

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 260**

51 Int. Cl.:

**C09D 183/04** (2006.01)

**C09D 183/06** (2006.01)

**C09D 183/10** (2006.01)

**C09K 3/18** (2006.01)

**F03D 80/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2016 PCT/ES2016/000114**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2018 WO18073460**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2016 E 16919484 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024 EP 3553141**

54 Título: **Composición polimérica que tiene propiedades antihielo y de autolimpieza**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.10.2024**

73 Titular/es:

**SIEMENS GAMESA RENEWABLE ENERGY  
INNOVATION & TECHNOLOGY S.L. (50.0%)  
Avenida Ciudad de la Innovación 9-11  
31621 Sarriguren Navarra, ES y  
NANYANG TECHNOLOGICAL UNIVERSITY  
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**MARTINEZ ORTIGOSA, ROSARIO;  
GONZALES MORAL, JOSE LUIS;  
WU, XINGHUA;  
KANHERE, PUSHKAR;  
HO, JEFFREY WENG CHYE;  
NARASIMALU, SRIKANTH y  
CHEN, ZHONG**

74 Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 983 260 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 polimérica que tiene propiedades antihielo y de autolimpieza

5 **Campo de la invención**

La presente invención pertenece al campo de las composiciones antihielo y, más particularmente, se refiere a composiciones poliméricas útiles para prevenir la deposición o aparición de escarcha o hielo en la superficie de artículos presentes en climas fríos o a gran altitud. La composición de la invención es especialmente adecuada para el recubrimiento de palas de generadores de turbina eólica. Además de la capacidad antihielo, la composición polimérica de la presente invención evita la deposición de suciedad, es decir, tiene propiedades de autolimpieza. La invención también se refiere a un método para conferir propiedades antihielo y de autolimpieza a un artículo, así como a un artículo recubierto con la composición polimérica de la invención.

15 **Antecedentes de la invención**

Las turbinas eólicas instaladas en climas fríos, a grandes altitudes, cerca de vertederos, etc. están expuestas a problemas de suciedad, escarcha, formación de hielo y de acumulación que implican la modificación del perfil de las palas con la consiguiente pérdida de producción de energía por la disminución del rendimiento que aparece durante el funcionamiento del generador de turbina eólica (WTG, por sus siglas en inglés) debido a estas condiciones atmosféricas indeseables. Incluso una pequeña capa de escarcha o suciedad puede representar una disminución importante de la producción de energía.

Este fenómeno afecta de diferentes maneras al rendimiento de una turbina eólica. El hielo y la lluvia tendrán graves efectos en la aerodinámica y, por lo tanto, en las cargas y potencia de salida de la turbina. Las masas de hielo especialmente altas en la estructura pueden cambiar las frecuencias naturales de los componentes de la turbina eólica y cambiar el comportamiento dinámico de toda la turbina, reduciendo la producción energética anual y afectando negativamente a la curva de potencia.

Además, el sistema de control puede verse afectado. La parada del rotor puede producirse antes debido a un cambio en la forma del perfil aerodinámico; el control de paso eléctrico o hidráulico puede cambiar su configuración. Los instrumentos de control congelados o helados proporcionan información errónea al sistema de control y supervisión de la turbina. Además, si la curva de potencia es demasiado baja, la adhesión del hielo puede incluso generar paradas no programadas, lo que afecta fuertemente a la producción de energía.

Además, la integridad estructural de la propia turbina puede verse afectada por un fuerte desequilibrio debido a la formación de hielo asimétrica, por resonancias provocadas por cambios en las frecuencias naturales de los componentes o por superar las cargas de fatiga diseñadas y producir paradas no programadas con el correspondiente aumento de los gastos operativos.

