

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 524**

51 Int. Cl.:

C08L 63/00 (2006.01)

C08L 81/04 (2006.01)

C09D 5/18 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 181/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2012 PCT/EP2012/050827**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2012 WO12101042**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2012 E 12700694 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 2668233**

54 Título: **Composición resistente al calor elevado**

30 Prioridad:

24.01.2011 EP 11151828
08.02.2011 US 201161440556 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.04.2018

73 Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

DEOGON, MALKIT SINGH y
DEOGON, MANMOHAN SINGH

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 665 524 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 resistente al calor elevado

5 La presente invención se refiere a una composición que se puede usar para mejorar la resistencia al fuego y al calor elevado de sustratos o estructuras revestidas con dicha composición, en particular, composiciones que se expandirán cuando se expongan a condiciones de calor elevado o fuego para formar un residuo carbonoso sustancialmente estable y protector.

10 Muchos materiales, como el acero, pierden rápidamente su fuerza y fallan debido a una pérdida en la integridad estructural en un incendio. El colapso estructural de bloques de oficinas de "gran altura", instalaciones de petróleo y gas u otras infraestructuras, y la rotura de recipientes de proceso o de tuberías como resultado de un incendio pueden ser catastróficos en términos de escalada del incidente, daños a la propiedad, e incluso pérdida de vidas.

15 Los revestimientos intumescentes se usan en muchas estructuras para retrasar los efectos de un incendio. El revestimiento ralentiza la velocidad de aumento de la temperatura del sustrato al que se aplica el revestimiento. El revestimiento aumenta por lo tanto el tiempo antes de que la estructura falle debido al calor del fuego. El tiempo adicional hace que sea más probable que los bomberos puedan extinguir el incendio o al menos aplicar agua de refrigeración antes de que la estructura falle.

Los revestimientos intumescentes contienen generalmente alguna forma de aglutinante resinoso, por ejemplo, un polímero resistente a altas temperaturas reticulado tal como una resina epoxi o un polímero de vinil tolueno/estireno acrílico. El aglutinante resinoso forma el revestimiento duro. Si hay una resina epoxi en el aglutinante, el aglutinante también proporciona una fuente de carbono que, en un incendio, se convierte en un residuo carbonoso.

20 En la técnica se conoce una gama de métodos para tratar sustratos inflamables o termosensibles tales como materiales de construcción, por ejemplo, madera estructural o acero, materiales decorativos interiores, por ejemplo, madera contrachapada o paneles de fibra de densidad media o alta, o cableado eléctrico aislado. En el documento de patente GB 2159522 se describe un sistema de revestimiento ablativo que comprende una mezcla reactiva de resinas epoxi y polisulfuro, un agente de curado de amina, materiales inorgánicos, y fibras carbonáceas preoxidadas. Este revestimiento puede proporcionar protección térmica en un ambiente erosivo y de alta temperatura.

En el documento de patente EE.UU. 4.965.296 se describe un material de revestimiento ignífugo que incluye un material intumesciente fluido y partículas conductoras de diversos tamaños.

30 En el documento de patente EE.UU. 5.925.457 se describe un sistema de revestimiento intumesciente que comprende dos componentes de espuma diferentes. Los dos componentes de espuma se proporcionan en una disposición de tipo laminado, que impone restricciones a la forma en que este sistema se puede aplicar a las superficies que se deben proteger contra un incendio.

35 En el documento de patente EE.UU. 6.096.812 se describe un revestimiento ignífugo intumesciente a base de epoxi de baja densidad, que tiene una densidad por debajo de aproximadamente 1,10 gramos/cm³, y un método para formarlo. Este método incluye las etapas de formar una masilla intumesciente basada en epoxi, que tiene partículas diminutas de sílice amorfa dispersas en la misma. La masilla se pulveriza luego en gotitas sobre al menos una superficie de un sustrato para formar un revestimiento de masilla de baja densidad sobre la superficie. El revestimiento de masilla de baja densidad luego se cura para formar un revestimiento ignífugo intumesciente de baja densidad. En este documento de patente publicado, se describen composiciones de revestimiento de tipo Chartek®.

40 En el documento de patente WO 91/11498 se describe un sistema basado en una combinación de cantidades comparativamente pequeñas (por ejemplo, 3-20% en peso) de minerales laminares exfoliables tales como grafito expandible con uno o más aglutinantes y uno o más de una gama de materiales intumescentes formadores de residuo carbonoso tales como agentes carbonílicos, ácidos y catalizadores productores de ácidos, agentes de soplado, formadores de residuo carbonoso y estabilizantes.

