

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 618**

51 Int. Cl.:

C09D 5/18	(2006.01)
C09D 183/06	(2006.01)
C08L 83/06	(2006.01)
C08L 83/08	(2006.01)
C08K 5/5399	(2006.01)
C08K 13/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2009 PCT/EP2009/064738**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.05.2010 WO10054984**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2009 E 09744703 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2346953**

54 Título: **Composición intumescente**

30 Prioridad:

11.11.2008 EP 08168839
10.12.2008 US 121427 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WADE, ROBIN JOHN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 717 618 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

La presente invención se refiere a una composición intumescente, a su uso como estructuras protectoras y a sustratos recubiertos con la citada composición.

5 Muchos materiales, como el acero, pierden rápidamente su resistencia y se derrumban en un incendio. El derrumbe estructural de bloques de oficinas de “techos altos”, plantas de petróleo y gas u otras infraestructuras y roturas de depósitos o tuberías de procesos como resultado de un incendio pueden ser catastróficos en cuanto a intensificación del incidente, daño a los bienes e incluso pérdida de vidas.

10 Se usan recubrimientos intumescentes en muchas estructuras para retrasar los efectos de un incendio. El recubrimiento disminuye la velocidad de incremento de la temperatura del sustrato al que se aplica el recubrimiento. El recubrimiento incrementa así el tiempo antes del fallo de la estructura debido al calor del fuego. El tiempo extra hace más probable que los bomberos puedan extinguir el incendio o por lo menos aplicar agua de enfriamiento antes del fallo de la estructura.

15 Los recubrimientos intumescentes contienen generalmente algún tipo de aglutinante resinoso, por ejemplo, un polímero reticulado de alta temperatura, como una resina epoxídica o un polímero acrílico de viniltolueno/estireno. El aglutinante resinoso forma el recubrimiento duro. Si hay una resina epoxídica en el aglutinante, éste proporciona sólo un origen de carbono que, con el fuego, se convierte en un carbón.

20 En la composición de recubrimiento se incluye usualmente un material añadido, típicamente fosforoso, para intensificar la conversión de los elementos carbonados en carbón (en lugar de su conversión a dióxido de carbono u otros subproductos). Además, el recubrimiento contiene aditivos denominados “espumantes” que en un fuego expulsan gas, que origina que el carbón se hinche formando una espuma. La melanina, pirofosfato de melanina y pirofosfato amónico son espumantes usados comúnmente.

25 La eficacia de estos recubrimientos está relacionada con la formación, debida a la acción del calor, de una espuma densa y porosa de carbón que actúa como un aislante convencional. En muchos casos, esta espuma de carbón no tiene gran resistencia estructural y se destruye fácilmente por abrasión o erosión. Para incrementar la resistencia estructural de la espuma de carbón, como materiales reforzantes se pueden añadir a la composición de recubrimiento intumescente, como materiales reforzantes, fibras o fibras de vidrio. Se ha descrito el uso, como materiales reforzantes, de fibras inorgánicas y orgánicas así como fibras de vidrio. Véase, por ejemplo, el documento EP 0 568 354.

30 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición intumescente que dé una capa de espuma dura que pueda evitar el uso de fibras. Este objeto se consigue teniendo presente en la composición una resina que contenga silicio, combinada con una resina orgánica.

En el documento WO 2005/078012 se menciona una composición ignífuga con propiedades autoextintivas para aplicaciones de estratificación, composición que comprende una resina de polisiloxano con una resina orgánica.

35 La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento intumescente, curable a temperatura ambiente, que comprende:

(A) un aglutinante que comprende

(i) una resina que comprende una cadena de un polisiloxano o un precursor de la citada cadena,

(ii) una resina orgánica y

40 (iii) al menos un tipo de grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en epoxi, amino, mercaptano, ácido carboxílico, acrilóilo, isocianato, alcoxisililo y grupos anhídrido, estando presentes los citados grupos funcionales como grupos colgantes y/o terminales en la citada resina que comprende una cadena de un polisiloxano o un precursor de la citada cadena, y/o en la resina orgánica, con la condición de que el aglutinante contenga grupos alcoxisililo como único tipo de los citados grupos funcionales, y que estos grupos alcoxisililo estén presentes en

45 la resina orgánica,

(B) un compuesto capaz de reaccionar con los grupos funcionales o catalizar la reacción entre estos y

(C) un espumante y un compuesto fosforoso añadido que forma carbón.

50 En un fuego, por acción del calor se descompone el aglutinante originándose una capa de espuma aislante de un carbón que contiene silicio. Sin desear estar ligado por teoría particular alguna, se cree que la presencia de silicio en el carbón incrementa la dureza del carbón y también incrementa la eficiencia del carbón gracias a más materia residual, obteniéndose propiedades aislantes.

Además, la composición según la presente invención puede funcionar como recubrimiento intumesciente, como recubrimiento superior y como recubrimiento protector. En la presente memoria, cuando se aplique la composición según la presente invención, puede no ser necesaria una capa protectora distinta para proteger el sustrato, por ejemplo, contra la corrosión. Y debido a sus propiedades protectoras y buena apariencia estética, tampoco es necesaria una capa superior para mejorar la apariencia y/o proteger la capa intumesciente contra los efectos de las condiciones atmosféricas.

El término "polisiloxano" se define como un polímero que incluye estructuras lineales, ramificadas, en escalera y/o jaula y que tiene una estructura principal de Si-O con grupos laterales orgánicos acoplados a átomos de silicio mediante un enlace de carbono o un heteroátomo, en donde por lo menos una parte de los átomos de silicio está acoplada a uno, dos o tres átomos de oxígeno.

Aunque por lo menos parte de los átomos de silicio esté acoplada a uno, dos o tres átomos de oxígeno, es posible que parte, pero no todos, de los átomos de silicio esté acoplada a cuatro átomos de oxígeno.