La seguridad de la turbina eólica, así como de las inmediaciones del emplazamiento, también se verá afectada por la formación de hielo o, en general, por el funcionamiento en climas fríos. Los fragmentos de hielo que se arrojan o, incluso, los trozos grandes de hielo que caen del rotor pueden dañar a personas o animales o dañar objetos. Durante el funcionamiento del generador de turbina eólica y según las condiciones atmosféricas, los perfiles de las palas podrían modificarse con la consiguiente pérdida de producción de energía al disminuir el rendimiento. La pérdida del perfil aerodinámico original en las palas se produce por la acumulación de sustancias indeseables en la pala, que modifican su rendimiento, tal como el polvo, la acumulación de hielo, etc. Hasta ahora se han desarrollado diferentes soluciones o estrategias en la industria eólica en relación con el hielo:

50 –Estrategias para evitar la acumulación de hielo: sistemas “antihielo”

–Estrategias para eliminar el hielo una vez formado: sistemas de “deshielo”

En ambos casos, los sistemas se han dividido en:

55

–Sistemas pasivos: estos sistemas dependen de las propiedades físicas de la superficie de la pala

–Sistemas activos: estos sistemas requieren sistemas externos y aplicaciones de energía (térmica, química, etc.)

60 Hasta la fecha, en las turbinas eólicas solo las soluciones activas se han validado con éxito, ya que las soluciones pasivas no cumplen con los requisitos de las palas eólicas en relación con la resistencia a la erosión o la vida útil. Sin embargo, las soluciones activas tienen la desventaja de que implican un consumo de energía y, además, de que no es posible repararlas en el campo. En caso de cualquier daño, es necesario desmontar la pala y realizar la reparación en fábrica. Por lo tanto, la industria busca soluciones pasivas que no impliquen el consumo de energía y que mantengan las propiedades de superficie para proteger la pala contra la erosión, los rayos UV, etc. Las soluciones de

65

autolimpieza actuales tienen el mismo problema. No hay soluciones comerciales en el mercado que cumplan con todos los requisitos de las palas eólicas en relación con la resistencia a la erosión y al envejecimiento.

5 El documento WO 2016/090468 describe en el ejemplo 11 una composición que comprende un epoxisiloxano, un reticulante y un PDMS. El documento WO 2012/058657 describe en el ejemplo 3 una composición que comprende un epoxisiloxano, un PDMS, sílice y un agente de curado.

10 La presente invención proporciona una solución para estos inconvenientes. La invención proporciona un sistema antihielo pasivo basado en una composición polimérica capaz de evitar la formación de hielo en las palas una vez que se aplica sobre su superficie. Además, la composición polimérica de la invención también evita la deposición de suciedad y, por lo tanto, tiene propiedades de autolimpieza. Además, la composición polimérica de la invención cumple con las normas de erosión, resistencia al envejecimiento y a los rayos UV requeridos por el mercado.

15 Finalmente, aunque la composición de la invención se ha desarrollado específicamente para evitar la deposición de hielo y suciedad en los WTG, y más especialmente en las palas de los WTG, se puede aplicar a la superficie de cualquier artículo que tenga que permanecer en un clima frío en condiciones de congelación para evitar la deposición de hielo y suciedad.

### 20 Breve descripción de las figuras

**Figura 1:** Micrografías electrónicas del recubrimiento resultante del uso de FR1 y FR2 (de izquierda a derecha respectivamente).

25 **Figura 2:** es una fotografía de una gota de agua en la superficie de los tres recubrimientos analizados: el recubrimiento de PU (Figura 2A), el recubrimiento de FR1 (Figura 2 B) y el recubrimiento de FR2 (Figura 2C). Se puede observar claramente que el ángulo de contacto con el agua es mucho mayor en las composiciones de FR1 y la FR2 que en el recubrimiento de PU.

30 **Figura 3:** Micrografía óptica de la prueba de corte transversal de la FR1 y la FR2 (de izquierda a derecha respectivamente).

**Figura 4:** Prueba de acumulación de suciedad de la muestra de la FR1.

35 **Figura 5:** Prueba de acumulación de suciedad en una muestra de la FR2.