45 En el documento de patente WO 97/01596 se describe una composición intumesciente de película delgada para proteger un sustrato frente al fuego y extremos térmicos, que incluye un aglutinante polimérico, un disolvente, un agente carbonífico, un agente espumífico, un catalizador, y al menos algunos aditivos elegidos a partir de una fuente de carbono, boro elemental finamente dividido, un aducto de estearato metálico con alúmina, y un ácido graso conjugado. Las composiciones proporcionan residuos carbonosos que tienen una eficacia enormemente aumentada, mayor espesor, mejores características físicas, que incluyen tenacidad de la estructura celular y física, y mayor resistencia a la oxidación por fuego y por productos químicos presentes en incendios.

50 En el documento de patente WO 97/19764 se describe una composición de revestimiento ablativa al calor que comprende una resina de epoxi silano, una resina epoxi, un intermedio de silicona, un poliéter modificado con silicio, un aminosilano, un catalizador organometálico, un disolvente orgánico, agua y una carga. Se tarda aproximadamente una semana a temperatura ambiente para curar este revestimiento, lo cual es un tiempo relativamente largo.

En el documento de patente WO 98/03052 se describen composiciones de revestimiento intumescentes que comprenden un polímero no basado en silicona como aglutinante y una pequeña cantidad de platino. Las composiciones también comprenden sales de tetrafluoroborato. En una realización preferida, el aglutinante es una resina de polisulfuro epoxi.

5 En el documento de patente WO 2010/054984 se describe una composición intumescente que comprende: A) un aglutinante que comprende (i) una resina que comprende una cadena de polisiloxano o un precursor para dicha cadena, (ii) opcionalmente una resina orgánica, y (iii) al menos un tipo de grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupos epoxi, amino, mercaptano, ácido carboxílico, acrililoilo, isocianato, alcoxisililo, y anhídrido, estando presentes dichos grupos funcionales como grupos colgantes y/o terminales en dicha resina que comprende
10 una cadena de polisiloxano o el precursor de dicha cadena, y/o en la resina orgánica, con la condición de que si el aglutinante contiene grupos alcoxisililo como el único tipo de dichos grupos funcionales, estos grupos alcoxisililo están presentes en la resina orgánica, B) un compuesto capaz de reaccionar con, o catalizar la reacción entre, los grupos funcionales, y C) un agente espumífico y un adyuvante formador de residuo carbonoso.

15 Con la excepción del documento de patente EE.UU. 6.096.812, ninguno de los documentos de patente publicados anteriores ha dado como resultado ningún sistema de revestimiento con propiedades iguales o incluso mejores que uno de los sistemas de mejor rendimiento que está disponible comercialmente en la actualidad, a saber, Chartek® 7 y Chartek® 8 (ambos ex International Protective Coatings/AkzoNobel). Chartek® 7 es un revestimiento de protección contra incendios a base de epoxi que actúa principalmente como un revestimiento de barrera para evitar la corrosión de un sustrato de acero. En un incendio, este revestimiento aísla al acero para que no alcance temperaturas críticas
20 de fallo. Actualmente, Chartek® 7 es el único revestimiento de protección contra incendios que cumple con la norma de revestimiento protector Norsok M501 (revisión 5) sin la necesidad de aplicar una capa superior separada, lo que significa que este producto/sistema 1) proporciona una protección óptima de la instalación 2) con una necesidad mínima de mantenimiento (por lo que es fácil de mantener), y 3) de sencilla aplicación.

Este ensayo Norsok M501 también se conoce como ensayo de resistencia a la intemperie o de durabilidad.

25 Uno de los métodos para evaluar las propiedades de resistencia al fuego de un sustrato es exponer el sustrato a un incendio de chorro de acuerdo con el método de ensayo ISO22899. Chartek® 7 proporciona una protección contra un incendio de chorro de aproximadamente 60 minutos con un espesor de película seca de 10 mm. Existe una clara necesidad de productos que proporcionen protección contra un incendio de chorro durante más tiempo, más de 60 minutos con un espesor de película seca de 10 mm.

30 Se descubrió que la composición de acuerdo con la presente invención puede proporcionar una protección del sustrato contra un incendio de chorro de no más de 80 minutos con un espesor de película seca de 10 mm, lo que es un aumento significativo y un cambio sustancial en comparación con productos intumescentes y/o resistentes al fuego que están actualmente disponibles. Se descubrió además que la composición de acuerdo con la presente invención también genera menos humo cuando se somete a ensayo de acuerdo con la resolución IMO MSC 61 (67).

35 Otro método para evaluar las propiedades de resistencia al fuego de un sustrato es exponer el sustrato a un incendio de charco, también conocido como rendimiento de hidrocarburos. Este rendimiento de hidrocarburos se puede someter a ensayo de acuerdo con BS476 parte 20 (Método para la determinación de la resistencia al fuego de los elementos de la construcción). La composición de acuerdo con la presente invención también muestra un mejor rendimiento de hidrocarburos que los productos actualmente disponibles en el mercado.

