

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 842**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.01.2016 PCT/EP2016/050003**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2016 WO16110456**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.01.2016 E 16700003 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 3242914**

54 Título: **Composición intumescente que comprende una resina epoxídica modificada con silicato**

30 Prioridad:

06.01.2015 EP 15150137

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

19.02.2019

73 Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.

(100.0%)

Velperweg 76

6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

KITTLE, KEVIN JEFFREY y

ANDERSON, MICHAEL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 700 842 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 que comprende una resina epoxídica modificada con silicato

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

Muchos materiales, tal como el acero, pierden rápidamente su resistencia y fallan en un incendio. El colapso estructural de edificios de oficinas de "gran altura", instalaciones de petróleo y gas u otra infraestructura, y la rotura de recipientes o tuberías de procesos como resultado de un incendio puede ser catastrófico en términos de generalización 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 ralentiza la velocidad de aumento de temperatura del sustrato al que está aplicado el revestimiento. El revestimiento aumenta así el tiempo antes de que falle la estructura debido al calor del fuego. El tiempo extra hace que sea más probable que los bomberos puedan extinguir el incendio o al menos aplicar agua de refrigeración antes de que falle la estructura.

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

20 Además, los revestimientos intumescentes contienen típicamente aditivos denominados "agentes espumosos" o "agentes de expansión" que emiten gases en un incendio, lo que provoca que el carbón se hinche formando una espuma. Como agentes espumosos se pueden usar melamina, pirofosfato de melamina y polifosfato de amonio.

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

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

30 Con el fin de mejorar la consistencia de una espuma de carbón con consistencia inadecuada, se pueden añadir a la composición de revestimiento intumescente diversos aditivos, tales como fibras, silicatos, materiales de refuerzo vítreos. Véase, por ejemplo, el documento EP 0 568 354. Sin embargo, en la técnica se entiende que el uso de dichos aditivos afecta negativamente a otras propiedades y, en particular, al comportamiento aislante del carbón suprimiendo la expansión del carbón. El documento 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, es usualmente el caso de los revestimientos intumescentes que producen carbones fuertes y compactos, que con frecuencia tienen mal comportamiento frente al fuego. Por otro lado, los revestimientos intumescentes que producen carbonos altamente expandidos con buen comportamiento frente al fuego dan con frecuencia carbones débiles. Por tanto, existe la necesidad de proporcionar una composición intumescente que proporcione tanto un carbón de espuma fuerte como un buen comportamiento frente al fuego.

40 Un objeto de la presente invención es, por tanto, proporcionar una composición de revestimiento intumescente, que cuando se aplica y se seca/cura sobre un sustrato y luego cuando se expone al calor (de un incendio), proporciona tanto: (i) una capa de espuma fuerte (en la medida en que no sean necesarias fibras en el revestimiento o una malla de refuerzo) como (ii) también un excelente comportamiento frente al fuego.

Sumario de la invención

45 Los autores de la presente invención han encontrado que el uso de una resina epoxídica modificada con silicato en combinación con uno o más agentes espumosos, y uno o más óxidos y/o hidróxidos metálicos potencia sinérgicamente la consistencia del carbón del revestimiento intumescente sin disminuir el comportamiento frente al fuego, dando como resultado una espuma de carbón sorprendentemente superior respecto tanto a la consistencia como al comportamiento frente al fuego.

50 En esta memoria descriptiva, el término "silicato" se refiere a un compuesto en el que los átomos de silicio solo están unidos a átomos de oxígeno, no a átomos de carbono.

Específicamente, la composición del revestimiento intumescente de la presente invención comprende:

- (a) el producto de reacción de un tetra-alcoxiortosilicato o uno de sus oligómeros parcialmente

condensado y una resina epoxídica que contiene grupos hidroxilo, en donde los grupos alcoxi se seleccionan independientemente de grupos alcoxi de C₁-C₂₀,

- (b) uno o más agentes espumosos, y
- (c) uno o más óxidos y/o hidróxidos metálicos.

5 Cuando un revestimiento que se forma a partir de la composición de revestimiento de la presente invención se expone al calor (por ejemplo, en un incendio, por ejemplo, a temperaturas de aproximadamente 90°C y mayores), el revestimiento se piroliza, dando como resultado una capa de carbón fuerte y dura con excelente protección térmica.

10 Sorprendentemente, tanto el comportamiento frente al fuego como la consistencia del carbón del revestimiento formado a partir de la composición de revestimiento de la presente invención es superior en comparación a si se utiliza en su lugar una resina epoxídica estándar no modificada con silicato.

15 La mejora en el comportamiento frente al fuego y la consistencia del carbón del revestimiento formado a partir de la composición de revestimiento de la presente invención se considera como resultado de la combinación del óxido/hidróxido metálico con la resina epoxídica modificada con silicato. En consecuencia, la eliminación del óxido/hidróxido metálico de una composición que contiene la resina epoxídica modificada con silicato, o la sustitución de la resina epoxídica modificada con silicato por una resina epoxídica sin modificación con silicato, da como resultado una reducción sustancial en el comportamiento frente al fuego y la consistencia del carbón.

20 Preferiblemente, el % en peso total de uno o más óxidos e hidróxidos metálicos en la composición de revestimiento no excede de 10,0% en peso. Más preferiblemente, el % en peso total de uno o más óxidos e hidróxidos metálicos en la composición de revestimiento no excede de 5,0% en peso. A menos que en la presente memoria se indique lo contrario, todos los valores en % en peso (% p) indicados en la presente memoria se calculan sobre el peso total de los componentes no volátiles de la composición de revestimiento.

25 Los inventores han observado que si la cantidad de óxido/hidróxido metálico en la composición de revestimiento es menor que 10,0% en peso, preferiblemente menor que 5,0% en peso, incluso más preferiblemente menor que 3,0% en peso, el comportamiento frente al fuego y la consistencia del carbón del revestimiento es mejor que si es mayor la cantidad de óxidos/hidróxidos metálicos en la composición.

30 El contenido no volátil (CNV), y por lo tanto el peso total de los componentes no volátiles de la composición de revestimiento, se puede determinar colocando un peso conocido (por ejemplo, 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 volviendo a pesar el plato. El contenido no volátil se puede calcular a partir de la diferencia de peso entre la muestra antes del calentamiento y después del calentamiento (norma ASTM D2697).

