incluyen resinas con funcionalidad epoxi.

- 5 Si el uno o más polímero(s) orgánico(s) son uno o más polímero(s) termoendurecible(s), la composición de revestimiento comprende además uno o más agente(s) de curado para los polímeros termoendurecibles. El (los) polímero(s) termoendurecible(s) forma(n) una capa de revestimiento sobre un sustrato reaccionando (reacción de reticulación) con el (los) agente(s) de curado. La elección del agente de curado no está particularmente limitada, excepto que debe comprender grupos funcionales adecuados para reaccionar con los grupos funcionales en las resinas termoendurecibles con el fin de afectar a la reticulación. 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. Por ejemplo, para resinas orgánicas con funcionalidad epoxi, los agentes de curado adecuados comprenden grupos funcionales amina o tiol, preferiblemente grupos funcionales amina. Los ejemplos adecuados son 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. "Poli" significa que el agente de curado comprende 2 o más grupos funcionales curables.

Los ejemplos de agentes de curado de resina fenólica son resina novolaca de fenol, resina novolaca de bisfenol y poli-p-vinilfenol.

- 20 Los ejemplos de agentes de curado de amina adecuados son poliamidas, bases de mannich poliméricas, óxidos de polipropileno o polietileno con funcionalidad amina, y polisiloxanos que contienen grupos amina. Agente de curado de amina significa que el agente de curado comprende uno o más grupos -NH o -NH₂. Otros agentes de curado de amina incluyen aminosilanos, tales como alcoxi aminoalquil-silanos, 3-aminopropiltrióxosilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, y 3-aminopropilmetildietoxisilano, aminas primarias secundarias tales como N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, aminas secundarias tales como N-metil- o N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, aminosilanos modificados con poliglicoléter y propiltrimetoxisilanos con funcionalidad triamina. También pueden usarse aminosilanos similares que tienen dos o tres átomos de silicio. El agente de curado de amina también puede ser un aducto de un compuesto con funcionalidad epoxi y un compuesto con funcionalidad amina. Se proporcionan ejemplos de tales aductos en la solicitud de patente internacional WO 2007/082853. Los ejemplos de agentes de curado con funcionalidad tiol incluyen tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, resinas de polisulfuro, agentes de curado basados en tiol unidos a una cadena principal orgánica por enlaces éter, silanos con funcionalidad tiol, tales como mercaptopropiltrimetoxisilano, mercaptopropiltrióxosilano y polisiloxanos con funcionalidad tiol.

- 35 Los ejemplos de agentes de curado de polianhídrido incluyen anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido 3,6-endometilentetrahidroftálico, anhídrido hexacloroendometilentetra-hidroftálico y anhídrido metil-3,6-endometilentetrahidroftálico.

Los agentes de curado de isocianato para polioles incluyen, por ejemplo, diisocianato de metilendifenilo, diisocianato de tolueno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isofozona y formas poliméricas y mezclas de éstos.

- 40 Si la composición de revestimiento es una composición de revestimiento curable a temperatura ambiente que comprende uno o más polímero(s) termoendurecible(s), entonces el uno o más agente(s) de curado para los polímeros termoendurecibles comprendería(n) grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos funcionales del polímero orgánico termoendurecible a temperatura ambiente. Un ejemplo de una composición de revestimiento curable a temperatura ambiente es una composición de revestimiento que comprende una resina con funcionalidad epoxi y un agente de curado de amina.

- 45 Se ha encontrado que las composiciones de revestimiento que comprenden una resina epoxi, tal como una resina epoxi modificada con silicato, y un agente de curado de amina forman carbones particularmente fuertes que tienen un buen comportamiento al fuego (aislamiento).

- 50 Siempre que la composición de revestimiento comprenda una resina polimérica termoendurecible, el agente de curado está preferiblemente presente en la composición en una cantidad de 1 a 20% en peso, más preferiblemente de 5 a 15% en peso, y lo más preferiblemente 7 a 12% en peso, en donde el % en peso se calcula sobre el peso total de los componentes no volátiles en la composición de revestimiento.