40 Ninguno de los documentos anteriormente referidos proporciona una guía clara sobre cómo se puede obtener una composición que muestre una buena resistencia a un incendio de chorro en combinación con una buena resistencia a un incendio de charco. La razón principal de esto es que actualmente se tiene poca información sobre cómo los diversos componentes de la composición interactúan entre sí, en particular, cuando están expuestos a las altas temperaturas y/o al entorno erosivo de un incendio de chorro o un incendio de charco. Los productos que se
45 encuentran en el mercado muestran una buena resistencia al incendio de chorro o una buena resistencia al incendio de charco, pero nunca una combinación de ambas propiedades.

Sorprendentemente, se encontró una composición de revestimiento que muestra una resistencia superior al incendio de chorro (> 50% mejor que los sistemas actualmente conocidos), una muy buena resistencia al incendio de charco, un bajo nivel de generación de humo, y un buen rendimiento de resistencia a la intemperie. La composición
50 resistente al calor de acuerdo con la presente invención comprende:

- un polisulfuro,
- una resina epoxi,
- un compuesto seleccionado de compuestos que tienen un grupo amino secundario y/o terciario, y compuestos que tienen un grupo amido,
- 55 - un polisiloxano, y

- fibras.

Dentro del marco de la presente invención,

5 - un grupo amino primario es un grupo en el que un átomo de nitrógeno está directamente conectado a dos átomos de hidrógeno, esto se puede representar como R^1NH_2 (en donde R^1 puede ser cualquier grupo orgánico, excepto hidrógeno)

- un grupo amino secundario es un grupo en el que un átomo de nitrógeno está directamente conectado a un átomo de hidrógeno, esto se puede representar como R^1R^2NH (en donde R^1 y R^2 pueden ser cualquier grupo orgánico, excepto hidrógeno),

10 - un grupo amino terciario es un grupo en el que un átomo de nitrógeno no está directamente conectado a un átomo de hidrógeno, esto se puede representar como $R^1R^2R^3N$ (en donde R^1 , R^2 y R^3 pueden ser cualquier grupo orgánico, excepto hidrógeno)

- un grupo amido es un grupo en el que un átomo de nitrógeno está unido a un carbonilo, este se puede representar como $R^1CONR^2R^3$ (en donde R^1 , R^2 y R^3 pueden ser cualquier grupo orgánico, incluido el hidrógeno)

15 En general, una composición resistente al fuego y/o intumescente se puede caracterizar por ingredientes que tienen una o más de las siguientes funciones:

- un aglutinante resinoso,

- una fuente de carbono,

- un potenciador de conversión de carbono,

- un agente espumífico,

20 - un potenciador para la estabilidad y/o la resistencia del residuo carbonoso, y

- varios aditivos para mejorar la humectación/tensión superficial/resistencia a la abrasión/etc.

Algunos de los ingredientes en la composición sólo pueden tener una función, otros ingredientes pueden tener dos o más funciones en la composición.

25 En la composición de acuerdo con la presente invención, el polisulfuro es uno de los ingredientes del aglutinante resinoso.

30 Los polisulfuros adecuados se pueden obtener mediante la policondensación de bis-(2-cloroetil-)formal con polisulfuro alcalino. Durante esta reacción, la longitud de la cadena y la ramificación se pueden variar, dependiendo del tiempo de reacción y la introducción de componentes adicionales a la reacción. Los polisulfuros son normalmente líquidos con viscosidad de media a alta de un color marrón claro. Los polisulfuros adecuados pueden tener diversos grupos de terminación.

En una realización, el polisulfuro es un polímero de polisulfuro. En otra realización, la composición comprende una mezcla de dos o más tipos diferentes de polisulfuros, por ejemplo, una mezcla de dos o más tipos diferentes de polímeros de polisulfuro.

En una realización adicional, los polisulfuros tienen un peso molecular < 1.500 g/mol y un contenido de SH $> 5\%$.

35 Los polisulfuros adecuados incluyen Thioplast G (ex AkzoNobel), y Thiokol productos de tipo LP2 y LP3 (todos ex. Morton Thiokol)

En la composición de acuerdo con la presente invención, la resina epoxi es otro ingrediente del aglutinante resinoso.

40 Las resinas con función epoxi adecuadas incluyen (i) poliglicidil éteres derivados de alcoholes polihídricos tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerol, trimetilolpropano, 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 poliglicidílicos de ácidos policarboxílicos, formados por la reacción de un compuesto epoxi tal como epiclorhidrina con un ácido policarboxílico alifático o aromático tal como ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico o ácido linoleico dimerizado, (iii) materiales alicíclicos olefinicamente insaturados y epoxidados tales como éteres y ésteres epóxicos alicíclicos, (iv) resinas epoxi que contienen grupos oxialquileno, (v) resinas epoxi de novolac, que se preparan haciendo reaccionar una epihalohidrina (por ejemplo, epiclorhidrina) con el producto de condensación de un aldehído con un fenol monohídrico o polihídrico (por ejemplo, condensado de fenolformaldehído), y (vi) mezclas de los mismos. La resina con función epoxi tiene preferiblemente un peso equivalente de epoxi en el intervalo de 100 a 5.000, más preferiblemente de 180-1.000 g/eq.