35 La composición del revestimiento intumescente puede comprender un alcóxido metálico adicional, tal como un tetra-alcoxiortosilicato adicional, o uno de sus oligómeros parcialmente condensado. Si la composición de revestimiento comprende más tetra-alcoxiortosilicato, o uno de sus oligómeros parcialmente condensado, puede estar presente hasta 10% en peso. Por tanto, la composición de revestimiento intumescente puede comprender además hasta 10,0% en peso, o hasta 5,0% en peso, de un tetra-alcoxiortosilicato, o uno de sus oligómeros parcialmente condensado. Por ejemplo, la composición de revestimiento intumescente puede comprender de 0 a 10% en peso de un tetra-alcoxiortosilicato, o uno de sus oligómeros parcialmente condensado. Alternativamente, la composición de revestimiento no puede comprender más de un tetra-alcoxiortosilicato, o uno de sus oligómeros parcialmente condensado. Los grupos alcoxi del tetra-alcoxiortosilicato, o uno de sus oligómeros parcialmente condensado, se pueden seleccionar independientemente de grupos alcoxi de C₁-C₂₀, tales como grupos alcoxi de C₁-C₆. Los tetra-alcoxiortosilicatos tienen una compatibilidad muy limitada con los polímeros orgánicos y se separarán en fases cuando se mezclen con ellos. Sin embargo, se ha encontrado que es posible añadir una pequeña cantidad de tetra-alcoxiortosilicatos a la composición de revestimiento de la presente invención que contiene la resina epoxídica modificada con silicato con el fin de modificar el comportamiento frente al fuego y las propiedades del carbón del revestimiento, y la composición de revestimiento tendría todavía una buena estabilidad de almacenamiento (por el contrario, se espera que las composiciones que comprenden resinas epoxídicas no modificadas con silicato y un alcóxido metálico adicional presenten problemas de estabilidad).

Como ejemplo, la composición de revestimiento intumescente de la presente invención puede comprender:

- 50 (a) 5,0-40,0% en peso del producto de reacción de un tetra-alcoxiortosilicato, o uno de sus oligómeros parcialmente condensado, y una resina epoxídica que contiene grupos hidroxilo, en donde los grupos alcoxi se seleccionan independientemente de los grupos alcoxi de C₁-C₂₀
- (b) 5,0-70,0% en peso del agente espumoso, y
- (c) 0,5 a 10,0% en peso del óxido y/o hidróxido de metal/metaloide,

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

revestimiento.

Otra realización de la presente invención es un método para proteger estructuras del fuego o el calor, revistiendo una estructura con la composición de revestimiento intumescente como se describe en la presente memoria y permitiendo que la composición de revestimiento se endurezca para formar un revestimiento.

- 5 Otra realización de la presente 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.

Descripción detallada

La resina epoxídica modificada con silicato

- 10 La composición de revestimiento de la presente invención comprende el producto de reacción de un tetra-alcoxiortosilicato, o uno de sus oligómeros parcialmente condensado, y una resina epoxídica que contiene grupos hidroxilo, en donde los grupos alcoxi se seleccionan independientemente de grupos alcoxi de C₁-C₂₀.

- 15 Preferiblemente, los grupos alcoxi en el tetra-alcoxiortosilicato, o uno de sus oligómeros parcialmente condensado, se seleccionan independientemente de los grupos alcoxi de C₁-C₆. Este producto de reacción se denomina en esta memoria descriptiva "una resina epoxídica modificada con silicato".

- Las resinas epoxídicas modificadas con silicato son conocidas a partir de las solicitudes de patentes EP 1 114 834 y WO 2009/019296. Estas solicitudes de patente describen composiciones que comprenden una resina epoxídica modificada con silicato que contiene alcoxi obtenible por condensación por desalcoholización de una resina epoxídica y un alcoxisilano hidrolizable. La solicitud WO 2009/019296 describe una composición de revestimiento que comprende el producto de reacción de un tetra-alcoxiortosilicato, o uno de sus oligómeros parcialmente condensado, y una resina epoxídica que contiene grupos hidroxilo, teniendo dicha composición de revestimiento un contenido de sólidos de al menos 70% en volumen y/o un contenido orgánico volátil (COV) no superior a 250 g/L. Sin embargo, ningún documento enseña ni sugiere que las resinas epoxídicas modificadas con silicato podrían usarse en una composición de revestimiento para proporcionar una protección pasiva contra el fuego. Además, ningún documento enseña ni sugiere composiciones de revestimiento intumescentes que comprenden resina epoxídica modificada con silicato en combinación con uno o más agentes espumosos y uno o más óxidos/hidróxidos metálicos. En particular, no hay ninguna sugerencia de que las resinas epoxídicas modificadas con silicato sean adecuadas para su uso en una composición de revestimiento intumescente, y mucho menos que dichas composiciones proporcionen un comportamiento frente al fuego y una dureza del carbón superiores en comparación con las resinas epoxídicas no modificadas. Además, ningún documento enseña ni sugiere que la adición de un óxido de metal o un hidróxido de metal tendría un efecto tan espectacular en la mejora del comportamiento frente al fuego del revestimiento sin pérdida en la consistencia del carbón. El método para preparar dicha resina modificada con silicato se proporciona en el documento WO 2009/019296. El producto de reacción se obtiene haciendo reaccionar el tetra-alcoxiortosilicato (parcialmente hidrolizado) y la resina epoxídica a mayor temperatura y en presencia de un catalizador.

El producto de reacción del tetra-alcoxiortosilicato (parcialmente condensado) y la resina epoxídica puede tener una viscosidad tan baja que ni siquiera se requiera un disolvente adicional.

El tetra-alcoxiortosilicato y uno de sus oligómeros parcialmente condensados que se pueden usar para preparar la resina epoxídica modificada con silicato se representan por la fórmula:

- 40
$$\text{R-O}[-\text{Si}(\text{OR})_2\text{-O}]_n\text{-R}$$

en donde cada R se selecciona independientemente de grupos alquilo y arilo que tienen hasta 6 átomos de carbono y grupos -Si(OR)₃, y n = 1-20.

Por ejemplo, n puede ser 1-6. En una realización preferida, R se selecciona de metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo; más preferiblemente, R es etilo.

- 45 Los ejemplos de tetra-alcoxiortosilicatos adecuados son tetra-metoxiortosilicato, tetra-etoxiortosilicato, tetra-propoxiortosilicato, tetra-isopropoxiortosilicato, tetra-butoxiortosilicato, y sus formas parcialmente polimerizadas/oligomerizadas. Un tetra-alcoxiortosilicato más preferido es un tetra-etoxiortosilicato parcialmente oligomerizado, tal como los tetra-etoxiortosilicatos comercialmente disponibles, tales como TES40 (de Wacker) y Dynasil 40 (de Degussa).