**Figura 6:** Porcentaje de acumulación de hielo para la muestra de la FR1 en ángulos de 45° y 25°.

**Figura 7:** Porcentaje de acumulación de hielo para la muestra de la FR2 en ángulos de 45°.

40 **Figura 8:** Efecto de la exposición a la intemperie y UV en la prueba de acumulación de suciedad.

**Figura 9:** Efecto de la exposición a la intemperie y UV en la prueba de acumulación de hielo.

45 **Figura 10:** Efecto de la abrasión en el ángulo de contacto y posterior pérdida de peso (prueba independiente: no se aplica presión a las muestras); no se puede sujetar con la mano).

**Figura 11:** Efecto de la abrasión en la prueba de acumulación de hielo.

### 50 Descripción detallada de la invención

El objetivo principal de la invención es una composición polimérica con propiedades antihielo y de autolimpieza para el recubrimiento de superficies que comprende, basada en el peso total de la composición:

- 55 - del 20 al 25 % en peso de una matriz polimérica híbrida de siloxano y epoxi;
- del 1, 5 al 3,5 % en peso de un aditivo hidrófobo basado en polidimetilsiloxano;
- del 3 al 15 % en peso de nanopartículas de sílice;
- 60 - del 45 al 60 % en peso de un solvente orgánico;
- del 1 al 2 % en peso de aditivo de protección UV;
- del 10 al 13 % de un agente de curado o una mezcla de agentes de curado.

65

En una realización más particular, la composición polimérica de la invención comprende, basada en el peso total de la composición:

- del 22 al 24 % en peso de una matriz polimérica híbrida de siloxano y epoxi;
- del 2 al 3 % en peso de un aditivo hidrófobo basado en polidimetilsiloxano;
- del 10 al 12 % en peso de nanopartículas de sílice;
- del 48 al 53 % en peso de un solvente orgánico;
- del 1 al 2 % en peso de aditivo de protección UV;
- del 11 al 12 % de un agente de curado.

De ahora en adelante, las composiciones mencionadas anteriormente pueden denominarse indistintamente la composición de la invención.

La composición de la invención se puede aplicar directamente a la superficie del artículo a la que deben conferirse propiedades antihielo y de autolimpieza, y el curado de la composición tiene lugar en condiciones de temperatura ambiente.

Un elemento esencial de la composición es el polímero híbrido de siloxano y epoxi. Este forma la matriz básica de la composición polimérica y actúa como soporte para los elementos restantes, confiriendo al mismo tiempo dureza al recubrimiento una vez curado. Se ha demostrado que la dureza y la adhesión del recubrimiento polimérico están fuertemente correlacionadas con la cantidad de endurecedor (agente de curado) utilizada.

Por lo tanto, es de suma importancia que los agentes de curado se usen dentro de las cantidades exactas explicadas anteriormente; de lo contrario, las composiciones no tendrán las propiedades mecánicas apropiadas para el uso previsto. En el contexto de la invención, varios endurecedores o agentes de curado son adecuados para llevar a cabo la reacción de curado. En una realización particular, el agente de curado puede seleccionarse de silanos sustituidos con amino tales como AMEO, AMMO, GLYMO, DAMO; aminas cicloalifáticas; aminas alifáticas; amidoaminas; poliamidas; aminoetilaminopropiltrimetoxisilano; o combinaciones de los mismos.

El aditivo basado en polidimetilsiloxano es el elemento principal que confiere las propiedades antihielo y de autolimpieza a la composición. Las propiedades hidrófobas de este elemento proporcionan repelencia al agua, evitando la deposición de agua en la superficie del recubrimiento una vez curada la composición. Dado que se evita la deposición de agua en la superficie del recubrimiento, no se produce la congelación y se evita la presencia de hielo. De manera similar, la presencia de un aditivo basado en polidimetilsiloxano evita que la suciedad se disuelva en agua y pueda depositarse en la superficie del recubrimiento polimérico, proporcionando así la capacidad de autolimpieza a la composición polimérica. Los inventores no solo han descubierto que el aditivo basado en polidimetilsiloxano proporciona una muy buena repelencia al agua con un ángulo de contacto con el agua mayor de 105° y propiedades de deslizamiento del agua apropiadas, sino que, además, han descubierto que las propiedades mecánicas de dureza y adhesión del recubrimiento polimérico no se ven afectadas.