Según la definición anterior de polisiloxano, la resina que comprende una cadena de polisiloxano y que está presente en la composición según la presente invención es:

- (i) un polisiloxano como el definido anteriormente, que tiene una estructura principal de SiO, o
- (ii) una resina con una estructura principal orgánica, con una o más cadenas de polisiloxano colgantes, esto es, cadenas que tienen una estructura principal de Si-O con grupos laterales orgánicos acoplados a átomos de silicio mediante un enlace de carbono o un heteroátomo, en donde por lo menos parte de los átomos de silicio está acoplada a uno, dos o tres átomos de oxígeno. Las citadas cadenas incluyen estructuras lineales, ramificadas, en escalera y/o jaula.

La resina que comprende una cadena de polisiloxano tiene un peso molecular medio numérico (Mn) en el intervalo de 200 a aproximadamente 6.000, preferiblemente de 500 a 4.000.

Se define "precursor de una cadena de polisiloxano" como un siloxano monomérico que tiene uno o más átomos de silicio, en los que uno de los átomos de silicio está acoplado a (i) uno, dos o tres, esto es, menos de cuatro, átomos de oxígeno y (ii) a por lo menos un grupo lateral orgánico mediante un enlace Si-C, siendo capaz el citado precursor de polimerizarse por hidrólisis y reacción de condensación para formar la cadena de polisiloxano durante el secado de la capa. Se debe indicar que cuando el citado precursor contenga más de un átomo de silicio, algunos, pero no todos los átomos de silicio pueden tener cuatro átomos de oxígeno acoplados a ellos.

Ejemplos de precursores de polisiloxanos que no contienen un grupo funcional seleccionado de la lista antes presentada, distintos de grupos alcoxisilano, son viniltrimetoxisilano, vinildimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltris(2.metoxietoxisilano), metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, etildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, trimetiletoxisilano, isoociltrimetoxisilano, isoociltrietoxisilano, isoociltrietoxisilano, hexadeciltrietoxisilano, (octadecil)metildimetoxisilano, feniltrietoxisilano, (ciclohexil)metildimetoxisilano y dicitlopentildimetoxisilano.

La resina que comprende una cadena de polisiloxano puede ser un polisiloxano como el definido anteriormente, en el que los citados grupos funcionales están presentes en las cadenas laterales orgánicas. Alternativamente, la citada resina tiene una estructura principal orgánica con una o más cadenas de polisiloxano colgantes.

El término "resina orgánica" se refiere a una resina de naturaleza orgánica, que puede contener heteroátomos, pero que no contiene silicona oligomérica o polimérica, siloxano ni estructuras de silicatos. La resina orgánica contiene grupos funcionales alcoxisililo.

La presente invención comprende tres realizaciones principales A, C y D, que se explicarán a continuación con más detalle.

Realización principal A

En esta realización, la resina que comprende una cadena de polisiloxano es un polisiloxano como el definido anteriormente, los grupos orgánicos laterales presentes en el polisiloxano comprenden el(los) citado(s) grupo(s) funcional(es) y la citada resina ha reaccionado previamente o se ha mezclado con una resina orgánica. Esta composición contiene además un compuesto capaz de reaccionar con los grupos funcionales o catalizar la reacción entre estos. Este compuesto se denomina "agente de curado".

Un tipo preferido de agente de curado es un compuesto amino. Ejemplos de compuestos amino usados como agentes de curado son aminosilano, poliamidas, bases de Mannich poliméricas, poli(óxidos de propileno) o poli(óxidos de etileno) con grupos funcionales amino y polisiloxanos que contienen grupos funcionales amino.

Un tipo preferido de compuesto amino usado como agente de curado es un aminosilano, más preferiblemente un aminoalquilsilano que contiene por lo menos dos grupos alcoxi unidos a silicio. Ejemplos de aminoalquilsilanos adecuados son aminas primarias, como 3-aminopropiltrietoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano y 3-aminopropilmetildietoxisilano; aminas primarias-secundarias, como N-(2-

aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano; aminas secundarias, como N-metil- o N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano; aminosilanos modificados por éter de poliglicol y propiltrimetoxisilanos con grupos funcionales triamino. También se pueden usar aminosilanos similares que tienen dos o tres átomos de silicio.

5 Otros agentes de curado adecuados son agentes de curado con funciones tiol, como tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, agentes de curado basados en tiol unidos a una estructura principal orgánica por enlaces éter; silanos trifuncionales, como mercaptopropiltrimetoxisilano, mercaptopropiltrimetoxisilano, mercaptopropiltriethoxisilano y aceites de silicona con funciones tiol usados junto con un catalizador básico, como DMP30 [tri(dimetilaminometil)fenol].

10 Según esta realización principal, se mezcla o se hace reaccionar previamente una resina orgánica con el polisiloxano o con su precursor. Resinas orgánicas adecuadas para usarlas en la composición de la presente invención son resinas orgánicas con funciones alcoxisililo.