- 50 La resina epoxídica que contiene grupos hidroxilo que se pueden usar en la presente invención puede ser una resina epoxídica aromática o alifática. Preferiblemente, la resina epoxídica que contiene un grupo hidroxilo comprende: (i) una o más resinas epoxídicas aromáticas y/o (ii) una o más resinas epoxídicas alifáticas.

Los ejemplos de resinas epoxídicas alifáticas que contienen grupos hidroxilo incluyen resinas epoxídicas de bisfenol A hidrogenadas y poliglicidiléteres de alcoholes polihidroxilados, tales como trimetilolpropano-triglicidil-éter,

pentaeritritol-tetraglicidil-éter, dipentaeritritol-tetraglicidil-éter, butanodiol-diglicidil-éter y hexanodiol-diglicidil-éter.

5 Ejemplos de resinas epoxídicas aromáticas que contienen grupos hidroxilo son las resinas epoxídicas de bisfenol (por ejemplo, las resinas epoxídicas de Bisfenol A y Bisfenol F) y las resinas de novolaca. Las resinas epoxídicas de bisfenol se pueden obtener por reacción entre bisfenoles y haloepóxidos, tales como epiclorhidrina o β -metilepiclorhidrina. Se pueden obtener bisfenoles adecuados por la reacción entre fenol o 2,6-dihalofenol y aldehídos o cetonas, tales como formaldehído, acetaldehído, acetona, acetofenona, ciclohexanona o benzofenona, por oxidación de dihidroxifenilsulfuro con un perácido y por eterificación de una o más hidroquinonas.

La resina epoxídica puede haberse hecho reaccionar parcialmente con una amina secundaria antes de su reacción con el tetra-alcoxiortosilicato.

10 El equivalente epoxídico de las resinas epoxídicas que contienen grupos hidroxilo es preferiblemente de aproximadamente 180 a aproximadamente 5.000 g/eq, más preferiblemente de 180 a 1.000 g/eq. Con un equivalente epoxídico inferior a 180 g/eq, el número de grupos hidroxilo capaces de reaccionar con el tetra-alcoxiortosilicato será demasiado pequeño para dar una unión suficiente entre la resina epoxídica y el tetra-alcoxiortosilicato. Con un equivalente epoxídico superior a 5.000 g/eq, el número de grupos hidroxilo será tan alto
15 que la condensación será difícil de controlar y puede producirse una rápida gelificación.

La resina epoxídica modificada con silicato se puede obtener por condensación por desalcoholización del tetra-alcoxiortosilicato de sodio (parcialmente hidrolizado) y la resina epoxídica que contiene grupos hidroxilo. Durante la condensación por desalcoholización, parte o todos los grupos hidroxilo de la resina epoxídica reaccionan con tetra-alcoxiortosilicato (parcialmente hidrolizado).

20 La relación en peso entre la resina epoxídica y el tetra-alcoxiortosilicato está preferiblemente en el intervalo de 1:10 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 5:1.

Preferiblemente, la relación entre los grupos alcoxi del tetra-alcoxiortosilicato (parcialmente hidrolizado) y los grupos hidroxilo de la resina epoxídica está en el intervalo de 2:1 a 100:1, más preferiblemente en el intervalo de 3:1 a 50:1, y más preferiblemente en el intervalo de 4:1 a 12:1. Una relación estequiométrica es indeseable, debido a que con
25 una resina epoxídica que tenga por término medio más de un grupo hidroxilo por molécula, podría dar como resultado que el producto forme un gel intratable. Y aunque es posible usar un exceso de grupos hidroxilo, el producto resultante tendría una alta viscosidad y no presentaría un secado rápido.

La reacción de condensación por desalcoholización se puede realizar calentando, en presencia de un catalizador, una mezcla de la resina epoxídica y el tetra-alcoxiortosilicato (parcialmente hidrolizado). Por calentamiento en
30 presencia de un catalizador adecuado, tiene lugar alguna reacción entre los grupos hidroxilo de la resina epoxídica y el ortosilicato, como se pone en evidencia por los cambios en el espectro de RMN ^1H de la resina epoxídica. A medida que avanza la reacción, la miscibilidad de los dos componentes mejora hasta tal punto que resulta una mezcla homogénea de una sola fase.

35 La temperatura de reacción varía preferiblemente de 50°C a 130°C, más preferiblemente de 70 a 110°C. La reacción se lleva a cabo preferiblemente durante aproximadamente 1 a aproximadamente 15 horas y en condiciones sustancialmente anhidras, con el fin de evitar reacciones de policondensación del tetra-alcoxiortosilicato.

Los catalizadores adecuados para esta reacción de condensación por desalcoholización son catalizadores conocidos convencionalmente que no provocan la apertura del anillo de un anillo epoxídico. Ejemplos de dichos catalizadores son metales como litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, bario, estroncio, zinc, aluminio,
40 titanio, cobalto, germanio, estaño, plomo, antimonio, arsénico, cerio, boro, cadmio y manganeso, sus óxidos, sales de ácidos orgánicos, haluros o alcóxidos. Los catalizadores preferidos son compuestos de órgano-titanio y órgano-estaño. Incluso más preferidos son el dilaurato de dibutilestaño y los compuestos de tetra-alquil-titanio.

Sin embargo, deben evitarse los catalizadores básicos, tales como aminas, debido a que podrían reaccionar directamente con los grupos epoxi en la resina epoxídica o promover reacciones de homopolimerización no
45 deseadas de los grupos epoxi.

La resina epoxídica modificada con silicato resultante puede contener algo de resina epoxídica sin reaccionar y/o tetra-alcoxiortosilicato sin reaccionar. El tetra-alcoxiortosilicato sin reaccionar se puede convertir en sílice por hidrólisis y condensación. Para promover la hidrólisis y la condensación, se puede añadir una pequeña cantidad de agua a la resina epoxídica modificada con silicato cuando se usa.

50 **El uno o más agentes espumosos ("agentes de expansión")**

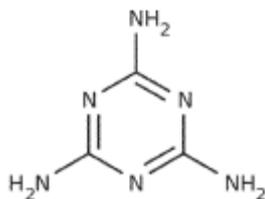
La composición para revestimiento intumesciente comprende uno o más agentes espumosos.

Un agente espumoso significa un ingrediente que es capaz de reaccionar con la resina formadora de película y/o un coadyuvante formador de carbón cuando se expone al calor produciendo un gas, o se sublima y/o se descompone cuando se expone al calor. Por exposición al calor, se entiende generalmente en la presente memoria la exposición

a temperaturas de aproximadamente 150°C y superiores (por ejemplo, 250°C), generalmente en un incendio. El gas producido (generalmente amoníaco, dióxido de carbono y agua) hace que el revestimiento forme espuma y forme una espuma de carbón carbonosa.