Otro elemento de la composición son las nanopartículas de sílice. Este elemento actúa como material de relleno dentro de la composición y también confiere hidrofobicidad a la composición. Proporciona una mayor dureza y módulo y confiere rugosidad a la superficie del recubrimiento. Además, debido a su propiedad hidrófoba, también contribuye a mejorar las propiedades antihielo y de autolimpieza de la composición. El tamaño de las nanopartículas de sílice usadas en la presente invención va de 10 a 300 nm. Todas las nanopartículas pueden tener un diámetro similar o pueden usarse mezclas de nanopartículas de sílice con diámetros dentro del intervalo de 10 a 300 nm. La presencia de nanopartículas de sílice dentro de la composición en las cantidades explicadas anteriormente garantiza un equilibrio apropiado entre el mantenimiento del mayor ángulo de contacto con el agua sin agrietarse y la preservación de las buenas propiedades de adhesión del recubrimiento.

La composición también contiene aditivos de protección UV que mejoran la resistencia a la intemperie de la composición al aumentar la resistencia a los rayos UV. Como consecuencia de la presencia de estos elementos, se evita el cambio de color de la matriz debido a la radiación UV y, además, se reduce la fragilidad del recubrimiento manteniendo al mismo tiempo la adhesión. En una realización particular de la invención, el aditivo de protección UV se selecciona de estabilizadores de luz de amina impedida de alquilo o aminoéter, tales como Tinuvin 292, Tinuvin 123, Tinuvin 152, SABO STAB UV65, ADK STAB LA-7; benzofenona-n; benzotriazoles; extintores; dispersiones estabilizadoras de luz de negro de carbón; láminas de grafeno; o partículas de TiO<sub>2</sub> a nanoescala.

Finalmente, el último elemento de la composición es el solvente que sirve para dispersar los diferentes elementos de la composición. Cualquier solvente que favorezca la reacción de curado del polímero es adecuado en el contexto de la invención. Idealmente, el solvente debe ser adecuado para permitir que la composición polimérica sea pulverizable.

En este sentido, en una realización particular, el solvente se selecciona de acetato de t-butilo, acetato de butilo, THF, DMF, tolueno, alcohol isopropílico, metanol, etanol, 1-propanol, n-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol. El solvente más preferido para usar en el contexto de la presente invención es el acetato de t-butilo.

5 Otro aspecto de la invención es un método para conferir propiedades antihielo y de autolimpieza a un artículo que comprende recubrir la superficie de dicho artículo con la composición polimérica de la invención.

10 El recubrimiento de la superficie del artículo se puede llevar a cabo mediante cualquier método comúnmente conocido, tal como inmersión, pulverización, recubridores con rotación o sin rotación, aplicación con prensa de espuma o rodillo o aplicación con brocha, deslizamiento por levitación magnética o método de recubrimiento por deslizamiento relacionado. El método preferido de aplicación de la composición polimérica de la invención es mediante pulverización.

15 Aunque la composición polimérica de la invención se ha diseñado específicamente para proteger las palas de los generadores de turbinas eólicas contra el hielo y la suciedad y, por supuesto, esta es la aplicación preferida, el método aquí descrito permite conferir propiedades antihielo y de autolimpieza a la superficie de cualquier artículo que tenga que permanecer al aire libre en climas fríos o en cualquier tipo de condiciones de congelación. En particular, aparte de la pala del generador de turbina eólica, la composición polimérica se puede usar según el método descrito en la presente invención para conferir propiedades antihielo y de autolimpieza a las superficies de góndolas, cubierta de cubo, sensores, motores, ventanas, tubos metálicos, barcos, aviones, instalaciones de deportes de invierno, techos, paneles solares, gafas protectoras, cascos, ferrocarril, lámparas, paneles de exposición, tiendas de campaña, etc.