- 5 En una realización, la resina epoxi es una resina epoxi de tipo bisfenol. En otra realización, la composición comprende una mezcla de dos o más tipos diferentes de resinas epoxi, por ejemplo, una mezcla de dos o más tipos diferentes de resinas epoxi de tipo bisfenol o una mezcla que comprende una resina epoxi de tipo bisfenol A y una resina epoxi alifática. En particular, se pueden obtener buenos resultados cuando se usa una mezcla de 100 partes en peso de resina epoxi de tipo bisfenol A y 1 - 50 partes en peso de una resina epoxi alifática.
- En la composición de acuerdo con la presente invención, el compuesto seleccionado de compuestos que tienen un grupo amino secundario y/o terciario, y compuestos que tienen un grupo amido es un ingrediente del agente espumífico, pero también puede actuar como un ingrediente del aglutinante resinoso.
- 10 Un agente espumífico proporciona gas de expansión ya que se descompone en el calor de un incendio. Es deseable que el agente espumífico desprenda gas a una temperatura a la que el aglutinante resinoso esté blando, pero que esté por debajo de la temperatura a la que se forma el residuo carbonoso. De esta manera, el residuo carbonoso que se forma se expande y es un mejor aislante. El compuesto seleccionado a partir de compuestos que tienen un grupo amino secundario y/o terciario, y compuestos que tienen un grupo amido se pueden seleccionar de melamina, melamina formaldehído, melamina metilolada, hexametoximetilmelamina, monofosfato de melamina, bifosfato de melamina, polifosfato de melamina, pirofosfato de melamina, urea, dimetilurea, urea butilada, urea alquilada, benzoguanamina, compuestos de tipo glicolurilo, compuestos de tipo tris(alcoxycarbonilamino)triazina y guanilurea.
- 15 En una realización, el compuesto seleccionado a partir de compuestos que tienen un grupo amino secundario y/o terciario, y compuestos que tienen un grupo amido es una resina de melamina o urea metilada. En otra realización, la composición comprende una mezcla de dos o más tipos diferentes de compuestos seleccionados a partir de compuestos que tienen un grupo amino secundario y/o terciario, y compuestos que tienen un grupo amido, por ejemplo, una mezcla de dos o más tipos diferentes de resinas de melamina metiladas.
- 20 Los ejemplos de compuestos adecuados que tienen un grupo amino secundario y/o terciario, y compuestos que tienen un grupo amido incluyen Cymel 301, Cymel 303LF, Cymel 323, Cymel 325, Cymel 327, Cymel 328, Cymel 350, Cymel 370, Cymel 373, Cymel. 3745, Cymel 3749, Cymel 385, Cymel UM15, Cymel UM80 y Cylink 2000 (todos ex Cytec).
- 25 Otros compuestos adecuados que tienen un grupo amino secundario y/o terciario, y los compuestos que tienen un grupo amido incluyen compuestos fenólicos con función dialquilaminoalquilo, tales como Ancamine K54 y DMP-30
- En la composición de acuerdo con la presente invención, el polisiloxano también puede actuar como un ingrediente del aglutinante resinoso.
- 30 El término "polisiloxano" se define como un polímero que incluye estructuras lineales, ramificadas, cíclicas, de estructura de escalera y/o de jaula y 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, donde al menos parte de los átomos de silicio está unido a uno, dos o tres átomos de oxígeno.
- 35 Aunque al menos una parte de los átomos de silicio está unida a uno, dos o tres átomos de oxígeno, es posible que una parte, pero no todos, de los átomos de silicio estén unidos a cuatro átomos de oxígeno.
- En una realización, el polisiloxano es un polisiloxano no funcional, lo que significa que el polisiloxano no porta ningún grupo funcional que pueda reaccionar con otros compuestos en la composición.
- En otra realización, el polisiloxano contiene grupos hidrolizables, tales como grupos alcoxi, grupos acetoxi, grupos enoxi, grupos oxima, y grupos amino unidos a un átomo de silicio.
- 40 Siguiendo la definición anterior de un polisiloxano, la resina que comprende una cadena de polisiloxano que está presente en la composición de acuerdo con la presente invención es, o bien
- (i) un polisiloxano como se definió anteriormente, que tiene por lo tanto una cadena principal de Si-O, o bien
- (ii) una resina con una cadena principal orgánica con una o más cadenas colgantes de polisiloxano, es decir, cadenas que tienen 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 están unidos a uno, dos o tres átomos de oxígeno. Dichas cadenas incluyen estructuras lineales, ramificadas, de escalera y/o de jaula.
- 45 En una realización, el polisiloxano es un aceite de silicio. Los ejemplos de polisiloxanos fluidos que se pueden usar incluyen polisiloxanos con función metoxi, etoxi, y silanol líquidos con un peso molecular superior a 400, tales como DC 3037 y DC 3074 (ambos ex Dow Corning), o SY 231, SY 550, y MSE 100 (todos ex Wacker). Otros polisiloxanos adecuados tienen ambas, una función epoxi y una función metoxi.
- 50 En otra realización, la composición comprende una mezcla de dos o más tipos de polisiloxanos, por ejemplo, una mezcla de dos o más tipos de polisiloxanos líquidos.
- En la composición de acuerdo con la presente invención, las fibras son uno de los ingredientes que pueden mejorar