- 5 Es deseable que el (los) agente(s) espumoso(s) libere(n) gas a una temperatura a la que el polímero orgánico sea blando, pero que es inferior a la temperatura a la que se forma el carbón. De esta manera, el carbón que se forma se expande y es un mejor aislante.

Los agentes espumosos tienen con frecuencia funciones amina. Los ejemplos de agentes espumosos con funciones amina comunes conocidos en la técnica incluyen urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), diciandiamida ($\text{NC-NH-C}(\text{NH})\text{NH}_2$), melamina y sus derivados.



10

Estructura de la melamina

- 15 Los derivados de melamina pueden ser, por ejemplo, una sal de melamina (por ejemplo, cianurato de melamina) o comprender la misma estructura que se muestra anteriormente, excepto que al menos uno de los hidrógenos en los grupos amino unidos al anillo aromático esté sustituido con un grupo alquilo, alquenilo o arilo opcionalmente sustituido. Los derivados de melamina incluyen, por ejemplo, cianurato de melamina, (mono)fosfato de melamina, fosfato de di-melamina, bifosfato de melamina, polifosfato de melamina, pirofosfato de melamina, Melam (1,3,5-triazina-2,4,6-triamina-n)-(4,6-diamino-1,3,5-triazina-2-ilo), Melem (2,5,8-triamino-1,3,4,6,7,9,9b-heptaazafenaleno), Melon (poli[8-amino-1,3,4,6,7,9,9b-heptaazafenaleno-2,5-diil]imino, melamina metilolada y hexametoximetil-melamina.

- 20 Los ejemplos de derivados de urea también son conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, N-alquilureas, tal como metilurea, N,N'-dialquilureas, tal como dimetilurea, y N,N,N'-trialquilureas, tales como trimetilurea, guanilurea, formamida-amino-urea, fosfato de guanilurea, 1,3-diamino-urea, biurea y similares.

Los materiales anteriores liberan nitrógeno gaseoso cuando se descomponen por exposición al calor.

- 25 Otros ejemplos de agentes espumosos son grafito expandible, tris(2-hidroxiethyl)isocianurato ("THEIC"), ácido sulfámico, ácido bórico y sales borato, tal como borato de sodio, y sales wolframato, tales como wolframato de sodio y sus derivados.

- 30 El uno o más agentes espumosos pueden comprender también una fuente de ácido fosfórico y/o una fuente de ácido sulfónico. Una "fuente de ácido fosfórico" significa uno o más componentes que producen ácido fosfórico por exposición al calor. Una "fuente de ácido sulfónico" significa uno o más componentes que producen ácido sulfónico por exposición al calor.

- 35 Los ejemplos de dichas fuentes incluyen sales de sodio, potasio o amonio de ácido fosfórico o ácido sulfónico, por ejemplo, polifosfato de amonio (APP), fosfato de monoamonio, fosfato de diamonio, fosfato de potasio (tal como tripolifosfato de potasio), fosfato de sodio, ácido para-toluensulfónico, sulfato de amonio, sulfato de potasio y sulfato de sodio. Una fuente preferida de ácido fosfórico es polifosfato de amonio (APP). El polifosfato de amonio se puede obtener comercialmente como Exolit AP422™ de Clariant. Una fuente preferida de ácido sulfónico es ácido para-toluensulfónico.

Preferiblemente, el agente espumoso comprende polifosfato de amonio y/o una melamina o sus derivados. Lo más preferiblemente, el agente espumoso comprende polifosfato de amonio y/o una melamina o sus derivados.

- 40 El agente espumoso está presente preferiblemente en la composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención en una cantidad de 1,0 a 30,0% en peso, más preferiblemente de 5,0 a 20,0% en peso, y lo más preferiblemente de 7,0 a 15,0% en peso (en donde el % en peso se calcula sobre el peso total de los componentes no volátiles de la composición de revestimiento).

El uno o más óxidos e hidróxidos metálicos

La composición de revestimiento comprende uno o más óxidos y/o hidróxidos metálicos.

- 45 El metal de los óxidos metálicos y los hidróxidos metálicos puede ser un metal de transición, un metal alcalino, un metal alcalinotérreo o un metaloide.

5 Los óxidos metálicos son compuestos en los que los átomos metálicos están unidos a oxígeno. Los óxidos metálicos comprenden enlaces metal-oxígeno (enlaces M-O). Los óxidos metálicos sencillos tienen solo un tipo de ion metálico, que se une a un ion óxido (O^{2-}) en una proporción que equilibra las cargas en el ion metal/metaloide. Por ejemplo, el ion magnesio Mg^{2+} , el ion aluminio Al^{3+} y el ion silicio Si^{4+} se combinan con el ion óxido, ion O^{2-} , para formar MgO (periclasa), Al_2O_3 (corindón) y SiO_2 (sílice).

Los hidróxidos metálicos comprenden enlaces metal-hidroxi (enlaces M-OH). Los hidróxidos metálicos también pueden comprender opcionalmente enlaces metal-oxígeno (enlaces M-O). Los hidróxidos metálicos sencillos contienen un tipo de ion metálico que está unido a un ion hidróxido (OH^-) y, opcionalmente, también un ion óxido (O^{2-}), en una proporción que equilibre las cargas en el ion metálico.

10 Preferiblemente, el metal de uno o más de los óxidos e hidróxidos metálicos se selecciona independientemente de Al, Ti, Mg, Zn, Zr, Na, K y Si. Más adecuadamente, el metal es Al, Zn y/o Ti.

Otros óxidos metálicos comprenden más de un tipo de ion metálico, siendo ejemplos $MgAl_2O_4$ (espinela) y $FeTiO_3$ (ilmenita).

15 Por ejemplo, el uno o más óxidos/hidróxidos metálicos se pueden seleccionar independientemente entre: Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, TiO_2 , ZnO , SiO_2 , silicato de aluminio, caolín y arcilla de porcelana. Un hidróxido metálico particularmente adecuado para uso en la presente invención es $Al(OH)_3$. Un óxido metálico particularmente adecuado es Al_2O_3 .

Los óxidos metálicos y los hidróxidos metálicos pueden ser sólidos. Por sólido se entiende en la presente memoria sólido de acuerdo con la norma ASTM D 4359-90.

Uso y aplicación

20 La composición de revestimiento intumescente como se describe y reivindica en la presente memoria se puede usar para proteger estructuras del fuego.

La presente invención se refiere además a un sustrato que comprende una capa de revestimiento formada aplicando las composiciones intumescentes descritas en la presente memoria sobre la superficie del sustrato.