20 Como consecuencia, otro aspecto de la invención es un artículo recubierto con la composición polimérica de la invención. Por lo tanto, según este aspecto, el artículo puede ser cualquiera de una pala de generador de turbina eólica, superficies de góndola, cubierta de cubo, sensores, motores, ventanas, tubos metálicos, barcos, aviones, instalaciones para deportes de invierno, techos, paneles solares, gafas protectoras, cascos, ferrocarril, lámparas, paneles de exposición, tiendas de campaña. En una realización preferida, el artículo es una pala de generador de turbina eólica.

25 Los siguientes ejemplos son simplemente ilustrativos de ciertas realizaciones de la invención y de ninguna manera pueden considerarse restrictivos.

### Ejemplos

35 En los ejemplos de esta sección se han utilizado varios productos químicos. He aquí una breve descripción de cada uno de ellos:

**SILIKOPON**, que forma la matriz de los recubrimientos. Es un híbrido de siloxano y epoxi. La presencia de siloxanos lo acerca más a la formulación sol-gel y permite el uso de varios aditivos que pertenecen a la familia de los siloxanos. Silikopon es fabricado y suministrado por Evonik.

40 **AMEO** es el endurecedor utilizado para el curado de Silikopon. Ameo es suministrado por Evonik.

45 **Sylgard** es un elastómero comercial fabricado por Dow Chemicals. Su componente principal es el polidimetoxisilano (PDMS). Se presenta en forma de Parte A y Parte B, en donde la Parte B es el agente de curado del elastómero. El PDMS es de naturaleza hidrófoba y confiere propiedades no humectantes.

**Tinuvin** es un aditivo para mejorar la estabilidad de los recubrimientos frente a la exposición a los rayos UV, suministrado por CIBA.

50 Se añadieron al recubrimiento **nanopartículas de SiO<sub>2</sub>** con diferentes tamaños de partícula (Aerosil R972: 10-20 nm y Aerosil R812:200-300 nm) para conferir dureza y la cantidad correcta de rugosidad de superficie. **Aerosil** (R972, R812): es una sílice hidrófoba suministrada por Evonik Industries. La molécula de funcionalización es diferente para R972 y R812.

55 Ejemplo 1: Preparación de las formulaciones

Se desarrollaron las dos composiciones poliméricas siguientes:

60 **Formulación de recubrimiento 1 (FR1)**: este recubrimiento tiene PDMS como aditivo principal para reducir la energía de superficie y contiene nanopartículas de sílice de 20 nm.

Producto químico	Peso (g)	Función	Porcentaje (%) en peso
<b>SILIKOPON Parte A</b>	9,00	Matriz	23,08
<b>Sylgard 184 Parte A</b>	1,00	Aditivo hidrófobo	2,56

Producto químico	Peso (g)	Función	Porcentaje (%) en peso
Nano SiO <sub>2</sub> (10-20 nm)	4,00	Relleno: cerámica	10,26
Acetato de t-butilo	20,00	Solvente	51,28
Tinuvin 292	0,405	Aditivo de protección UV	1,03
Ameo	4,50	Agente de curado para Silikopon	11,54
Sylgard 184 Parte B (agente de curado)	0,10	Agente de curado para Sylgard	0,26

**Formulación de recubrimiento 2 (FR2):** este recubrimiento tiene PDMS como aditivo principal para reducir la energía de superficie y contiene nanopartículas de sílice de 20 nm y 200 nm en combinación.