15 La resina orgánica y el polisiloxano pueden estar presentes en la composición según esta realización principal en forma de mezcla o pueden haber reaccionado previamente. Si se usan en forma de mezcla, la resina orgánica y el polisiloxano se mezclan preferiblemente en una relación ponderal de 1:10 a 10:1, más preferiblemente de 1:5 a 5:1. El polisiloxano o su precursor pueden reaccionar previamente con la resina orgánica de diversas maneras, como (i) condensación por desalcoholización, (ii) reacción de una parte de los grupos funcionales presentes en el polisiloxano (o en su precursor) con los grupos reaccionantes apropiados presentes en el polisiloxano (o en su precursor) con los grupos reaccionantes apropiados presentes en la resina orgánica o (iii) hidrosililación. La reacción de desalcoholización se puede realizar calentando una mezcla de la resina orgánica y el polisiloxano (o su precursor) en presencia de un catalizador. La temperatura de la reacción está preferiblemente en el intervalo de 50 a 130°C, más preferiblemente de 70 a 110°C. La reacción se realiza preferiblemente durante aproximadamente 1 a aproximadamente 15 horas y bajo condiciones sustancialmente anhidras para evitar reacciones de policondensación de polisiloxano (o de su precursor). Ejemplos de catalizadores adecuados son bases orgánicas (por ejemplo, aminas), ácidos (fosfatos ácidos), óxidos metálicos, como óxidos de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, bario, estroncio, zinc, aluminio, titanio, cobalto, germanio, estaño, plomo, antimonio, arsénico, cerio, boro, cadmio y manganeso, sus sales de ácidos orgánicos, haluros y alcóxidos.

Realización principal C

30 En esta realización, la resina que comprende un polisiloxano tiene una estructura principal orgánica con una o más cadenas de polisiloxano colgantes; el(los) grupo(s) funcional(es) está(n) presente(s) como grupo(s) colgante(s) o terminal(es) en la estructura principal orgánica o en la(s) cadena(s) de polisiloxano. La composición contiene además un agente de curado para el(los) citado(s) grupo(s) funcional(es).

La resina que comprende una cadena de polisiloxano de esta realización es el producto de la reacción de una resina orgánica y un polisiloxano o un precursor de éste.

35 La composición según esta realización contiene también un agente de curado. El agente de curado debe contener grupos funcionales capaces de reaccionar con por lo menos uno de los grupos funcionales presentes en la resina orgánica. Si en la citada resina está presente más de un tipo de grupo funcional, se prefiere que el agente de curado sea capaz de reaccionar con por lo menos dos de estos tipos de grupos funcionales. El agente de curado puede ser un polisiloxano capaz de reaccionar con los citados grupos funcionales.

40 Un tipo preferido de agente de curado es una amina. Ejemplos de aminas usadas como agentes de curado son aminosilano, poliamidas, bases de Mannich poliméricas, poli(óxido de propileno)/poli(óxido de etileno) con grupos funcionales amino, y polisiloxanos que contienen grupos amino.

45 Un tipo preferido de compuesto amino usado como agente de curado es un aminosilano, más preferiblemente un aminoalquilsilano que contiene por lo menos dos grupos alcoxi unidos a silicio. Ejemplos de aminoalquilsilanos adecuados son aminas primarias, como 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano y 3-aminopropilmetildietoxisilano; aminas primarias, como N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano; aminas secundarias, como N-metil- o N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano; aminosilanos modificados por éter de poliglicol y propiltrimetoxisilanos con grupos funcionales triamino. También se pueden usar aminosilanos similares que tienen dos o tres átomos de silicio.

50 Otros agentes de curado adecuados son agentes de curado con funciones tiol, como tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, agentes de curado basados en tiol unidos a una estructura principal orgánica por enlaces éter, silanos con funciones tiol, como mercaptopropiltrimetoxisilano, mercaptopropiltriethoxisilano y aceites de silicona con grupos funcionales tiol usados junto con un catalizador básico como DMP30 [tri(dimetilaminometil)fenol].

Una resina orgánica adicional se mezcla con la resina que comprende una cadena de polisiloxano o su precursor.

Realización principal D

55 Según esta realización principal, el(los) grupo(s) funcional(es), aparte de grupos alcoxisililo, en la resina que

comprende una cadena de polisiloxano o su precursor no está(n) presente(s) en la resina que comprende una cadena de polisiloxano o su precursor. En su lugar, el aglutinante comprende adicionalmente una resina orgánica y el(los) grupo(s) funcional(es) está(n) presente(s) en la citada resina orgánica. Esta composición contiene además un agente de curado para el(los) citado(s) grupo(s) funcional(es).

5 En esta realización, preferiblemente la resina que comprende una cadena de polisiloxano es un polisiloxano.

Ejemplos de polisiloxanos adecuados que se pueden usar en esta realización principal son polisiloxanos líquidos con funciones metoxi, etoxi y silanol, con un peso molecular mayor que 400, como DC 3037 y DC 3074 (ambos de Dow Corning) o SY 231, SY 550 y MSE 100 (todos ellos de Wacker).

10 La resina orgánica presente en el aglutinante de la composición según esta realización principal contiene por lo menos un grupo funcional seleccionado de alcoxisililo.

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

15 La composición según esta realización contiene también un agente de curado. El agente de curado debe contener grupos funcionales capaces de reaccionar con por lo menos uno de los grupos funcionales presentes en la resina que comprenden una cadena de polisiloxano. Si en la citada resina está presente más de un tipo de grupo funcional, se prefiere que el agente de curado sea capaz de reaccionar con por lo menos dos de estos tipos de grupos funcionales.

Un tipo preferido de agente de curado es una amina. Ejemplos de aminas usadas como agentes de curado son aminosilano, poliamidas, bases de Mannich poliméricas y poli(óxido de propileno)/poli(óxido de etileno) con grupos funcionales amino.

20 Un tipo preferido de compuesto amino usado como agente de curado es un aminosilano, más preferiblemente un aminoalquilsilano que contiene por lo menos dos grupos alcoxi unidos a silicio. Ejemplos de aminoalquilsilanos adecuados son aminas primarias, como 3-aminopropiltriétoxosilano, 3-aminopropiltrimetoxosilano, 3-aminopropilmetildimetoxosilano y 3-aminopropilmetildietoxosilano; aminas primarias-secundarias, como N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxosilano; aminas secundarias, como N-metil- o N-fenil-3-aminopropiltrimetoxosilano; aminosilanos modificados por éter de poliglicol y propiltrimetoxosilanos con grupos funcionales triamino. También se pueden usar aminosilanos similares que tienen dos o tres átomos de silicio.