25 El espesor de la película seca de la capa de revestimiento intumescente está típicamente entre 100 μm y 8 mm, preferiblemente entre 200 μm y 4 mm, para aplicaciones contra incendios de materiales celulósicos. Para aplicaciones contra incendios de hidrocarburos, la capa de espesor de película seca del revestimiento intumescente está típicamente entre 500 μm y 50 mm, preferiblemente de 1 mm a 25 mm. El espesor de la película seca se puede medir utilizando un calibrador de espesores de revestimientos Elcometer 355.

30 La composición de acuerdo con la invención se puede aplicar como una última capa, directamente sobre el sustrato, o como una capa intermedia (entre la última capa y una imprimación). Por tanto, cuando se aplica la composición de acuerdo con la presente invención, puede no ser necesaria una capa protectora separada para proteger el sustrato, por ejemplo, de la corrosión. Y puesto que el revestimiento de la invención también puede tener buenas propiedades protectoras y aspecto estético, se podría usar sin una última capa separada para mejorar el aspecto y/o proteger la capa intumescente contra los efectos de la degradación por la atmósfera.

35 La composición de revestimiento es típicamente un líquido cuando se aplica. La composición de revestimiento se aplica típicamente a temperaturas ambiente, aunque se puede calentar durante la aplicación (por ejemplo, hasta 60°C, para reducir su viscosidad). Las composiciones de revestimiento líquidas se pueden aplicar por métodos convencionales, por ejemplo, por pulverización sin aire, por vertido (utilizado en moldes), cepillado o con espátula.

40 Típicamente, la viscosidad de la composición de revestimiento es adecuada para permitir una atomización eficaz y formación de gotitas en las condiciones de alto cizallamiento asociadas con las técnicas de aplicación por pulverización sin aire de varios componentes a temperatura ambiente. Sin embargo, la composición de revestimiento se puede precalentar hasta temperaturas de 50 o 60°C en el equipo de pulverización sin aire para reducir la viscosidad de la composición de revestimiento.

45 La composición de revestimiento intumescente puede tener la forma de una composición en 1 envase o en 2 envases.

Una composición en 1 envase requiere que la resina epoxídica se haya hecho reaccionar previamente con una amina secundaria antes de su reacción con el tetra-alcoxiortosilicato (parcialmente hidrolizado) y sea curable por humedad. Por tanto, esta composición debe estar sustancialmente libre de humedad.

50 Una composición en 2 envases contendrá al menos un agente de curado en un envase separado. Por tanto, el envase 1 contendrá la resina epoxídica modificada con silicato y el envase 2 al menos un agente de curado reactivo con la resina epoxídica. El envase 1 está preferiblemente libre de bases u otros compuestos que puedan reaccionar con las funcionalidades epoxi de la resina epoxídica modificada con silicato. Se prefiere particularmente que el envase 1 esté libre de aminas. Además, el envase 1 debe estar sustancialmente libre de humedad.

"Sustancialmente libre de humedad" en esta memoria descriptiva significa que contiene menos de 1,0% en peso, más preferiblemente menos de 0,5% en peso, y lo más preferiblemente menos de 0,1% en peso, de agua.

5 El al menos un agente de curado reactivo con resina epoxídica que está presente en la composición de revestimiento en 2 envases puede ser cualquier agente de curado conocido comúnmente como agente de curado para resinas epoxídicas.

Opcionalmente, la composición de revestimiento comprende 2 o más agentes de curado.

Los ejemplos son agentes de curado de resina fenólica, agentes de curado de poliamina, agentes de curado de poliamidoamina, agentes de curado de politol, agentes de curado de polianhídrido y agentes de curado de ácido policarboxílico, siendo preferidos los agentes de curado de amina (agentes de curado de poliamina).

10 Opcionalmente, el agente de curado puede comprender un órgano-siloxano con función amino que sea capaz de reaccionar tanto con grupos epoxi como con grupos alcoxilicato.

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

15 Los ejemplos de agentes de curado de poliamina son dietilen-triamina, trietilen-tetramina, tetraetilen-pentamina, diciandiamida, poliamida-amina, resina de poliamida, compuestos de cetimina, isoforona-diamina, m-xilen-diamina, m-fenilen-diamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, N-aminoetil-piperazina, 4,4'-diaminodifenil-metano, 4,4'-diamino-3,3'-dietil-difenil-metano, diaminodifenil-sulfona y aductos de cualquiera de estas aminas. Dichos aductos se pueden preparar por reacción de la amina con un compuesto adecuadamente reactivo, tal como una resina epoxídica. Esto reducirá el contenido de aminas libres del agente de curado, haciéndolo más adecuado para su uso en condiciones
20 de baja temperatura y/o alta humedad.

Los ejemplos de agentes de curado de ácidos policarboxílicos incluyen anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido 3,6-endometilentetrahidroftálico, anhídrido hexacloroendometilentetrahidroftálico y anhídrido metil-3,6-endometilentetrahidroftálico.

25 La cantidad de agente de curado presente en la composición de revestimiento en 2 envases es preferiblemente tal que la relación equivalente entre los grupos funcionales que tienen hidrógeno activo en el agente de curado y los grupos epoxi de la resina epoxídica modificada con silicato está entre aproximadamente 0,2 y 2.

Por ejemplo, el (los) agente(s) de curado (por ejemplo, el (los) agente(s) de curado con función amina) puede(n) estar presente(s) en una cantidad de 1,0 a 20,0% en peso, en donde el % en peso se calcula sobre el peso total de los componentes no volátiles de la composición de revestimiento.

30 Además, la composición de revestimiento en 2 envases puede contener un acelerador para acelerar la reacción de curado. Ejemplos de aceleradores adecuados son aminas terciarias como 1,8-diaza-biciclo[5.4.0]undec-7-eno, trietilen-diamina, bencildimetilamina, trietanolamina, dimetilaminoetanol y tris-(dimetilaminometil)fenol; imidazoles como 2-metilimidazol, 2-fenilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol y 2-heptadecilimidazol; fosfinas orgánicas como tributilfosfina, metildifenil-fosfina, trifenil-fosfina, difenil-fosfina y fenil-fosfina; nonil-fenol; ácido salicílico; diazabicyclo-
35 octano; y nitrato de calcio.

El acelerador se usa preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de la resina epoxídica modificada con silicato.

El acelerador puede estar presente en el envase 1 (que contiene la resina epoxídica modificada con silicato) y/o el envase 2 (que contiene el agente de curado).

40 La composición de revestimiento de acuerdo con la invención puede contener también un compuesto que actúa como catalizador para la condensación de Si-O-Si. En general, el revestimiento es capaz de curarse en condiciones de temperatura y humedad ambiente dando un revestimiento sin pegajosidad en 2 a 20 horas incluso sin dicho catalizador, pero se puede preferir un catalizador para obtener un curado más rápido.