Producto químico	Peso (g)	Función	Porcentaje (%) en peso
SILIKOPON Parte A	9,00	Matriz	23,08
Sylgard 184 Parte A	1,00	Aditivo hidrófobo	2,56
Nano SiO <sub>2</sub> (10-20 nm)	1,50	Relleno: cerámica	3,85
Nanosílice (200-300 nm)	2,50*	Relleno: cerámica	6,41
Acetato de t-butilo	20,00	Solvente	51,28
Tinuvin 292	0,405	Aditivo de protección UV	1,03
Ameo	4,50	Agente de curado para Silikopon	11,54
Sylgard 184 Parte B (agente de curado)	0,10	Agente de curado para Sylgard	0,26

\*Las proporciones pueden variar

Para la preparación de los recubrimientos, se combinan los componentes Silikopon, Parte A, y Sylgard 184, Parte A, y se mezclan a fondo, y también se añade a la mezcla el aditivo Tinuvin.

Se añaden al solvente las nanopartículas de sílice y se suspenden usando un sistema de mezcla de alta energía (sonicación...)

Se combinan ambas soluciones y se añaden a la mezcla los endurecedores para Silikopon (AMEO) y Sylgard (Sylgard B).

La solución final se homogeneiza en un mezclador Tinky durante 10-40 minutos.

Ejemplo 2: Propiedades del recubrimiento

### 2.1 Propiedades físicas

El espesor se determina midiendo el espesor total de las muestras con un micrómetro profundo en varios puntos.

La rugosidad se mide utilizando un perfilador de superficie y promediando los resultados de varias mediciones.

El ángulo de contacto con el agua y los ángulos de rodadura se determinaron usando un OCAS 20 de Dataphysics.

Se realizaron pruebas físicas en los recubrimientos, tales como el grosor promedio y la rugosidad de superficie promedio, el ángulo de contacto con el agua y el ángulo de rodadura. Las micrografías electrónicas (Figura 1) muestran microestructuras uniformes y la presencia de porosidad tanto en las composiciones de FR1 como de FR2. Las propiedades físicas de los recubrimientos se presentan en la Tabla 1, donde se comparan varias propiedades físicas de FR1 y FR2 con un recubrimiento de referencia de poliuretano usado comúnmente como recubrimiento para palas de WTG. Tanto el recubrimiento de FR1 como el de FR2 muestran un comportamiento superhidrófobo y difuminan las gotas de agua en ángulos más bajos (ver también la Figura 2).

Tabla 1: Propiedades físicas de los recubrimientos

Prueba	Recubrimiento de poliuretano	FR1	FR2	Unidad
Grosor promedio	95-100	25-40	20-50	µm
Rugosidad promedio	0,12	0,56	0,47	µm
Ángulo promedio de contacto con el agua	98±1,3	155±1,24	158±3,78	°
Ángulos de rodadura del agua	Incapaz de rodar	15	30	°

Información adicional sobre las propiedades físicas

- El grosor es según la figura de sección transversal de SEM; se puede obtener un grosor controlado de 20-50 micrómetros.

- La rugosidad se midió con un perfilador de superficie. La solución utilizada para pulverizar el recubrimiento contiene alrededor del 50-60 % de contenido de sólidos en volumen.

## 2.2 Propiedades mecánicas

### 2.2.1 Prueba de corte transversal

Tanto los recubrimientos superhidrófobos de FR1 como los de FR2 demostraron una buena adhesión al sustrato epoxídico y se logró una clasificación de 5. Las imágenes ópticas (Figura 3) muestran que el fallo de los recubrimientos (bordes del cuadrado) no es un fallo por fragilidad, lo que indica una buena adhesión al sustrato y la naturaleza no quebradiza del recubrimiento.

La prueba de corte transversal se realiza según la norma ISO 2409.

### 2.2.2 Nanoindentación (dureza y módulo)

Se realizó una prueba de nanoindentación para estudiar la dureza de la indentación y el módulo de Young de los recubrimientos. La indentación está a una profundidad fraccional del recubrimiento y, por lo tanto, se evita la influencia del sustrato. Los resultados de la prueba de dureza mostraron que tanto los recubrimientos de FR1 como los de FR2 tienen valores de dureza de un orden de magnitud superior a los de los recubrimientos de PU de referencia.

La Tabla 2 resume los resultados de las diferentes pruebas mecánicas en los recubrimientos de FR1 y FR2 y en los recubrimientos de PU como un recubrimiento de referencia.