- 55 Los ejemplos de polímeros termoplásticos adecuados incluyen cualquiera de los siguientes, en solitario o en combinación; resinas de vinilo (p.ej., polímeros preparados a partir de uno o más monómeros insaturados tales como etileno, propileno, cloruro de vinilo, dicloroeteno, buteno, 1,3-butadieno, propeno, propildieno, hexeno, hexadieno, hexatrieno, aconilitrilo, estireno, acetato de vinilo, alcohol vinílico), por ejemplo copolímeros de etileno/ácido acrílico, polipropileno y copolímero de acrilonitrilo butadieno estireno, polietileno (baja densidad y/o baja densidad lineal); polioximetileno; poliésteres; poliéter-aminas, y copolímeros de etileno/acetato de vinilo.

Un espumífico (un "agente de soplado")

La composición de revestimiento intumesciente debe contener un espumífico. Un espumífico es uno o más compuestos que, cuando son expuestos al calor (habitualmente fuego), se descomponen y proporcionan gas de expansión. El calor suficiente para hacer que el espumífico se descomponga y produzca gas es habitualmente alrededor de 90°C o más.

- 5 Es deseable que el espumífico emita gas a una temperatura a la que el polímero orgánico sea blando pero que esté por debajo de la temperatura a la que se forma el carbón. De esta manera, el carbón que se forma se expande y es un mejor aislante. Es posible utilizar espumíficos tales como melamina, melamina formaldehído, melamina metilolada, hexametoximetilmelamina, monofosfato de melamina, bifosfato de melamina, polifosfato de melamina, pirofosfato de melamina, fosfato de dimelamina, cianurato de melamina, urea, nitrourea, dimetilurea, diciandiamida, fosfato de guanilurea, glicina o fosfato de amina fosfato, p.ej. polifosfato de amonio, isocianurato de tris(2-hidroxiethyl) ("THEIC"), azodicarbonamida, 4,4 oxibis(bencenosulfonilhidrazida), p-toluenohidrazida, p-toluenosulfonilsemicarbazida, dinitrosopentametilentetramina, 5-feniltetrazol, diazoaminobenceno. Los materiales anteriores liberan gas nitrógeno cuando se descomponen por exposición al calor. Pueden utilizarse también compuestos que liberan dióxido de carbono, vapor de agua y/o amoniaco al ser expuestos al calor, por ejemplo polifenilensulfóxido, bicarbonato de sodio, carbonato de cinc y derivados de ácido cítrico, ácido bórico y derivados de ácido bórico. El grafito expandible también se puede utilizar como espumífico.

Los espumíficos preferidos son polifosfato de amonio y melamina o derivados de la misma, usados en solitario o en combinación.

- 20 El espumífico está preferiblemente presente en la composición de revestimiento según la presente invención en una cantidad de 1 a 30% en peso, más preferiblemente 5 a 20% en peso, y lo más preferiblemente 7 a 15% en peso (en donde el % en peso se calcula sobre el peso total de los componentes no volátiles en la composición de revestimiento).

Componentes opcionales

- 25 La composición de revestimiento según todas las realizaciones de la presente invención puede comprender además un adyuvante formador de carbón como ingrediente intumesciente. Sin embargo, si cualquiera de los otros ingredientes tales como el polímero orgánico o el propio espumífico ya actúa como adyuvante formador de carbón (tal como polifosfato de amonio), puede no requerirse un adyuvante formador de carbón adicional.

- 30 Un adyuvante formador de carbón promueve la formación de un carbón cuando la composición es expuesta al fuego. Se cree que los ácidos de Lewis realizan esta función. Preferiblemente, se usan compuestos de fósforo tales como fosfatos de amonio, fosfonatosilanos, más preferiblemente polifosfato de amonio, o ácido fosfórico. También es posible utilizar otros adyuvantes formadores de carbón en lugar de o además de compuestos que contienen fósforo. El polifosfato de amonio puede usarse opcionalmente junto con isocianurato de tris-(2-hidroxiethyl) (THEIC).

- 35 El adyuvante formador de carbón puede estar presente en la composición de revestimiento en una cantidad de 10 a 70% en peso, más preferiblemente 25 a 60% en peso, y lo más preferiblemente 40 a 60% en peso (en donde el porcentaje en peso se calcula sobre el peso total de los componentes no volátiles en la composición de revestimiento).