45 Un ejemplo de un catalizador para la condensación de Si-O-Si es un compuesto de alcoxítitanio, por ejemplo un compuesto quelato de titanio, tal como un dialcóxido de bis(acetilacetato) de titanio, por ejemplo, diisopropóxido de bis(acetilacetato) de titanio, un dialcóxido de bis(acetoacetato) de titanio, por ejemplo, diisopropóxido de bis(etil-acetoacetato) de titanio, o un titanato de alcanolamina, por ejemplo, diisopropóxido de bis(trietanolamina) de titanio, o un compuesto de alcoxítitanio que no es un quelato, tal como titanato de tetra(isopropilo) o titanato de tetrabutilo. Dichos compuestos de titanio que contienen grupos alcoxi unidos al titanio pueden no actuar como
50 catalizadores solos, puesto que el grupo alcóxido de titanio es hidrolizable y el catalizador puede llegar a unirse a la composición curada por enlaces Si-O-Ti. La presencia de dichos restos de titanio en la composición curada puede ser ventajosa proporcionando una estabilidad térmica incluso mayor. El compuesto de titanio se puede usar, por ejemplo, de 0,1 a 5% en peso del aglutinante. Son también útiles como catalizadores los compuestos de alcóxido de zirconio o aluminio correspondientes.

Un catalizador alternativo para la condensación de Si-O-Si es un nitrato de un ion metálico polivalente, tal como nitrato de calcio, nitrato de magnesio, nitrato de aluminio, nitrato de zinc o nitrato de estroncio. El nitrato de calcio es un catalizador eficaz para curar un silicato por condensación de Si-O-Si cuando la composición también incluye una amina orgánica. El nitrato de calcio se usa preferiblemente en su forma tetrahidratada, pero se pueden usar otras formas hidratadas. El nivel de catalizador de nitrato de calcio requerido generalmente no es mayor del 3% en peso del aglutinante, por ejemplo, de 0,05 a 3% en peso. Los revestimientos curados utilizando catalizador de nitrato de calcio son especialmente resistentes al amarilleamiento por exposición a la luz solar.

Otro ejemplo de un catalizador adecuado es un compuesto de organoestaño, por ejemplo un dicarboxilato de dialquil-estaño, tal como dilaurato de dibutil-estaño o diacetato de dibutil-estaño. Dicho catalizador de organoestaño se puede usar, por ejemplo, de 0,05 a 3% en peso, basado en el peso de la resina epoxídica modificada con silicato.

Otros compuestos eficaces como catalizadores en las composiciones de revestimiento de la invención son sales orgánicas, tales como carboxilatos de bismuto, por ejemplo tris(neodecanoato) de bismuto. También pueden ser eficaces como catalizadores sales orgánicas y/o quelatos de otros metales tales como zinc, aluminio, zirconio, estaño, calcio, cobalto o estroncio, por ejemplo acetilacetato de zirconio, acetato de zinc, acetilacetato de zinc, octoato de zinc, octoato estannoso, oxalato estannoso, acetilacetato de calcio, acetato de calcio, 2-etilhexanoato de calcio, naftenato de cobalto, dodecibenceno-sulfonato de calcio o acetato de aluminio.

La composición se puede curar y/o secar a temperatura ambiente, por ejemplo, de -5°C a 40°C y, si es así, es adecuada para aplicación a grandes estructuras donde el curado por calor no es práctico cuando la temperatura es baja. La composición de la invención se puede curar y/o secar alternativamente a temperaturas elevadas, por ejemplo, desde 40°C o 50°C hasta 100°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 añadir una cantidad controlada de humedad a la composición cuando se cura a temperatura inferior a la ambiental o cuando se cura en lugares de humedad muy baja (desierto). El agua se envasa preferiblemente por separado de cualquier compuesto que contenga grupos alcoxi unidos a metal/metaloide (generalmente silicio). La composición de acuerdo con todas las realizaciones de la presente invención tiene preferiblemente un contenido de sólidos de al menos 50% en peso (% p), más preferiblemente al menos 80% en peso, y lo más preferiblemente 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 excluyendo el que se liberaría en el curado.

El contenido orgánico volátil (COV) de la composición de revestimiento presente en una lata de pintura (es decir: antes del curado) no excede preferiblemente de 250 g/L y lo más preferiblemente es inferior a 100 g/L de disolvente por litro de la composición. El COV se puede calcular.

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

La composición de acuerdo con todas las realizaciones de la presente invención se puede aplicar sobre diversos sustratos. Es particularmente adecuada para ser aplicada sobre sustratos metálicos, más en particular sustratos de acero. Debido a la consistencia del carbón, la composición intumesciente es particularmente adecuada para proteger estructuras frente a incendios de hidrocarburos, por ejemplo, incendios en chorro, es decir, llamas a alta velocidad, con elevado flujo de calor y a alta temperatura. Algunas composiciones de acuerdo con la presente invención también se pueden aplicar así a sustratos en zonas expuestas a incendios en chorro. La composición de revestimiento intumesciente también es particularmente adecuada para proporcionar carbones robustos para la protección de los incendios en masa de materiales celulósicos en donde los carbones son normalmente débiles y se deterioran fácilmente. Si los carbones se deterioran, se reduce su capacidad para proteger el acero.

Otros componentes opcionales

La composición de revestimiento puede comprender además un adyuvante formador de carbón como ingrediente intumesciente. Sin embargo, si cualquiera de los otros ingredientes, tal como el polímero orgánico o el agente espumoso propiamente dicho, actúa ya como adyuvante formador de carbón (tal como el polifosfato de amonio), puede que no sea necesario un adyuvante formador de carbón adicional.

Un adyuvante formador de carbón promueve la formación de un carbón cuando la composición se expone al fuego. Se cree que los ácidos de Lewis desempeñan esta función. Preferiblemente, se usan compuestos de fósforo, tales como fosfatos de amonio, fosfonato-silanos, más preferiblemente polifosfato de amonio o ácido fosfórico. También es posible usar otros adjuntos formadores de carbón en lugar o además de los compuestos que contienen fósforo. Opcionalmente se puede usar polifosfato de amonio junto con isocianurato de tris-(2-hidroxietilo) (THEIC).

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

La composición de revestimiento intumesciente puede comprender además una fuente de carbono adicional, es

decir, adicional a la resina orgánica opcional. Ejemplos de fuentes de carbono adicionales adecuadas son pentaeritritol, dipentaeritritol, poli(alcohol vinílico), almidón, celulosa en polvo, resinas hidrocarbonadas, cloroparafinas y plastificantes fosfatados.