Tabla 2: Resumen de las propiedades de los recubrimientos

Prueba/Resultados	Recubrimiento de PU para juegos	Recubrimiento superhidrófobo de FR1	Recubrimiento superhidrófobo de FR2	Unidad
Prueba de raspado en corte transversal (ISO 2409)	4	5	5	B
Prueba de raspado con lápiz (ISO 15184)	8	9	9	H
Módulo de nanoindentación**	0,122 ± 0,01	1,28 ± 0,52	2,39 ± 0,96	GPa
Dureza de nanoindentación**	0,023 ± 0,003	0,037 ± 0,023	0,070 ± 0,030	GPa
** El módulo y la dureza se midieron continuamente desde la superficie superior (profundidad 0 nm) hasta 2000 nm en el material. Se hicieron 10 ~ 12 muescas en cada muestra. Teniendo en cuenta el efecto de la rugosidad de la superficie, se obtuvieron resultados promediados en el rango de profundidad de 1500 ~ 2000 nm.				

## 2.3 Pruebas funcionales

### 2.3.1 Autolimpieza: Prueba de acumulación de suciedad

Prueba de acumulación de suciedad: La muestra se sumerge de 3 a 5 veces en una suspensión de tierra. Después del secado, se mide el cambio de brillo.

Para las pruebas de acumulación realizadas aquí, se preparó una mezcla similar a un gel y las muestras se sumergieron en la mezcla. La suciedad adherida a la muestra se midió en términos de oscuridad (valor de luminiscencia). La Figura 4 muestra la acumulación de suciedad (%) en las muestras de FR1 y PU. La prueba muestra claramente que la FR1 muestra una menor acumulación de suciedad, ya que la superficie es antiadherente. Se encontró que el porcentaje de acumulación en la muestra de FR1 era del 15 %, mientras que en la muestra de FR2 era de alrededor del 20 %. La Figura 4 muestra la prueba de acumulación de suciedad en muestras de FR2. En comparación con las muestras de FR1 y FR2, la acumulación de muestras de PU de referencia fue de alrededor del 75 %.

### 2.3.2 Prueba antihielo: Prueba de acumulación de hielo

Se investiga la acumulación de hielo en la superficie en un ángulo en una cámara de formación de hielo. La cantidad de hielo acumulada en la superficie, cuando se dejaron caer sobre ella gotas de agua a °C, se registró midiendo el peso acumulado. La prueba se realiza en una cámara de congelación, típicamente la prueba se realiza a -15° con agua a 0°. El sustrato se inclina 45° y se dejan caer 2 g de agua en forma de gotas sobre la superficie. Se mide el aumento de peso después de la prueba.

El recubrimiento de FR1 mostró una menor acumulación de hielo (8-10 %) debido a su naturaleza hidrófoba. La Figura 6 muestra la acumulación de tres ejecuciones, en diferentes ángulos.

Del mismo modo, las muestras de FR2 mostraron una acumulación de hielo de alrededor del 12-14 % en condiciones similares (Figura 7).

En comparación con los recubrimientos de PU, la cantidad de hielo acumulada en FR1 era 50 a 70 % menor en las mismas condiciones. Se observa que la acumulación de hielo depende del ángulo de inclinación.

### 2.4 Prueba de durabilidad: Intemperismo y abrasión

Las pruebas de durabilidad (abrasión e intemperismo con UV) se realizaron únicamente en la formulación FR1. Las muestras se exponen a la intemperie (rayos UV y pulverización de agua, ISO 11341) y a la abrasión (papel de lija/rueda de pulido) y sus propiedades mecánicas y funcionales se estudian antes y después de estas pruebas.