la estabilidad y/o la resistencia del residuo carbonoso. En general, estas fibras deberían ser inertes a las diversas reacciones que tienen lugar durante el curado/secado de la composición y durante la exposición al calor elevado o al fuego de la composición. Las fibras adecuadas incluyen fibras de vidrio, fibras minerales, y fibras artificiales resistentes a altas temperaturas, tales como fibras de carbono y fibras de p-aramida y m-aramida.

- 5 En la composición de acuerdo con la invención, al menos 0,05% en peso de fibras debe estar presente para asegurar una resistencia adecuada al incendio de chorro y/o el rendimiento de hidrocarburos. (% en peso es con respecto al peso de la composición después de la evaporación de cualquier disolvente que esté presente en la composición)

- 10 En la composición de acuerdo con la presente invención, pueden estar presentes otros diversos ingredientes para mejorar la humectación/tensión superficial/resistencia a la abrasión/etc. Para mejorar la resistencia a la abrasión, la composición puede contener pequeñas cantidades (< 3% en peso basado en la composición total) de resina de metil silicona, por ejemplo, polvo Silres MK (por ejemplo, ex Wacker Silicones).

- 15 La composición de acuerdo con todas las realizaciones de la presente invención puede comprender además un adyuvante formador de residuo carbonoso (también denominado potenciador de conversión de carbono) como un ingrediente intumescente. Un adyuvante formador de residuo carbonoso provoca la formación de un residuo carbonoso cuando la composición se expone al fuego. Se cree que los ácidos de Lewis cumplen esta función. Preferiblemente, se usan compuestos de fósforo tales como fosfatos de amonio, fosfonatosilanos, más preferiblemente polifosfato de amonio, ácido fosfónico, ésteres de ácido fosfónico, óxido de fosfina o ácido fosfórico.
- 20 También es posible usar otros adyuvantes formadores de residuo carbonoso en lugar de, o además, de los compuestos que contienen fósforo. El polifosfato de amonio se puede usar opcionalmente junto con isocianurato de tris-(2-hidroxietilo) (THEIC). Si se usa THEIC, la relación de THEIC a fosfato de amonio está preferiblemente entre 10:1 y 1:10 y más preferiblemente entre 3:1 y 1:3.

- 25 El adyuvante formador de residuo carbonoso está presente preferiblemente en la composición de acuerdo con la presente invención en una cantidad de 5 a 30% en peso, más preferiblemente de 10 a 25% en peso, y lo más preferible de 15 a 20% en peso, basado en el peso total de la composición.

La composición también puede contener compuestos de melamina, tales como melamina y ortofosfato de dimelamina, melamina y pirofosfato de dimelamina, y polifosfato de melamina y dimelamina.

- 30 Un ingrediente intumescente adicional que puede estar presente en la composición de acuerdo con todas las realizaciones de la presente invención es una fuente adicional de carbono, es decir, adicional a la resina orgánica opcional. Los ejemplos de fuentes de carbono adicionales adecuadas son pentaeritritol, dipentaeritritol, alcohol polivinílico, almidón, polvo de celulosa, resinas hidrocarbonadas, cloroparafinas, y plastificantes fosfatados.

- 35 También se pueden emplear en la formulación retardantes de llamas distintos de las cloroparafinas (como el borato de cinc). Sin embargo, tales retardantes de llamas añadidos no son necesarios para alcanzar las propiedades únicas de la composición de acuerdo con la presente invención, es decir, una combinación de una resistencia superior al incendio de chorro, una muy buena resistencia al incendio de charco, un bajo nivel de generación de humo y una buena resistencia a la intemperie.

La composición de la invención puede contener además disolventes y/o pigmentos. Los ejemplos de disolventes adecuados son di-metilbenceno y tri-metilbenceno.