30 Otros agentes de curado adecuados son agentes de curado con funciones tiol, como tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, agentes de curado basados en tiol unidos a una estructura principal orgánica por enlaces éter, silanos con funciones tiol, como mercaptopropiltrimetoxosilano, mercaptopropiltriétoxosilano y aceites de silicona con grupos funcionales tiol usados junto con un catalizador básico como DMP30 [tri(dimetilaminometil)fenol].

Características comunes a todas las realizaciones

35 La composición según todas las realizaciones de la presente invención contiene uno o más ingredientes intumescentes. Un ingrediente intumesciente esencial es un espumante. Un espumante proporciona expansión de gases porque se descompone por el calor de un fuego. Es deseable que el espumante desprenda gas a una temperatura a la que el aglutinante resinoso sea blando, pero menor que la temperatura a la que se forma el carbón. De esta manera, el carbón que se forma se expande y es un aislante mejor. Es posible usar espumantes, como melamina, melamina-formaldehído, melamina metilolada, hexametoximetilamina, monofosfato de melamina, bifosfato de melamina, polifosfato de melamina, pirofosfato de melamina, urea, dimetilurea, dicianodiamida, fosfato de guanilurea, glicina o fosfato amónico. Los materiales antes mencionados desprenden gas nitrógeno cuando se descomponen tras exponerlos al calor. También se pueden usar compuestos que desprendan dióxido de carbono o vapor de agua tras exponerlos al calor. Los espumantes que liberan agua cuando se descomponen al calentarlos son compuestos tales como ácido bórico o derivados del ácido bórico. Como espumante para estos sistemas también se puede usar grafito expandible.

45 El espumante está presente en la composición según la presente invención en una cantidad preferiblemente de 1 a 20% en peso, más preferiblemente de 1 a 10% en peso y lo más preferiblemente de 3 a 7% en peso, referido al peso total de la composición.

50 La composición según todas las realizaciones de la presente invención comprende además, como ingrediente intumesciente, un material que forma carbón. Sin embargo, si el propio espumante ya actúa como material que forma carbón (como, por ejemplo, polifosfato amónico), puede no ser necesario añadir ningún material que forme carbón. Por lo tanto, el componente C de la presente invención puede ser un único ingrediente. En este caso, por lo tanto, se puede conseguir la presente invención con menos ingredientes. Preferiblemente, el único ingrediente es polifosfato amónico.

55 Un material añadido que forme carbón promueve la formación de carbón cuando la composición se expone al fuego. Se cree que los ácidos de Lewis realizan esta función. Se usan compuestos de fósforo, como fosfatos amónicos, fosfonosilanos, más preferiblemente polifosfato amónico o ácido fosfórico. Además de compuestos que contengan

fósforo, también es posible usar otros materiales que formen carbón. Opcionalmente se puede usar polifosfato amónico junto con isocianurato de tris(2-hidroxietilo) (THEIC). Si se usa THEIC, la relación de THEIC a fosfato amónico es preferiblemente entre 10:1 y 1:10, más preferiblemente entre 3:1 y 1:3.

5 El material añadido que forma carbón está presente en la composición según la presente invención en una cantidad de 5 a 30% en peso, más preferiblemente de 10 a 25% en peso y lo más preferiblemente de 1 a 20% en peso, referido al peso total de la composición.

10 Un ingrediente intumesciente adicional que puede estar presente en la composición según todas las realizaciones de la presente invención es un origen adicional de carbono, es decir, adicional a la resina orgánica opcional. Ejemplos de orígenes adicionales de carbono son pentaeritritol, dipentaeritritol, poli(alcohol vinílico), almidón, polvo de celulosa, resinas hidrocarbonadas, cloroparafinas y plastificantes fosfatados. También se pueden emplear en la formulación otros ignífugos distintos de las cloroparafinas (como borato de zinc).

La composición según todas las realizaciones de la presente invención contiene preferiblemente 10 a 80% en peso, más preferiblemente 15 a 65% en peso y lo más preferiblemente 25 a 45% en peso del aglutinante.

15 El compuesto capaz de reaccionar con los grupos funcionales o catalizar la reacción entre estos (es decir, el agente de curado) está presente en la composición en una cantidad de 1 a 20% en peso, más preferiblemente de 5 a 15% en peso y lo más preferiblemente de 7 a 12% en peso.

La composición contiene preferiblemente 1 a 70% en peso, más preferiblemente 1 a 60% en peso y lo más preferiblemente 5 a 50% en peso de ingredientes intumescientes (todos los porcentajes en peso se refieren al peso de toda la composición).

20 La composición según todas las realizaciones de la presente invención puede contener también un compuesto que actúa como catalizador de la condensación Si-OR. En general, la composición puede ser curada bajo condiciones de temperatura y humedad ambiente, hasta ausencia de pegajosidad, en un tiempo de 2 a 20 horas, incluso sin dicho catalizador, aunque se prefiere realizar la reacción con un catalizador para obtener un curado más rápido.

25 Un ejemplo de catalizador de la condensación de Si-OR es un compuesto de alcoxitanio, por ejemplo, un quelato de titanio, como 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(etilacetoacetato) de titanio, o un titanato de alcanolamina, por ejemplo, diisopropóxido de bis(trietanolamina) de titanio, o un compuesto de alcoxitanio que no sea un quelato, como titanato de tetra(isopropilo) o titanato de tetrabutilo. Dichos compuestos de titanio que contienen grupos alcoxi unidos al titanio pueden no actuar como catalizadores solos puesto que el grupo alcóxido de titanio es hidrolizable y el catalizador se puede unir a la composición curada mediante enlaces Si-O-Ti. La presencia de dichos restos titanio en la composición curada puede ser ventajosa por dar incluso mayor estabilidad térmica. El compuesto de titanio se puede usar, por ejemplo, en una cantidad de 0,1 a 5% en peso de aglutinante. También son útiles como catalizadores los correspondientes alcóxidos de zirconio o aluminio.