- 40 La composición de revestimiento intumesciente según todas las realizaciones de la presente invención puede comprender además una fuente adicional de carbono, es decir adicional a la resina orgánica opcional. Son ejemplos de fuentes de carbono adicionales adecuadas el pentaeritrol, dipentaeritrol, poli(alcohol vinílico), almidón, polvo de celulosa, resinas hidrocarbonadas, cloroparafinas y plastificantes fosfatados.

La composición según todas las realizaciones de la invención puede contener también un compuesto que actúa como un catalizador para acelerar la reacción de curado del polímero orgánico termoendurecible.

- 45 Algunos de los componentes (a) (b) (c) o (d) pueden actuar como un catalizador, y de ser así, puede no ser necesario un catalizador adicional en la composición de revestimiento. Por ejemplo, los catalizadores para sistemas de curado por humedad incluyen compuestos de alcoxititanio, alcoxi-aluminino y alcoxicirconio.

- 50 Otros catalizadores adecuados para sistemas de curado por humedad son sales orgánicas de compuestos de organoestaño, tales como carboxilatos, de bismuto, por ejemplo tris(neodecanoato) de bismuto. Las sales orgánicas y/o quelatos de otros metales tales como cinc, aluminio, circonio, estaño, calcio, cobalto o estroncio, por ejemplo acetilacetato de circonio, acetato de cinc, acetilacetato de cinc, octoato de cinc, octoato estannoso, oxalato estannoso, acetilacetato de calcio, acetato de calcio, 2-etilhexanoato de calcio, naftenato de cobalto, dodecilsulfonato de calcio o acetato de aluminio, 1,8-di-azabicyclo-[5.4.0]undec-7-eno pueden ser también eficaces como catalizadores.

Los ejemplos de catalizadores 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:

- 55 Alcoholes: Etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, t-butanol, alcohol bencílico, alcohol furfúrico y otros

alcoholes alquílicos, propanodiol, butanodiol, glicerol y otros alcoholes polihidroxilados, trietanolamina, triisopropanolamina, dimetilaminoetanol y otras hidroxiaminas terciarias.

5 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-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, antracenediol, bifenilendiol y otros fenoles dihidroxilados sustituidos, floroglucinol, floroglucida, calixareno, poli(4-vinilfenol) y otros fenoles polihidroxilados.

10 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.

15 Ácidos sulfónicos: Ácido metanosulfónico y otros ácidos alquilsulfónicos, ácido p-toluenosulfónico, ácido 4-dodecibencenosulfónico y otros ácidos sulfónicos aromáticos, ácido naftalenodisulfónico, ácido dinonilnaftalenodisulfónico y otros ácidos sulfónicos polihidroxilados.

20 La composición de la invención puede contener además disolventes, pigmentos y agentes espesantes. De nuevo, algunos compuestos que entran dentro de las definiciones de (a) (b) (c) y (d) pueden actuar como un pigmento y/o un agente espesante, y en caso de que no se requieran pigmentos/espesantes adicionales (y por supuesto, no se pueden añadir en cantidades de modo que la cantidad total de (a) (b) (c) y (d) exceda los niveles permitidos por la presente invención).

Los ejemplos de disolventes adecuados son di-metilbenceno y trimetilbenceno.

25 Los ejemplos de pigmentos son dióxido de titanio (pigmento blanco), pigmentos coloreados tales como negro de humo, uno o más pigmentos de refuerzo tales como fibras, p. fibra de cerámica, fibra de vidrio o fibra de carbono, uno o más pigmentos anticorrosivos tales como wollastonita o un cromato, molibdato, fosfato o fosfonato, y/o un pigmento de carga tal como barita, talco o carbonato de calcio.

Los ejemplos de agentes espesantes incluyen sílice de partículas finas, arcilla de bentonita, aceite de ricino hidrogenado o cera de poliamida, uno o más plastificantes, dispersantes de pigmentos, estabilizantes, modificadores de superficie, retardantes de llama, agentes antibacterianos, antimohos, cargas de baja densidad, cargas endotérmicas, promotores de carbón, auxiliares de fluidez y agentes niveladores.

30 Pueden estar presentes fibras en la composición. Sin embargo su presencia no es necesaria para obtener un carbón duro. Una realización de la presente invención es por lo tanto una composición de revestimiento intumesciente que no contiene fibras o contiene menos que 3% en peso de fibras.