5 La composición de la invención puede comprender además otros polímeros aglutinantes, disolventes, pigmentos y agentes espesantes.

Ejemplos de disolventes adecuados son di-metilbenceno y tri-metilbenceno.

10 Ejemplos de pigmentos son dióxido de titanio (pigmento blanco), pigmentos coloreados, tal como negro de carbono, uno o más pigmentos reforzantes, tales como fibras, por ejemplo fibra cerámica, fibra de vidrio o fibra de carbono, uno o más pigmentos anticorrosivos, tal como wollastonita o un cromato, molibdato, fosfato o fosfonato, y/o un pigmento de carga, tales como baritas, talco o carbonato de calcio.

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, estabilizadores, modificadores de la superficie, retardadores de la llama, agentes antibacterianos, antimohos, cargas de baja densidad, cargas endotérmicas, promotores de la carbonización, auxiliares fundentes y agentes de nivelación.

15 En la composición pueden estar presentes fibras. Sin embargo, su presencia no es necesaria para obtener un carbón duro. Una realización de la presente invención es por tanto una composición de revestimiento intumesciente que no contenga fibras o que contenga menos de 3% en peso de fibras.

20 Además, la composición puede contener una o más resinas/polímeros orgánicos adicionales y aditivos, que pueden contener o no grupos funcionales. Unos aditivos adecuados incluyen, por ejemplo, monómeros de acrilato que comprenden uno o más grupos funcionales acrilato. Un ejemplo ilustrativo incluye triacrilatos de trialcanolalquilo, tal como triacrilato de trimetilol-propano.

Ejemplos de otros polímeros aglutinantes incluyen, resinas epoxídicas, resinas de poliol hidrocarbonadas, resinas acrílicas, resinas alquídicas y/o acrilatos.

Ejemplos

25 La invención se aclarará con referencia a los siguientes ejemplos. Estos pretenden ilustrar la invención, pero no deben interpretarse de ninguna manera como limitativos de su alcance.

Ejemplo 1

30 En este ejemplo, se preparó una resina epoxídica modificada con silicato haciendo reaccionar una mezcla de resinas epoxídicas aromáticas de tipo bisfenol A que contenían grupos hidroxilo con un tetra-alcoxiortosilicato parcialmente condensado, en presencia de un catalizador.

35 Un tetra-alcoxiortosilicato parcialmente condensado (TES40) (119,88 g), titanato de tetra-n-butilo (0,60 g) y dos resinas epoxídicas aromáticas de bisfenol A que contenían grupos hidroxilo - DER 331 (376,4 g/62,8% en peso; una resina líquida libre de disolventes) y Epikote 836-X-80 (103,1 g/17,2% en peso; una resina semisólida que contiene 20% en peso de xileno) - se cargaron en un matraz de reacción de 700 mL equipado con un agitador, un condensador, un termopar y un burbujeador de N₂. El matraz de reacción se purgó con nitrógeno durante 15 minutos y los reaccionantes se calentaron posteriormente hasta 100°C. La temperatura de reacción se mantuvo a 100°C durante 3 horas antes de que el producto de reacción se enfriara hasta 40°C y se descargara.

Se observó que los reaccionantes eran inicialmente incompatibles entre sí. Sin embargo, después de 30 minutos a 100°C, el recipiente contenía un líquido transparente, homogéneo y móvil.

40 Ejemplo 2 (composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención)

En este ejemplo, se preparó una composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención utilizando la resina epoxídica modificada con silicato del Ejemplo 1.

45 La composición de revestimiento intumesciente se preparó mezclando todos los componentes enumerados en la Tabla 1 siguiente. Luego se añadió un agente de curado de poliamida (40,2 g) y la composición de revestimiento intumesciente se aplicó luego a un panel de acero imprimado chorreado con arena y se dejó curar durante 12 horas.

Tabla 1

	Peso (gramos)
Resina epoxídica modificada con silicato del Ej. 1	132,3
Hidróxido de aluminio	4,9
Polifosfato de amonio	255,4
Melamina	52,9

Ejemplo 3 (composición de revestimiento comparativa que comprende resina epoxídica no modificada)

5 En este ejemplo, se preparó una composición de revestimiento utilizando una resina epoxídica no modificada con silicato (DER 331).

La composición de revestimiento intumescente se preparó mezclando todos los componentes enumerados en la Tabla 2 siguiente. Luego se añadió un agente de curado de poliamida (54,6 g) y la composición de revestimiento intumescente se aplicó luego a un panel de acero imprimado chorreado con arena y se dejó curar durante 12 horas.

Tabla 2

	Peso (gramos)
Resina epoxídica DER 331 y Epikote 836-X-80	122,6
Hidróxido de aluminio	5,0
Polifosfato de amonio	251,5
Melamina	52,12

10

Ejemplo 4 (composición de revestimiento comparativa que no comprende un óxido metálico ni un hidróxido metálico)

En este ejemplo, se preparó una composición de revestimiento utilizando una resina epoxídica modificada con silicato del Ejemplo 1, pero que no comprendía ni un óxido metálico ni un hidróxido metálico.

15 La composición de revestimiento intumescente se preparó mezclando todos los componentes enumerados en la Tabla 3 siguiente. Luego se añadió un agente de curado de poliamida (41,8 g) y la composición de revestimiento intumescente se aplicó luego a un panel de acero imprimado chorreado con arena y se dejó curar durante 12 horas.

Tabla 3

	Peso (gramos)
Resina epoxídica modificada con silicato del Ej. 1	137,6
Polifosfato de amonio	265,6
Melamina	55,1

20 Ensayo en horno (comportamiento frente al fuego) de composiciones de revestimiento de los Ejemplos 2 a 4 (curva de calentamiento de material celulósico)

25 Se unieron cinco termopares a la parte posterior de cada panel de acero revestido de los Ejemplos de revestimiento 2 a 4. Los paneles se montaron verticalmente en un horno de 1,5 m³ que trabajaba bajo una curva de calentamiento de hidrocarburos como se describe en BS476. La lectura media de los termopares se calculó durante el ensayo y el tiempo hasta el fallo se registró como el tiempo en el que la temperatura media de los termopares alcanzaba 500°C. Los resultados se recogen en la Tabla 4.