35 Otro ejemplo de catalizador adecuado es un compuesto orgánico de estaño, por ejemplo, un dicarboxilato de (di)alquilestaño, como dilaurato de dibutilestaño o diacetato de dibutilestaño. Se puede usar dicho compuesto de orgnoestaño en una cantidad de 0,05 a 3% en peso, referida al peso del aglutinante.

40 Otros catalizadores eficaces son sales orgánicas, como carboxilatos de bismuto, por ejemplo, tris(neodecanoato) de bismuto. También pueden ser eficaces como catalizadores sales orgánicas y/o quelatos de otros metales, como zinc, aluminio, zirconio, estaño, calcio, cobalto o estroncio, por ejemplo, acetilacetato de zirconio, acetato de zinc, acetilacetato de zinc, octanoato de zinc, octanoato de estaño, octanoato estannoso, oxalato estannoso, acetilacetato cálcico, acetato cálcico, 2-etilhexanoato cálcico, naftenato de cobalto, dodecilsulfonato cálcico, acetato de aluminio o 1,8-diazobicyclo[5.4.0]undec-7-eno.

La composición de la presente invención puede contener además disolventes y/o pigmentos. Ejemplos de disolventes adecuados son dimetilbenceno y trimetilbenceno.

45 Ejemplos de pigmentos adecuados son dióxido de titanio (pigmento blanco); pigmentos de color, como negro de carbón; uno o más pigmentos reforzantes, como fibras (por ejemplo, fibras cerámicas, fibras de vidrio o fibras de carbono); uno o más pigmentos anticorrosivos, como wollastonita o un cromato, molibdato o fosfonato y/o un pigmento de relleno, como baritas, talco o carbonato cálcico.

50 La composición también puede contener uno o más agentes espesantes, como sílice en partículas finas, arcilla bentonita, aceite de ricino hidrogenado, cera de poliamida, uno o más plastificantes, dispersantes de pigmentos, estabilizadores, agentes de desmoldeo, modificadores de la superficie, ignífugos, agentes antibacterianos, cargas de baja densidad, cargas endotérmicas, promotores de carbón, adyuvantes de fusión y agentes de nivelación.

Aunque en la composición pueden estar presentes fibras, no es necesaria su presencia para obtener un carbón duro. Por lo tanto, se prefiere que la composición según la presente invención no contenga fibras.

Se prefiere además que la composición no contenga caolín nanométrico ni grafito.

La composición también puede contener partículas diminutas de sílice amorfa con un tamaño de partículas de aproximadamente un micrómetro o menos, preferiblemente de aproximadamente 3 a 500 nm. Estas partículas ayudan a reducir la densidad del recubrimiento intumescente. Ejemplos de partículas diminutas adecuadas de sílice incluyen sílice de llama, sílice de arco, sílice precipitada y otras sílices coloidales. Preferiblemente, las partículas diminutas de sílice son de sílice recuperada de vapores. Más preferiblemente, la sílice recuperada de vapores es una sílice tratada en su superficie, por ejemplo, una sílice tratada con dimetildiclorosilano o hexametildisilazano. Aún más preferiblemente, las partículas de sílice amorfa son partículas de sílice recuperada de vapores tratada con aceite de polidimetilsiloxano.

La composición según la presente invención contiene preferiblemente 0,1-10% en peso, y más preferiblemente 0,5-5% en peso de partículas de sílice amorfa. Las partículas de sílice tienen preferiblemente una superficie específica de aproximadamente 20-500 m²/g.

La composición cura generalmente a temperaturas ambiente, por ejemplo, de -5 a +40°C y, así, es adecuada para aplicarla a estructuras grandes en las que es impracticable un curado térmico cuando la temperatura es baja. Alternativamente, la composición de la presente invención puede ser curada a temperaturas elevadas, por ejemplo de 40 o 50°C hasta 100 o 130°C, si así se desea. La hidrólisis de grupos alcoxi unidos a silicio depende de la presencia de humedad: en casi todos los climas es suficiente la humedad atmosférica, pero puede ser necesario añadir a la composición una cantidad controlada de humedad cuando el curado se realiza a temperatura inferior a la ambiente o en lugares de humedad muy baja (desiertos). Preferiblemente el agua se envasa separada de cualquier componente que contenga grupos alcoxi unidos a silicio.

La composición según todas las realizaciones de la presente invención tiene preferiblemente un contenido de sólidos de por lo menos 50% en peso, más preferiblemente de por lo menos 80% en peso y lo más preferiblemente de por lo menos 85% en peso, referido al peso total de la composición. El contenido de sólidos se basa en un cálculo teórico del disolvente en la formulación, excluido el que podría ser liberado tras el curado.

El contenido orgánico volátil (VOC) de la composición presente en un bote de pintura (esto es, 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.

Los valores antes mencionados se refieren a los de la composición total. En la presente memoria, si la composición tiene la forma de una composición de 2 envases, se refieren al contenido de sólidos y al VOC de la composición después de haber mezclado los dos envases.

La composición según todas las realizaciones de la presente invención se puede aplicar a diversos sustratos. Es particularmente adecuada aplicarla a sustratos metálicos, más particularmente a sustratos de acero. Debido a la resistencia del carbón, la composición intumescente también puede proteger estructuras contra fuegos en chorro, esto es, contra temperaturas elevadas, flujo térmico elevado, llamas de alta velocidad, etc. Así, algunas composiciones según la presente invención pueden ser aplicadas en zonas resistentes al fuego en chorro.

La composición puede ser aplicada por métodos convencionales de aplicación de composiciones intumescentes, como rociado o aplicación con un palustre.