Además, la composición puede contener una o más resinas/polímeros orgánicos adicionales, que pueden o no contener grupos funcionales.

35 Uso y aplicación

La presente invención se refiere además al uso de la composición de revestimiento intumesciente como se describe y reivindica en la presente memoria para proteger estructuras del fuego.

40 La presente invención se refiere además a un sustrato que comprende una capa formada aplicando las composiciones intumescientes descritas y reivindicadas en la presente memoria sobre la superficie del sustrato, seguido de curar dicha composición para formar un revestimiento.

45 El espesor de la película seca de la capa de revestimiento intumesciente está típicamente entre 100 μm y 8 mm, preferiblemente 200 μm y 4 mm, para aplicaciones de fuego celulósico. Para las aplicaciones de fuego de hidrocarburos, la capa de espesor de película seca del revestimiento intumesciente está típicamente entre 500 μm y 50 mm, preferiblemente 1 mm y 25 mm. El espesor de la película seca se puede medir usando un medidor de espesor de revestimiento Elcometer 355.

50 La composición según la invención puede aplicarse como una capa superior, directamente al sustrato, o como una capa intermedia (entre la capa superior y un imprimador). Por lo tanto, cuando se aplica la composición según la presente invención, puede no ser necesaria una capa protectora independiente para proteger al sustrato, por ejemplo, de la corrosión. Y dado que el revestimiento de la invención también puede tener buenas propiedades protectoras y aspecto estético, podría utilizarse sin una capa superior independiente para mejorar la apariencia y/o proteger la capa intumesciente contra los efectos de la intemperización atmosférica.

La composición de revestimiento es típicamente un líquido cuando se aplica. La composición de revestimiento se aplica típicamente a temperatura ambiente, aunque puede calentarse después de su aplicación (por ejemplo hasta 60°C, para reducir su viscosidad). Las composiciones de revestimiento líquidas pueden aplicarse por métodos

convencionales, por ejemplo por pulverización sin aire, por vertido (usado en moldes), cepillado o trituración.

5 Por regla general, la viscosidad de la composición de revestimiento es adecuada para permitir una eficaz atomización y formación de gotitas bajo las condiciones de alto cizallamiento asociadas con técnicas de aplicación de pulverización sin aire de componente múltiple a temperatura ambiente. Sin embargo, la composición de revestimiento puede precalentarse hasta temperaturas de 50 o 60°C en el equipo de pulverización sin aire para reducir la viscosidad de la composición de revestimiento.

10 La composición de revestimiento intumesciente puede aplicarse en uno, o en dos o más envases. Por ejemplo, puede suministrarse en dos 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 uno o más polímero(s) termoendurecible(s) y un segundo envase que comprende uno o más agente(s) de curado para el (los) polímero(s) termoendurecible(s). El primer envase y el segundo envases se mezclan entre sí antes de la aplicación sobre el sustrato.

15 La composición puede curarse y/o secarse a temperatura ambiente, por ejemplo de -5°C a 40°C y, de ser así, es adecuada para aplicación a estructuras grandes donde el curado por calor no es práctico cuando la temperatura es baja. La composición de la invención puede curarse y/o secarse alternativamente a temperaturas elevadas, por ejemplo desde 40°C o 50°C hasta 100°C, si se desea. La hidrólisis de grupos alcoxi unidos por silicio depende de la presencia de humedad: en casi todos los climas la humedad atmosférica es suficiente, pero puede ser necesario añadir una cantidad controlada de humedad a la composición cuando se curan a temperatura sub-ambiente o cuando se curan en lugares de humedad muy baja (desiertos). Preferiblemente, el agua se envasa por separado de cualquier compuesto que contenga grupos alcoxi unidos a metal/metaloide (habitualmente silicio). La composición según todas las realizaciones de la presente invención tiene preferiblemente un contenido de sólidos de al menos 50% en peso (% en peso), más preferiblemente al menos 80% en peso y lo más preferiblemente al menos 85% en peso, en base al peso total de la composición. El contenido de sólidos se basa en un cálculo teórico del disolvente en la formulación excluyendo el que se liberaría tras el curado.

20 El Contenido Orgánico Volátil (VOC) de la composición de revestimiento tal como está presente en una lata de pintura (es decir, antes del curado) preferiblemente no excede de 250 g/l y lo más preferiblemente es menor que 100 g/l de disolvente por litro de la composición. Se puede calcular el VOC.