- 40 Los ejemplos de pigmentos adecuados incluyen dióxido de titanio (pigmento blanco), pigmentos coloreados tales como negro de carbono, uno o más pigmentos reforzantes, uno o más pigmentos anticorrosivos tales como wollastonita o un cromato, molibdato o fosfonato, y/o un pigmento de material de relleno tal como baritina, talco o carbonato de calcio.

- 45 La composición también puede contener uno o más agentes espesantes tales como sílice de partículas finas, arcilla de bentonita, aceite de ricino hidrogenado, o cera de poliamida, uno o más plastificantes, dispersantes de pigmentos, estabilizantes, agentes desmoldantes, modificadores de superficie, retardantes de llamas, agentes antibacterianos, fungicidas, rellenos de baja densidad, rellenos endotérmicos, promotores de residuo carbonoso, auxiliares de fluidez, y agentes de nivelación.

- 50 La composición también puede contener partículas diminutas de sílice amorfa con tamaños de partícula de aproximadamente un micrómetro o menos, preferiblemente de aproximadamente 3 a 500 nm. Estas partículas ayudan a reducir la densidad del revestimiento intumescente. Los ejemplos de partículas de sílice diminutas adecuadas incluyen sílice pirógena, sílice de arco, sílice precipitada y otras sílices coloidales. Preferiblemente, las diminutas partículas de sílice son partículas de sílice pirógena. Más preferiblemente, la sílice pirógena es una sílice tratada en la superficie, por ejemplo una sílice tratada con dimetildiclorosilano o hexametildisilazano. Incluso más preferiblemente, las partículas de sílice amorfa son partículas de sílice pirógena tratadas con aceite de polidimetilsiloxano. La composición generalmente se cura a temperaturas ambiente, por ejemplo, de -5 a 40°C, y por lo tanto es adecuada para la aplicación a estructuras grandes donde el curado térmico no es práctico cuando la temperatura es baja. La composición de la invención alternativamente se puede curar a temperaturas elevadas, por

ejemplo de 40°C o 50°C hasta 100°C o 130°C, si así se desea. La hidrólisis de los grupos alcoxi unidos a silicio depende de la presencia de humedad: en casi todos los climas, la humedad atmosférica es suficiente, pero puede ser necesario agregar una cantidad controlada de humedad a la composición cuando se cura a temperatura subambiente o cuando se cura en lugares con muy baja humedad (desierto). El agua preferiblemente se envasa por separado de cualquier compuesto que contenga grupos alcoxi unidos a silicio.

5 La composición de acuerdo con todas las realizaciones de la presente invención tiene preferiblemente un contenido de sólidos de al menos 50% en peso (% en peso), más preferiblemente de al menos 80% en peso, y lo más preferible de al menos 85% en peso, basado en el peso total de la composición. El contenido de sólidos se basa en un cálculo teórico del disolvente en la formulación que excluye el que se liberaría después del curado.

10 El contenido orgánico volátil (VOC) de la composición 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.

15 Los valores anteriores se refieren a los de la composición completa. Por lo tanto, si la composición tiene la forma de una composición de 2 paquetes, se refieren al contenido de sólidos y al VOC de la composición después de que los dos paquetes se hayan mezclado. La composición de acuerdo con todas las realizaciones de la presente invención se puede aplicar sobre diversos sustratos. Es particularmente adecuado para aplicarse sobre sustratos metálicos, más en particular sustratos de acero. Debido a la resistencia del residuo carbonoso, el intumescente también puede proteger las estructuras de los incendios de chorro, es decir, las llamas de alta temperatura, de alto flujo de calor, y de alta velocidad. Algunas composiciones de acuerdo con la presente invención por lo tanto también se pueden aplicar a zonas de resistencia al incendio de chorro.

20 La composición se puede aplicar por métodos convencionales para aplicar composiciones intumescentes, tales como pulverización o con paleta.

En una realización de la invención, la composición de acuerdo con la reivindicación 1 comprende

- 10-25% en peso de un polisulfuro o una mezcla de polisulfuros,
- 25 - 2-25% en peso de una resina epoxi o una mezcla de resinas epoxi,
- 2-20% en peso de un compuesto o mezclas de compuestos seleccionados de compuestos que tienen un grupo amino secundario y/o terciario, y compuestos que tienen un grupo amido,
- 1-10% en peso de un polisiloxano o una mezcla de polisiloxanos,
- 0,5-10 % en peso de fibras o una mezcla de fibras,
- 30 en donde el % en peso es con respecto al peso de la composición después de la evaporación de cualquier disolvente que esté presente en la composición.