A continuación, se clarifica la invención con referencia a los ejemplos siguientes. Estos ejemplos se dan para ilustrar la invención, pero no limitan en modo alguno el alcance de ésta.

Ejemplos

Recubrimientos ensayados (no según la invención)

Se estudiaron los siguientes sistemas de resinas de control:

(i) Control 1: resina epoxídica líquida de bisfenol A (DER331) + poliamidoamina como agente de curado (INCA 380)

(ii) Control 2: triacrilato de trimetolpropano (Sartomer 351) + poliamidoamina como agente de curado (INCA 830)

En la tabla apéndice 1 se dan detalles de todas las materias primas.

El sistema de bisfenol A es más representativo de las resinas usadas en recubrimientos intumescentes hidrocarbonados comerciales y, como tal, se ensayó tanto con fibras como sin fibras.

Los recubrimientos se formularon como recubrimiento con una estequiometría de 40% de PVC, 100% de resina, relación ponderal de polifosfato amónico: pentaeritritol: melanina 4:1:1. Las pinturas contenían 100% de sólidos, esto es, no se introdujo disolvente. Se mezclaron los pigmentos en la resina usando equipo de dispersión de alta velocidad, repartiéndose los pigmentos en los dos envases (resina y agente de curado) según fuera apropiado.

También se ensayó otro conjunto de recubrimientos en los que se añadieron fibras al recubrimiento. Se añadió una mezcla de tres fibras: 0,8% de fibras de carbono, 0,8% de fibras de roca y 0,8% de fibras de silicato magnésico (porcentajes en peso).

Se produjeron recubrimientos equivalentes nominalmente, basados en un intervalo de aglutinantes (siloxano).

- 5 Recubrimiento A: polisiloxano funcional (HP2000) + resina orgánica (Santomer 361) + agente de curado (DER331)
- Recubrimiento Bi: polisiloxano funcional (HP2000) + agente orgánico de curado (DER331)
- Recubrimiento Bii: polisiloxano funcional (HP2000) + polisiloxano funcional epoxi (Silikopon EF)
- 10 Recubrimiento C: resina orgánica con grupos siloxano colgantes (Silikopon EF) + amina como agente de curado (Inca 380).
- Recubrimiento D: siloxano con funciones alcoxisilano (intermedio 3074) + resina orgánica funcional (Eponex 1510) + agente de acoplamiento (aminosilano Silquest A-1100) + catalizador (Fascat 4200)

Se evaluaron estas resinas con y sin fibras y 50% de fibras de relleno en el caso de los recubrimientos Bi y C.

En la tabla apéndice 2 se dan las formulaciones de recubrimiento

15 (b) Ensayos realizados

Se ensayaron los recubrimientos en un horno de 1,5 m³ bajo una curva de calentamiento por hidrocarburos (de acuerdo con BS476). Se anotó el tiempo hasta el fallo (cuando la cara posterior de la placa de acero recubierto alcanzó 400°C.

20 Los recubrimientos se aplicaron mediante rociado sin aire con un espesor de 4 mm sobre 2 placas de acero de 30,48 x 30,48 cm (12 x 12 pulgadas). No se usó malla de refuerzo. Se acoplaron cinco termopares a la cara posterior de cada placa de acero y se anotaron las lecturas medias de los termopares.

En el ensayo, las placas recubiertas se montaron verticalmente. Por lo tanto, el ensayo en el horno proporciona una evaluación de las características de adherencia/cohesión del carbón. Cuando se observa poca adherencia/cohesión, el recubrimiento expandido puede separarse de la placa. Se cree que las propiedades cohesivas están relacionadas con la resistencia del carbón.

25 Adicionalmente, se midió la resistencia del carbón de dos maneras: (a) usando un ensayo de dureza en los dedos y (b) usando un manómetro convencional de fuerza. En los dos ensayos, se mide la dureza del carbón después de enfriarlo hasta la temperatura ambiente. Los dos ensayos miden la resistencia del carbón a la compresión. En el primer ensayo la dureza del carbón se evaluó en una escala de 0 (pobre) a 5 (buena). En el segundo ensayo, el manómetro es un manómetro Mecmesin AFG 100 que se desplaza sobre el carbón a 0,25 mm/s. Se mide la fuerza en función de la profundidad de penetración. Para permitir una comparación de la resistencia de los diversos carbonos se comparó la fuerza requerida para conseguir una compresión del carbón del 80%.

30 También se realizaron los ensayos del manómetro de fuerza y dureza a los dedos con un ignífugo, esto es, sin un intumesciente conocido, que comprendía un sistema de resina epoxídica de siloxano con grupos funcionales amino, cuyos detalles se indican en la tabla apéndice 2. El recubrimiento ignífugo comprende sólo grafito y no un espumante ni material añadido que forme carbón. También contenía un componente adicional de caolín nanométrico disperso en la resina.

35 (c) Resultados

En la tabla 1 se resumen los resultados del ensayo en el horno

40 Los recubrimientos de siloxano, con y sin fibras, dan un comportamiento por lo menos equivalente (con respecto al tiempo a 400°C) a los controles y en ciertos casos proporcionan una mejora significativa a fallos en el tiempo.

En la tabla 2 se presentan los resultados de la resistencia del carbón medida con un manómetro de fuerza. Se anota la fuerza después de compresión del 80% de compresión del carbón.

45 Los resultados muestran que los recubrimientos de control tienen resistencia muy baja, incluso cuando contienen fibras. En realidad, el control 1, sin fibras, se separa completamente al enfriarlo, lo cual ilustra su pobre adherencia/cohesión. El recubrimiento ignífugo fue también muy blando. Los recubrimientos de polisiloxano sin fibras y con 50% de fibras de relleno tienen una resistencia mucho mayor que los controles que contienen fibras y el ignífugo. Por lo tanto, también se ha demostrado que la reducción del contenido de fibras en los polisiloxanos permite todavía formar un carbón duro.