25 Los valores anteriores se refieren a los de la composición completa. Por lo tanto, para una composición que tiene la forma de una composición de 2 envases, se refieren al contenido de sólidos y al VOC de la composición después de que los dos envases se han combinado.

30 La composición según todas las realizaciones de la presente invención puede aplicarse sobre diversos sustratos. Es particularmente adecuada para ser aplicada sobre sustratos metálicos, más particularmente sustratos de acero. Debido a la resistencia del carbón, el intumesciente es particularmente adecuado para proteger las estructuras de los fuegos de hidrocarburos, por ejemplo, los fuegos de chorro, es decir, alta temperatura, alto flujo de calor, llamas de alta velocidad. Por tanto, algunas composiciones según la presente invención también pueden ser aplicadas a sustratos en zonas expuestas a fuegos de chorro.

35 La composición puede aplicarse por métodos convencionales para aplicar composiciones intumescentes, tales como pulverización o trituración. La invención se elucidará con referencia a los siguientes ejemplos. Éstos están destinados a ilustrar la invención, pero no deben ser interpretados como limitativos de ninguna manera del alcance de la misma.

Ejemplos

Preparación de muestras - Composiciones de revestimiento 1 a 4

45 Las composiciones de revestimiento 1 a 4 se prepararon mezclando primero todos los componentes enumerados en la Tabla 1, excepto el agente de curado por dispersión de alta velocidad. A continuación, se añadió el agente de curado de poliamida y cada una de las composiciones de revestimiento intumescentes de ensayo se aplicó a continuación a paneles de acero imprimados con chorro de arena. Las composiciones 1 a 3 son ejemplos comparativos, y la composición 4 está de acuerdo con la invención.

Tabla 1

Componente (% en peso)	Composición N°			
	1*	2*	3*	4
Resina epoxi (DER331)	23,5	21,0	23,3	20,8
Ortosilicato de tetraetilo pre-hidrolizado (alcóxido de metaloide)	0,0	5,3	0,0	5,2
Isopropóxido de titanio (alcóxido metálico)	0,0	0,0	0,0	0,0
Óxido de aluminio (óxido metálico)	0,0	0,0	2,2	2,2
Hidróxido de aluminio (hidróxido metálico)	0,0	0,0	0,0	0,0
Dispersante	1,2	1,4	1,2	1,4
Disolvente xileno	1,2	1,4	1,2	1,4
Polifosfato de amonio	51,7	50,5	50,2	49,0
Melamina	10,7	10,4	10,4	10,1
Agente de curado de poliamida	11,7	10,0	11,6	9,9

* Ejemplos Comparativos

Para el ensayo del horno, los paneles de acero fueron 300x300x5mm. Los espesores de película seca de los revestimientos fueron 4 mm, medidos usando un medidor de espesor de revestimiento Elcometer 355.

- 5 Los revestimientos se dejaron curar a temperatura ambiente durante 24 horas antes del ensayo.

Ensayo del horno de los ejemplos de composición 1 a 4 (curva de calentamiento de hidrocarburos)

Se fijaron cinco termopares a la parte posterior de cada panel de acero revestido de los Ejemplos de revestimiento 1 a 4. Los paneles se montaron verticalmente en un horno de 1,5 m³ operado bajo una curva de calentamiento de hidrocarburos como se describe en BS476. La lectura del termopar media se calculó a lo largo de todo el ensayo y el tiempo hasta fallo se registró como el tiempo cuando la temperatura del termopar media alcanzó 500°C. Los resultados se encuentran en la Tabla 2.

- 10

Tabla 2-Resultados del ensayo del horno - Curva de calentamiento de hidrocarburos

Composición N°	Tiempo hasta fallo (min)
Ejemplo 1	23
Ejemplo 2	36
Ejemplo 3	46
Ejemplo 4	53

Preparación de muestras - Composición de revestimiento 5 (de acuerdo con la invención)

- 15 La composición de revestimiento 5 se preparó mezclando entre sí primero todos los componentes enumerados en la Tabla 3, excepto el agente de curado por dispersión de alta velocidad. A continuación, se añadió el agente de curado de poliamida y cada una de las composiciones de revestimiento intumescentes de ensayo se aplicó a continuación a paneles de acero imprimados con chorro de arena.