Tabla 4 – Resultados del ensayo en horno - curva de calentamiento de hidrocarburos

Composición N°	Tiempo hasta el fallo (min)
Ejemplo 2	75
Ejemplo 3 (comparativo)	52
Ejemplo 4 (comparativo)	51

Ensayo de consistencia del carbón

5 La consistencia del carbón del revestimiento de los Ejemplos 2 a 4 producido por el ensayo en horno se midió, después de enfriar hasta la temperatura ambiente, por un protocolo de ensayo estándar donde cada uno se clasifica de 1 (el más blando) a 5 (el más duro) después de comprimir el carbón con un dedo. Los resultados se recogen en la Tabla 5.

Tabla 5 – Resultado del ensayo de consistencia del carbón

Composición N°	Clasificación de la consistencia del carbón
Ejemplo 2	3 – notablemente más duro y buena cohesión
Ejemplo 3 - comparativo	1 – escamoso y fácilmente despedazable
Ejemplo 4 - comparativo	1 – escamoso y fácilmente despedazable

10 **Discusión de los resultados**

Las composiciones intumescentes comerciales basadas en resinas epoxídicas contienen aditivos y cargas para optimizar el comportamiento frente al fuego y la consistencia del carbón de un revestimiento.

15 Se considera que dichas composiciones intumescentes comerciales basadas en resinas epoxídicas totalmente optimizadas que contienen fibras y aditivos tienen un buen comportamiento frente al fuego si alcanzan un tiempo hasta el fallo de al menos 70 minutos en el ensayo de comportamiento frente al fuego antes citado y una buena consistencia del carbón si logran una puntuación de 3 o más en el ensayo de consistencia del carbón.

20 Si las mismas composiciones intumescentes comerciales basadas en resinas epoxídicas se han formulado eliminando las fibras y/o los aditivos, se esperaría que alcanzaran un tiempo hasta el fallo de aproximadamente 50 minutos en el ensayo de comportamiento frente al fuego, y solo una puntuación de 1 en el ensayo de consistencia del carbón.

Ninguno de los Ejemplos 2-4 contiene cargas ni aditivos que optimicen el rendimiento.

25 Los resultados de la Tabla 4 muestran que el comportamiento frente al fuego de los revestimientos de los Ejemplos 3 y 4 (comparativos) que no contienen fibras ni aditivos es tan bueno como una composición intumescente comercial basada en resinas epoxídicas que no contiene fibras/aditivos. Sorprendentemente, el revestimiento del Ejemplo 2 (de acuerdo con la presente invención) que no contiene fibras ni aditivos, tiene un comportamiento frente al fuego que es incluso mejor que un revestimiento intumescente comercial basado en resinas epoxídicas totalmente optimizado que contiene fibras/aditivos.

30 Los resultados en la Tabla 5 muestran que la consistencia del carbón de los revestimientos de los Ejemplos 3 y 4 (comparativos) que no contienen fibras ni aditivos, es la misma que la de una composición intumescente comercial basada en resinas epoxídicas que tampoco contiene fibras/aditivos. Sorprendentemente, el revestimiento del Ejemplo 2 (de acuerdo con la presente invención) que no contiene fibras ni aditivos, tiene una consistencia del carbón que coincide con la de un revestimiento intumescente comercial basado en resinas epoxídicas totalmente optimizado que contiene fibras/aditivos.

35

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento intumescente que comprende:
 - 5 (a) un producto de reacción de un tetra-alcoxiortosilicato, o uno de sus oligómeros parcialmente condensado, y una resina epoxídica que contiene grupos hidroxilo, en donde los grupos alcoxi se seleccionan independientemente de grupos alcoxi de C_1-C_{20} ,
 - (b) uno o más agentes espumosos, y
 - (c) uno o más óxidos y/o hidróxidos metálicos.
2. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, en donde el % en peso total del uno o más óxidos e hidróxidos metálicos (c) en la composición de revestimiento no excede el 10,0% en peso, en donde el % en peso se calcula sobre el peso total de los componentes no volátiles de la composición de revestimiento.
3. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, en donde la resina epoxídica que contiene un grupo hidroxilo comprende: (i) una o más resinas epoxídicas aromáticas y/o (ii) una o más resinas epoxídicas alifáticas.
- 15 4. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, en donde el metal del uno o más óxidos e hidróxidos metálicos (c) se selecciona independientemente de Al, Ti, Mg, Zn, Zr, Na, K y Si.
5. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, en donde el uno o más óxidos y/o hidróxidos metálicos se selecciona independientemente de: Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, TiO_2 , ZnO , SiO_2 , silicato de aluminio, caolín y arcilla de porcelana.
- 20 6. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, en donde los grupos alcoxi en el tetra-alcoxiortosilicato, o uno de sus oligómeros parcialmente condensado, utilizado para preparar el producto de reacción (a) se seleccionan independientemente de grupos alcoxi de C_1-C_6 .
7. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, en donde el agente espumoso comprende polifosfato de amonio y/o una melamina o sus derivados.
- 25 8. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente que comprende:
 - (a) 5,0-40,0% en peso del producto de reacción de un tetra-alcoxiortosilicato, o uno de sus oligómeros parcialmente condensado, y una resina epoxídica que contiene grupos hidroxilo, en donde los grupos alcoxi se seleccionan independientemente de los grupos alcoxi de C_1-C_{20}
 - (b) 5,0-70,0% en peso del agente espumoso, y
 - 30 (c) 0,5 a 10,0% en peso del óxido y/o hidróxido de metal/metaloide,
 en donde el % en peso se calcula sobre el peso total de los componentes no volátiles de la composición de revestimiento.
9. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, que comprende además un tetra-alcoxiortosilicato, o uno de sus oligómeros parcialmente condensado, en donde el % en peso se calcula sobre el peso total de los componentes no volátiles de la composición de revestimiento.
- 35 10. La composición de revestimiento intumescente de la reivindicación 9, en donde el tetra-alcoxiortosilicato o uno de sus oligómeros parcialmente condensado está presente en una cantidad de hasta 10,0% en peso, en donde el % en peso se calcula sobre el peso total de los componentes no volátiles de la composición de revestimiento.
11. La composición de revestimiento intumescente de cualquier reivindicación precedente, que comprende además uno o más agentes de curado.
- 40 12. La composición de revestimiento intumescente de la reivindicación 11, en donde el (los) agente(s) de curado está(n) presente(s) en una cantidad de 1,0 a 20,0% en peso, en donde el % en peso se calcula sobre el peso total de los componentes no volátiles de la composición de revestimiento.
- 45 13. Método para proteger estructuras contra el fuego o el calor, revistiendo una estructura con la composición de revestimiento intumescente que se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-12 y dejando que la composición de revestimiento se endurezca hasta formar un revestimiento.
14. Sustrato que comprende una capa de revestimiento formada aplicando la composición de revestimiento intumescente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-12 sobre la superficie del sustrato.