Tabla 1: Datos del ensayo en el horno

	Recubrimiento	Tiempo a 400°C
Controles	Control 1 (DER331 + INCA830). Sin fibras	30
	Control 1. Con fibras	32
	Control 2 (Sartomer + INCA830). Sin fibras	No ensayado
	Control 2. Con fibras	26
Siloxanos	Recubrimiento A. Sin fibras	29
	Recubrimiento A. Con fibras	27
	Recubrimiento Bi. Sin fibras	29
	Recubrimiento Bi. Mitad de fibras	28,5
	Recubrimiento Bi. Con fibras	25
	Recubrimiento Bii. Sin fibras	43
	Recubrimiento Bii. Con fibras	34
	Recubrimiento C. Sin fibras	34
	Recubrimiento C. Mitad de fibras	39,3
	Recubrimiento C. Con fibras	42,1
	Recubrimiento D. Sin fibras	44
	Recubrimiento D. Con fibras	33,5

La adición de fibras al polisiloxano muestra también una resistencia muy superior de los recubrimientos de polisiloxano en comparación con los recubrimientos de control y el ignífugo.

- 5 Fue evidente durante las mediciones de la dureza del carbón con un manómetro de fuerza que se desarrolla una fuerza alta de compresión incluso a grados bajos de compresión, lo cual es otra evidencia de que los carbonos de polisiloxano son mucho más duros y/o más resistentes.

Tabla 2: Mediciones de la resistencia del carbón con un manómetro de fuerza

	Recubrimiento	Fuerza (newtons)
Controles	Control 1. Sin fibras	Se separó el carbón al enfriarlo por lo que no fue posible medir la fuerza
	Control 1. Con fibras	
	Control 2. Sin fibras	1,15
	Control 2. Con fibras	--
	Ignífugo	3,1
		0,5
Siloxanos	Recubrimiento A. Sin fibras	9
	Recubrimiento A. Con fibras	39
	Recubrimiento Bi. Sin fibras	9
	Recubrimiento Bi. Con fibras	35
	Recubrimiento Bi. Mitad de fibras	40
	Recubrimiento Bii. Sin fibras	22
	Recubrimiento Bii. Con fibras	16
	Recubrimiento C. Sin fibras	12,5
	Recubrimiento C. Mitad de fibras	18
	Recubrimiento C. Con fibras	18
	Recubrimiento D. Sin fibras	15,5
	Recubrimiento D. Con fibras	17

En la tabla 3 se resume la evaluación del “ensayo con los dedos” de la dureza del carbón.

Los resultados muestran de nuevo que los recubrimientos de siloxano sin fibras y con 50% de fibras de relleno son más resistentes que los recubrimientos de control que contienen fibras.

5 Los carbones producidos a partir de los recubrimientos de siloxano fueron también más homogéneos al contrario que los carbones producidos a partir de recubrimientos de control que tenían una estructura estratificada frágil.

Tabla 3: Resistencia de los carbones evaluada por el “ensayo de los dedos” (escala de 0 a 5: 0 pobre/5 buena):

	Recubrimiento	Fuerza (newtons)
Controles	Control 1. Sin fibras	Se separó el carbón al enfriarlo por lo que no fue posible medir la fuerza
	Control 1. Con fibras	
	Control 2. Sin fibras	1
	Control 2. Con fibras	No medida
	Ignífugo	1 1,5
Siloxanos	Recubrimiento A. Sin fibras	2
	Recubrimiento A. Con fibras	4
	Recubrimiento Bi. Sin fibras	5
	Recubrimiento Bi. Con fibras	4
	Recubrimiento Bii. Sin fibras	3,5
	Recubrimiento Bii. Con fibras	4
	Recubrimiento C. Sin fibras	5
	Recubrimiento C. Mitad de fibras	4,5
	Recubrimiento C. Con fibras	3
	Recubrimiento D. Sin fibras	2,5
Recubrimiento D. Con fibras	3	

10 Los experimentos demuestran claramente que los recubrimientos de polisiloxano proporcionan buena protección contra el fuego y, en ausencia de fibras, pueden producir carbones con mejor resistencia adherente y cohesiva que recubrimientos intumescentes que contengan fibras conocidas. Los recubrimientos con un relleno menor de fibras que pueden conservar una buena resistencia del carbón son también beneficiosos en cuanto a estética del recubrimiento y características de rociado (manteniendo proporciones de mezclado eficaces de la pintura aplicada), dos propiedades que son afectadas negativamente por rellenos altos de fibras.

Tabla apéndice 1: Materias primas

DER331	Resina epoxídica a base de bisfenol A, de Dow Chemicals, peso equivalente de epoxi 182-198
INCA 830	Poliamidoamina (agente de curado), de Akzo Nobel, peso equivalente 93.
Sartomer 351	Triacrilato de trimetilolpropano, de Sartomer Company, peso equivalente 99
Polifosfato amónico	Exolit AP422, de Clariant
Pentaeritritol	Channor PM40, de Perstorp
Melamina	Melafire (melanina micronizada), de DSM
Fibras de carbono	Sigrafil C25 S003, de SG2 Carbon Group
Fibras de roca	Rockfibre MS615, fibras a base de silicatos, de Lapinous Fibres
Fibras de silicato magnésico	Isofrax 1200C, de Unifrax
HP2000	Resina de metilfenilsiloxano, con un índice amino de 2,6-2,9, de Wacker Chemicals
Siliokopon EF	Resina de epoxisilicona, con un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 450 g/mol, de Tego Coating Additives and Speciality resins