Tabla 3

Componente (% en peso)	
Resina epoxi (DER331)	15,9
Ortosilicato de tetraetilo prehidrolizado (alcóxido de metaloide)	4,0
Isopropóxido de titanio (alcóxido metálico)	7,1
Óxido de aluminio (óxido metálico)	0,8
Hidróxido de aluminio (hidróxido metálico)	1,2
Dispersante	1,3
Disolvente xileno	1,3
Polifosfato de amonio	50,4
Melamina	10,4
Agente de curado de poliamida	7,6

Para el ensayo del horno, el panel de acero fue 300x300x5mm. El espesor de película seca del revestimiento fue 4 mm, medido usando un medidor de espesor de revestimiento Elcometer 355.

- 5 El revestimiento se dejó curar a temperatura ambiente durante 24 horas antes del ensayo.

Ensayo del horno del Ejemplo de Composición 5 y comparación con un intumescente a base de epoxi comercial (curva de calentamiento celulósico)

El comportamiento al fuego proporcionado por el Ejemplo de Composición 5 y un intumescente comercial a base de epoxi se evaluó según BS476.

- 10 Se fijaron cinco termopares a la parte posterior de cada panel de acero revestido. Los paneles se montaron verticalmente en un horno de 1,5 m³ operado bajo una curva de calentamiento celulósico como se describe en BS476. La lectura del termopar media se calculó a lo largo de todo el ensayo y se registró el Tiempo hasta Fallo como el tiempo cuando la temperatura del termopar media alcanzó 500°C. Los resultados se encuentran en la Tabla 4.

- 15 Tabla 4-Resultados del ensayo del horno-Curva de calentamiento celulósico

Composición N°	Tiempo hasta fallo (min)
Ejemplo 5	81
Intumescente a base de epoxi comercial líder	74

Preparación de muestras - Composiciones de revestimiento 6 y 7

- 20 Las composiciones de revestimiento 6 y 7 se prepararon mezclando primero todos los componentes enumerados en la Tabla 5, excepto el agente de curado por dispersión de alta velocidad. A continuación, se añadió el agente de curado de poliamida y cada una de las composiciones de revestimiento intumescentes de ensayo se aplicó a continuación a paneles de acero imprimados con chorro de arena. La composición 7 es un ejemplo comparativo, la composición 6 está de acuerdo con la invención.

Tabla 5

Componente (% en peso)	Composición N°	
	6	7*
Resina epoxi (DER331)	19,8	18,5
Ortosilicato de tetraetilo prehidrolizado (alcóxido de metaloide)	5,0	4,6
Isopropóxido de titanio (alcóxido metálico)	0,0	0,0
Óxido de aluminio (óxido metálico)	0,0	0,0
Hidróxido de aluminio (hidróxido metálico)	1,6	30,7
Dispersante	1,3	1,3
Disolvente xileno	1,3	1,3
Polifosfato de amonio	51,1	28,9
Melamina	10,4	10,6
Agente de curado de poliamida	7,6	9,4

* Ejemplo Comparativo

Para el ensayo del calorímetro de cono, las composiciones de revestimiento se aplicaron a paneles de acero de 100x100x4 mm. Los espesores de película seca de los revestimientos fueron 700 µm.

- 5 Los revestimientos se dejaron curar a temperatura ambiente durante 24 horas antes del ensayo.

Ensayo térmico del calorímetro del cono de los Ejemplos de Composición 6 y 7

La capacidad relativa de protección contra incendios de los revestimientos de los Ejemplos 6 y 7 se determinó mediante la técnica térmica del calorímetro de cono, que es una técnica basada en laboratorio citada en varios artículos académicos revisados. (Bartholmai, M, Schartel, B, FRPM '05, BAM, Berlín, Alemania 7-9 Sept 2005).