En una realización adicional de la invención, la composición comprende

- 20-25% en peso de un adyuvante formador de residuo carbonoso,
- 18-24% en peso de un polisulfuro o una mezcla de polisulfuros,
- 35 - 15-18% en peso de una resina epoxi o una mezcla de resinas epoxi,
- 11-18% en peso de un compuesto o mezclas de compuestos seleccionados de compuestos que tienen un grupo amino secundario y/o terciario, y compuestos que tienen un grupo amido,
- 7-10% en peso de una fuente adicional de carbono,
- 1-5% en peso de un polisiloxano o una mezcla de polisiloxanos, y
- 40 - 1-5% en peso de fibras o una mezcla de fibras,

en donde el % en peso es con respecto al peso de la composición después de la evaporación de cualquier disolvente que esté presente en la composición.

45 La composición se puede usar como un revestimiento para revestir un sustrato en su totalidad o en parte, para proteger el sustrato del calor elevado o de un incendio de chorro. La composición se debe al menos aplicar al lado del sustrato que está expuesto a calor elevado o a un incendio de chorro. La composición es particularmente adecuada para proporcionar protección contra incendios a acero, acero galvanizado, aluminio, plástico reforzado con vidrio, sustratos de madera u hormigón.

Además de lo que ya se indicó anteriormente, la composición de acuerdo con la presente invención proporciona

varias propiedades ventajosas en comparación con sistemas que están actualmente en el mercado y/o sistemas de protección contra incendios que se describen en diversos documentos.

- No es necesario usar una malla.

5 Muchos sistemas de protección contra incendios que se encuentran actualmente en el mercado necesitan un refuerzo en forma de malla para proporcionar la integridad estructural suficiente cuando se exponen a un incendio de chorro. El sistema de acuerdo con la presente invención muestra una buena integridad estructural incluso sin una malla. Sin embargo, se puede usar una malla para reforzar el sistema. En principio, se puede utilizar cualquier malla que sea capaz de mantener su integridad estructural a una temperatura superior a 480°C. Los ejemplos incluyen malla de carbono (malla que comprende un hilo de carbono o un precursor de hilo de carbono), o una malla que
10 comprende otros tipos de materiales resistentes a temperaturas elevadas, como hilos de carbono y fibras de vidrio, hilos de carbono y alambre de acero, hilos de carbono y fibras cerámicas, alambres de acero y fibras cerámicas, etc.

- Sistema libre de borato.

15 En algunos sistemas de protección contra incendios, los boratos se usan como uno de los componentes en el sistema (véase, por ejemplo, el documento de patente WO 98/03052). Los boratos se han propuesto para su clasificación como productos reprotóxicos de categoría 2 de acuerdo con la Directiva de la UE 67/548/CEE. Para el sistema de acuerdo con la presente invención, no es necesario añadir ningún borato.

- El sistema es muy duradero sin la necesidad de aplicar una capa final separada.

20 La composición de acuerdo con la presente invención cumple los requisitos de la norma Norsok M501 (revisión 5) sin la adición de una capa final separada. Esto significa que es suficiente proporcionar el revestimiento de acuerdo con la presente invención no sólo para dotar de una buena protección contra la corrosión y el fuego a una superficie de acero, sino que también no es necesario revestir la composición para obtener una buena apariencia con buena durabilidad, incluso cuando se expone a condiciones duras.

- Se puede aplicar a una amplia gama de tamaños de columnas (de acero) sin perder sus propiedades.

25 - Sistema libre de halógeno.

No es necesario agregar ningún componente que contenga halógeno a la composición de la presente invención.

- Sistema de curado rápido (se puede revestir en cuestión de horas)

Ejemplos

30 La invención se analizará con referencia a los siguientes ejemplos. Estos están destinados a ilustrar la invención, pero no deben interpretarse como limitativos en manera alguna del alcance de la misma.

Ejemplo 1

Se preparó una composición mezclando los siguientes ingredientes:

de 20 a 25 partes en peso de polifosfato de amonio

de 15 a 18 partes en peso de Morton LP3 (un polímero de polisulfuro)

35 de 15 a 18 partes en peso de una mezcla de DER 331 y DER 736 (una resina epoxi)

de 10 a 13 partes en peso de una resina de melamina

de 7 a 10 partes en peso de pentaeritrol

de 3 a 6 partes en peso de Thioplast G4 (un polímero de polisulfuro)

de 1 a 5 partes en peso de fluido de silicona Dow Corning DC 200 (un polisiloxano)

40 de 1 a 5 partes en peso de Ancamine K54

de 1 a 5 partes en peso de una mezcla de carbono, vidrio, y fibras de aramida

45 Esta composición se aplicó a un sustrato de acero, se curó, y se sometió a ensayo para determinar la resistencia al incendio de chorro, el rendimiento de hidrocarburos y la generación de humo, y se comparó con algunos materiales comerciales presentes actualmente en el mercado. En cuanto al método de aplicación, se siguió las instrucciones de los diversos métodos de ensayo. En todos los sistemas, se incorporó una malla de fibra de carbono HK-1 a la capa de revestimiento. Los resultados de la resistencia al incendio de chorro y del rendimiento de hidrocarburos se

enumeran en la Tabla 1. Los resultados de la generación de humo se enumeran en la Tabla 2.