ES 2 717 618 T3

Intermedio 2074	Una resina de siloxano con grupos funcionales metoxi, de Dow Corning
Eponex 1510	Una resina de epoxi-bisfenol A hidrogenada, de Hexion Speciality Chemicals
Silquest A-1100	Aminosilano (agente de acoplamiento), de Momentive Performance Chemical
Fluido de silicona Wacker 65000VP	Silicona con funciones amino (peso molecular 10.000 basado en PDMS, funcionalidad 2.6)
Nanofil 32	Caolín nanométrico, de Sud Chemie
Vantico MY-0510	Resina epoxídica (peso equivalente de epoxi 101)
Grafguars 220-80B	Grafito expandible, de Graffech

Tabla apéndice 2: Controles

	Composición (% en peso)			
	Control 1	Control 1 con fibras	Control 2 con fibras	Ignífugo
DER 331	32,32	32,14		
Exolit AP 422	34,4	32,98	33,84	
Sartomer 351			24,15	8,05
MY 0510				
INCA 830	16,08	15,08	22,68	
Melafine	8,6	8,25	8,48	
Charmour PM40	8,6	8,25	8,48	
Rockfibtrs		0,8	0,8	
Isofrax 1260		0,8	0,8	
Sigrafil C25		0,8	0,8	
Fluido de silicona 6500VP				65,38
Nanofil 32				6,54
Grafguard220-80B				20,03

Nota: La formulación del control 2, sin fibras, no incluida porque no se ensayó

Recubrimiento A

	Composición (% en peso)	
	A (sin fibras)	A (con fibras)
DER 331	20,74	20,63
Sartomer 351	1,09	1,08
Exolit AP 422	32,36	30,95
Silres HP2000	29,63	20,46
Melafine	8,09	7,74
Charmour PM40	8,09	7,74
Rockfibres		0,8
Isofrax 1260		0,8
Sigrafil C25		0,8

ES 2 717 618 T3

Recubrimiento B

	Composición (% en peso)				
	Bi sin fibras	Bi mitad fibras	Bi con fibras	Bii sin fibras	Bii con fibras
DER 331	22,38	22,25	22,25		
Exolit AP 422	32,36	31,75	30,95	33,33	31,91
Silikopom EF				32,47	32,30
Silres HP2000	29,08	28,92	28,92	17,54	17,43
Melafine	8,09	7,94	7,74	8,33	7,98
Charmour PM40	8,09	7,94	7,74	8,33	7,98
Rockfibres=		0,4	0,8		0,8
Isofrax 126		0,4	0,8		0,8
Sigrafil C25		0,4	0,8		0,8

Recubrimiento C

	Composición (% en peso)		
	C sin fibras	C mitad de fibras	C con fibras
Silikopon EF	38,57	38,77	38,32
Exolit AP 422	33,48	32,50	32,13
Charmour PM40	8,37	8,10	8,01
Melafine	4,18	4,04	4,00
Rockfibres		0,4	0,78
Isofrax 1260		0,4	0,78
Sigrafil C25		0,4	0,78
INCA 830	11,22	11,35	11,20
Melafine	4,18	4,04	4,00

Recubrimiento D

	Composición (% en peso)	
	D sin fibras	D con fibras
Eponex 1519	18,49	18,43
Intermediate Dow Corning 3074	20,13	19,99
Exolit AP422	34,30	32,84
Charmour PM40	8,57	8,21
Rockfibres		0,8
Isofrax 1260		0,8
Sigrafil C25		0,8
Silquest A 1100	9,45	9,42
Fascat 4200	0,49	0,5
Melafine	8,57	8,21

REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento intumescente, curable a temperatura ambiente, que comprende:

(A) un aglutinante que comprende

(i) una resina que comprende una cadena de un polisiloxano o un precursor de la citada cadena,

5 (ii) una resina orgánica y

(iii) al menos un tipo de grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en epoxi, amino, mercaptano, ácido carboxílico, acrilóilo, isocianato, alcoxisililo y grupos anhídrido, estando presentes los citados grupos funcionales como grupos colgantes y/o terminales en la citada resina que comprende una cadena de un polisiloxano o un precursor de la citada cadena, y/o en la resina orgánica, con la condición de que el aglutinante contenga grupos alcoxisililo como único tipo de los citados grupos funcionales, y que estos grupos alcoxisililo estén presentes en la resina orgánica,

10

(B) un compuesto capaz de reaccionar con los grupos funcionales o catalizar la reacción ente estos, y

(C) un espumante y un compuesto fosforoso añadido que forma carbón.

2. Composición intumescente según la reivindicación 1, en donde la resina que comprende una cadena de polisiloxano es un polisiloxano con grupos laterales orgánicos que contienen el(los) citado(s) grupo(s) funcional(es).

15

3. Composición intumescente según la reivindicación 1, en donde la resina que comprende una cadena de polisiloxano es un polisiloxano con grupos laterales orgánicos que contienen el(los) citado(s) grupo(s) funcional(es) orgánico(s) y en donde la resina que comprende una cadena de polisiloxano ha reaccionado o se ha mezclado previamente con la resina orgánica.

20

4. Composición intumescente según la reivindicación 1, en donde la resina que comprende una cadena de polisiloxano tiene una estructura principal orgánica con una o más cadenas colgantes de polisiloxano y el(los) grupo(s) funcional(es) está(n) presente(s) como grupo(s) colgante(s) o terminal(es) en la estructura principal orgánica o en la(s) cadena(s) de polisiloxano.

5. Composición intumescente según cualquier reivindicación precedente, en donde el espumante es también el material añadido que forma carbón.

25

6. Composición intumescente según la reivindicación 5, en donde el espumante es polifosfato amónico.

7. Uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes para proteger estructuras contra un incendio.

8. Sustrato que comprende una capa formada aplicando sobre la superficie del sustrato una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, seguido del curado de la citada composición para formar una capa.

30