- 10 La técnica empleó un cono calefactor (diámetro 160 mm) que proporciona un flujo de calor de 50 KW/m² para simular un incendio. Se pegó con cinta un termopar al lado no revestido del panel revestido y después se colocó el panel en un soporte de muestras que deja la superficie pintada abierta al calentador cónico. El termopar se unió a un registrador de datos Grant 2020 serie ardilla para leer la evolución de la temperatura a medida que se calienta el lado revestido. La muestra se colocó a una distancia de 25 mm del borde del cono. El Tiempo hasta Fallo de la muestra se toma como el tiempo que tarda el termopar en registrar una temperatura de cara posterior de 400°C. Los resultados se encuentran en la Tabla 6.
- 15

Tabla 6 - Resultados del ensayo del calorímetro de cono

Composición N°	Tiempo hasta fallo (min)
Ejemplo 6	44
Ejemplo 7	5

- 20 Ensayo de resistencia del carbón - Ensayo comparativo del revestimiento de la presente invención (Ejemplo 4) frente a intumescente comercial a base de epoxi

Se usó un medidor de fuerza Mecmesin AFG 100N para medir la resistencia del carbón del revestimiento del Ejemplo 4 producido mediante el ensayo del horno y la resistencia de un carbón de un intumescente a base de epoxi comercial producido por ensayo de horno.

5 Antes del ensayo, se dejó que los carbones se enfriaran a temperatura ambiente. El carbón enfriado se colocó después bajo un émbolo de medida de fuerza (diámetro 20 mm) de un medidor de fuerza Mecmesin AFG 100N. Se usó un motor paso a paso para impulsar el émbolo hacia los carbones a una velocidad constante. La fuerza resistiva ejercida sobre el émbolo por el carbón se registró en un registrador de datos Grant 2020 serie ardilla a medida que el émbolo se desplaza desde la superficie del carbón hacia el sustrato de acero. Cuanto más alta sea la resistencia del carbón a la fuerza del émbolo, más duro es el carbón y más alta la lectura del medidor de fuerza. Los resultados del ensayo se encuentran en la Tabla 7.

Tabla 7-Resultados del ensayo de resistencia de carbón

Composición N°	Fuerza resistiva / N		
	A 30% de compresión	A 50% de compresión	A 70% de compresión
Ejemplo 4	7	17	19
Intumescente a base de epoxi comercial líder	0,2	1	13

10 Discusión de resultados

La Tabla 2 muestra que la adición de pequeñas cantidades de alcóxido metaloide o pequeñas cantidades de óxido metálico a las composiciones de revestimiento mejora el comportamiento térmico.

Sorprendentemente, sin embargo, la combinación tanto de alcóxido metaloide como de óxidos metálicos (véase la composición 4) mejora significativamente el comportamiento térmico del revestimiento.

15 La Tabla 4 muestra que el comportamiento térmico del Ejemplo 5, cuando se ensaya bajo condiciones de fuego celulósico, es superior al de un intumescente a base de epoxi comercial líder.

20 La mejora en el comportamiento térmico proporcionada por el óxido metálico en el revestimiento en los ejemplos 1-4 (véase la Tabla 2) conduciría a alguien intuitivamente a aumentar el nivel de óxido metálico. Se conocen sistemas ignífugos basados en altos niveles de trihidrato de aluminio. Sin embargo, los resultados de la Tabla 6 muestran que un revestimiento que comprende el nivel de óxido metálico (esta alta cantidad se usa típicamente en revestimientos ignífugos) disminuye drásticamente el comportamiento al fuego del revestimiento. La composición 6, que comprende solamente una pequeña cantidad de hidróxido metálico, por otra parte, proporciona una mejor protección térmica que la composición 7, que comprende una gran cantidad de hidróxido metálico.

25 La Tabla 7 muestra que la resistencia del carbón producido por un revestimiento según la presente invención es superior a la del intumescente a base de epoxi comercial líder.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento intumescente que comprende un polímero orgánico, un espumífico y un aditivo, comprendiendo el aditivo átomos metálicos/metaloides de

(a) y/o (b), y

5 (c) y/o (d)

en donde

(a) es uno o más alcóxido(s) metálico(s)/metaloides que comprende(n) al menos un grupo funcional seleccionado entre alquiloxi-C₁-C₆ y ariloxi;

(b) es uno o más polisiloxano(s) con funcionalidad hidroxil;