Tabla 1. Resultados de ensayos de resistencia al incendio de chorro y de rendimiento de hidrocarburos

Método de ensayo	Material		
	Chartek ® 7 ¹⁾	Chartek ® 8 ²⁾	Ejemplo 1
ISO22899, incendio de chorro @ 10 mm dft	60 minutos	< 45 minutos	91 minutos
BS476-parte 20, Rendimiento de hidrocarburos @ 6,5 mm dft en 105 Hp/A	55 minutos	70 - 75 minutos	75 minutos

¹⁾ Chartek® 7 es un revestimiento epoxi ignífugo intumescente certificado de alto rendimiento y adecuado para la protección de acero, aluminio y otros sustratos de incendios de hidrocarburos, disponible de International Protective Coatings/AkzoNobel.

²⁾ Chartek® 8 es un revestimiento epoxi ignífugo intumescente certificado ligero y adecuado para la protección de acero, aluminio y otros sustratos de incendios de hidrocarburos, disponible de International Protective Coatings/AkzoNobel.

10 **Tabla 2. Resultados de ensayos de generación de humo**

Método de ensayo	Norma IMO	Ejemplo 1
Resolución IMO MSC 61 (67), generación de humo, condición de ensayo 3 (irradiación de 50 kW/m ² en ausencia de una llama piloto)	< 200	181
Resolución IMO MSC 61 (67), generación de humo, condición de ensayo 1 (irradiación de 25 kW/m ² en presencia de una llama piloto)	< 200	29

REIVINDICACIONES

1. Una composición resistente al calor, que comprende:
 - un polisulfuro,
 - una resina epoxi,
- 5 - un compuesto seleccionado a partir de compuestos que tienen un grupo amino secundario y/o terciario, y compuestos que tienen un grupo amido,
 - un polisiloxano, y
 - fibras.
2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polisulfuro es un polímero de polisulfuro.
- 10 3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la resina epoxi es una resina epoxi de tipo bisfenol.
4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compuesto se selecciona a partir de compuestos que tienen un grupo amino secundario y/o terciario, y compuestos que tienen un grupo amido tal como una resina de melamina o urea metilada.
5. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polisiloxano es un aceite de silicio.
- 15 6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:
 - 10-25% en peso de un polisulfuro o de una mezcla de polisulfuros,
 - 2-20% en peso de una resina epoxi o una mezcla de resinas epoxi,
 - 2-20% en peso de un compuesto seleccionado a partir de compuestos que tienen un grupo amino secundario y terciario, y compuestos que tienen un grupo amido
- 20 - 1-10 en peso de un polisiloxano o de una mezcla de polisiloxanos
 - 0,5-10% en peso de fibras o una mezcla de fibras,

en la que % en peso es con respecto al peso de la composición después de la evaporación de cualquier disolvente que esté presente en la composición.
7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende:
- 25 - 20-25% en peso de un adyuvante formador de residuo carbonoso,
 - 18-24% en peso de un polisulfuro o una mezcla de polisulfuros,
 - 15-18% en peso de una resina epoxi o una mezcla de resinas epoxi,
 - 11-18% en peso de un compuesto o mezclas de compuestos seleccionados de compuestos que tienen un grupo amino secundario y/o terciario, y compuestos que tienen un grupo amido,
- 30 - 7-10% en peso de una fuente adicional de carbono,
 - 1-5% en peso de un polisiloxano o una mezcla de polisiloxanos, y
 - 1-5% en peso de fibras o una mezcla de fibras,

en la que el % en peso es con respecto al peso de la composición después de la evaporación de cualquier disolvente que esté presente en la composición.
- 35 8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el adyuvante formador de residuo carbonoso se selecciona del grupo que consiste en fosfatos de amonio, y fosfonatosilanos, tales como polifosfato de amonio, ácido fosfónico, ésteres de ácido fosfónico, óxido de fosfina o ácido fosfórico.
9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la fuente de carbono adicional se selecciona del grupo que consiste en pentaeritritol, dipentaeritritol, alcohol polivinílico, almidón, celulosa en polvo, resinas hidrocarbonadas, cloroparafinas, y plastificantes fosfatados.
- 40 10. Una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque la composición es una composición de revestimiento.

11. Un método para mejorar la resistencia al fuego de un sustrato, caracterizado porque el sustrato está revestido total o parcialmente con una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 10.

12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el sustrato se selecciona de acero, acero galvanizado, aluminio, plástico reforzado con vidrio, madera u hormigón.