10 (c) es uno o más óxido(s) metálico(s)/metaloides; y

(d) es uno o más hidróxido(s) metálico(s);

los átomos metálicos de (a), (c) y (d) se seleccionan independientemente de Ti, Zr, Al, Zn, Mg, Na, Ca, y los átomos metaloides de (a) y (c) se seleccionan independientemente de Si o B,

la suma total de (c) + (d) presentes en la composición de revestimiento no excede de 10,0% en peso;

15 la suma total de (a) + (b) presentes en la composición de revestimiento no excede de 50,0% en peso; y

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

2. La composición de revestimiento intumescente de la reivindicación 1, en donde el aditivo comprende (c) y (d).

3. La composición de revestimiento intumescente de la reivindicación 1, en donde el aditivo comprende una de las siguientes combinaciones:

20 - (a) + (c),

- (a) + (d),

- (a) + (c) + (d),

- (b) + (c),

- (b) + (d),

25 - (b) + (c) + (d),

- (a) + (b) + (c),

- (a) + (b) + (d), o

- (a) + (b) + (c) + (d).

30 4. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, en donde la relación en peso de la suma de (a) + (b) a la suma de (c) + (d) en el aditivo varía de 0,4 a 10,0:1,0.

5. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, en donde la suma total de (c) + (d) presentes en la composición de revestimiento no excede de 5,0% en peso, y la suma total de (a) + (b) presentes en la composición de revestimiento no excede de 20,0% en peso, en donde el % en peso se calcula sobre el peso total de los componentes no volátiles en la composición de revestimiento.

35 6. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, preferiblemente en donde los átomos metálicos de (a) se seleccionan independientemente de Al, Ti o Zr, y los átomos metaloides de (a) son Si.

7. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, en donde (a) se selecciona de uno cualquiera o más de: ortosilicatos de alcoxi-C₁-C₆ o ariloxi, ortotitanatos de alcoxi-C₁-C₆ o ariloxi, aluminatos de alcoxi-C₁-C₆ o ariloxi, circonatos de alcoxi-C₁-C₆ o ariloxi, o derivados prehidrolizados de los mismos.

40 8. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, en donde preferiblemente los átomos metálicos de (c) y (d) se seleccionan independientemente de uno o más de Al, Ti, Mg, Zn, Zr, Na y K, y los átomos metaloides de (c) y (d) son Si.

9. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, en donde (c) se selecciona de uno o más de los siguientes: Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, TiO_2 , ZnO , SiO_2 , silicato de aluminio, caolín y arcilla de china.

10. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, en donde (d) es $\text{Al}(\text{OH})_3$.

5 11. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, en donde el polímero orgánico es una resina con funcionalidad epoxi y la composición de revestimiento intumescente comprende además un agente de curado con funcionalidad amina.

12. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, en donde el uno o más alcóxido(s) metálico(s)/metaloide(s) (a) tiene(n) la estructura según la Figura 1

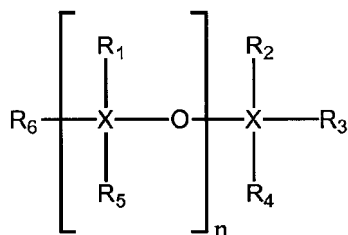


Figura 1

10 en donde

X se selecciona de Si, B, Na, Mg, Ti, Zr, Zn, Al,

n es 0 o un número entero entre 1 y 29; y

R_1 - R_6 son radicales orgánicos monovalentes iguales o diferentes, en donde al menos uno de los grupos laterales orgánicos de los radicales monovalentes es un grupo alquiloxi- C_1 - C_6 y/o un grupo ariloxi.

15 13. Sustrato que comprende una capa de revestimiento formada aplicando la composición de revestimiento intumescente según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12 sobre la superficie del sustrato, dejando después que la composición se seque y/o cure.

20 14. Un método para preparar una composición de revestimiento intumescente añadiendo el aditivo definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 a una composición de revestimiento que comprende un polímero orgánico y un espumífico, en donde el aditivo se añade de manera que:

la suma total de (c) y (d) presentes en la composición de revestimiento no excede de 10,0% en peso,

la suma total de (a) y (b) presentes en la composición de revestimiento no excede de 50,0% en peso,

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

25 15. Un método para proteger estructuras del fuego o el calor, revistiendo una estructura con la composición de revestimiento intumescente definida en cualquiera de las reivindicaciones 1-12 y dejando que la composición de revestimiento forme un revestimiento.