#### 2.4.1 Prueba de intemperismo

La prueba de intemperismo se realizó según la norma ISO 11341. Las muestras se expusieron a luz UV y agua usando una cámara de intemperie. Las muestras se analizaron para determinar el ángulo de contacto, el ángulo de rodadura, la dureza de indentación, la adhesión de la cinta, la tracción de plataforma rodante y la funcionalidad después de la exposición a los rayos UV. Todos los resultados muestran que el efecto de los rayos UV sobre las propiedades de las muestras es insignificante y la formulación es estable bajo los rayos UV. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3: Resumen de los resultados de las propiedades de los recubrimientos antes y después de la exposición a la intemperie y UV

Propiedad	PU antes de UV	PU después de UV	FR1 antes de UV	FR1 después de UV
Ángulo de contacto	98 ± 1,3°	98 ± 0,98°	155 ± 1,24°	155 ± 3,69°
Ángulo de rodadura	N	N	15	30
Rugosidad de la superficie (µm)	0,12	0,15	0,56	0,58
Adhesión de la cinta	4B	4B	5B	5B
Módulo de nanoindentación	0,122 ± 0,01 GPa	0,109 ± 0,01 GPa	1,28 ± 0,52 GPa	1,72 ± 0,73 GPa
Dureza de nanoindentación	0,023 ± 0,003 GPa	0,021 ± 0,003 GPa	0,037 ± 0,023 GPa	0,076 ± 0,044 GPa

También se estudió el efecto de los rayos UV en las pruebas funcionales. La Figura 8 y la Figura 9 muestran la acumulación de suciedad y hielo en los recubrimientos expuestos a los rayos UV. Se encontró que el efecto era insignificante.

Además, el efecto de los rayos UV sobre los valores de dureza y módulo también fue insignificante.

Los resultados anteriores indican que la composición es estable bajo la radiación UV.

2.4.2 Prueba de abrasión (prueba de desgaste)

La prueba se llevó a cabo utilizando lijas de SiC n.º 320, 800 y 1000. Se desgastó el recubrimiento recién preparado usando papel de lija. Los papeles de lija para pulir se montaron en una rueda que giraba a 200-250 RPM. Las muestras se sostuvieron con la mano y se colocaron con cuidado sobre el papel de lija giratorio. El pulido se llevó a cabo durante 30-50 segundos. Después de la abrasión, las muestras se lavaron con etanol y se sometieron a ultrasonidos en agua desionizada. Las muestras se secaron completamente usando un secador de manos y se realizaron las mediciones del ángulo de contacto (AC). Se registraron al menos 5 lecturas de valores de AC en diferentes ubicaciones de la muestra. También se registraron la rugosidad de la superficie y la pérdida de peso después de la abrasión por separado mediante un perfilador de superficie y una máquina de pesaje. Las Tablas 4 y 5 presentan un resumen de los resultados de los recubrimientos antes y después de la abrasión para el recubrimiento de PU de referencia y para el de FR1.

Tabla 4: Resumen de los resultados de las propiedades de los recubrimientos antes y después del ensayo de abrasión, recubrimiento de PU de referencia

	PU				Unidad
	Original	n.º 320	n.º 800	n.º 1000	
Ángulo de contacto con el agua	98 ± 1,3	103 ± 2,1	90 ± 1,25	80 ± 1,1	°
Ángulo de deslizamiento del agua (20 µl)	N	N	N	N	°
Rugosidad	0,123 ± 0,0004	0,29 ± 0,001	0,16 ± 0,0009	0,11 ± 0,0006	µm
Pérdida de peso	-	0,039	0,039	0,042	g

Tabla 5: Resumen de los resultados de las propiedades de los recubrimientos antes y después del ensayo de abrasión, FR1

	FR1				Unidad
	Original	n.º 320	n.º 800	n.º 1000	
Ángulo de contacto con el agua	155 ± 1,24	152 ± 2,17	142 ± 1,85	140 ± 2,0	°
Ángulo de deslizamiento del agua (20 µl)	5	40	N	N	°
Rugosidad	0,555 ± 0,093	0,639 ± 0,022	0,444 ± 0,028	0,1996 ± 0,014	µm
Pérdida de peso	-	0,027	0,021	0,023	g

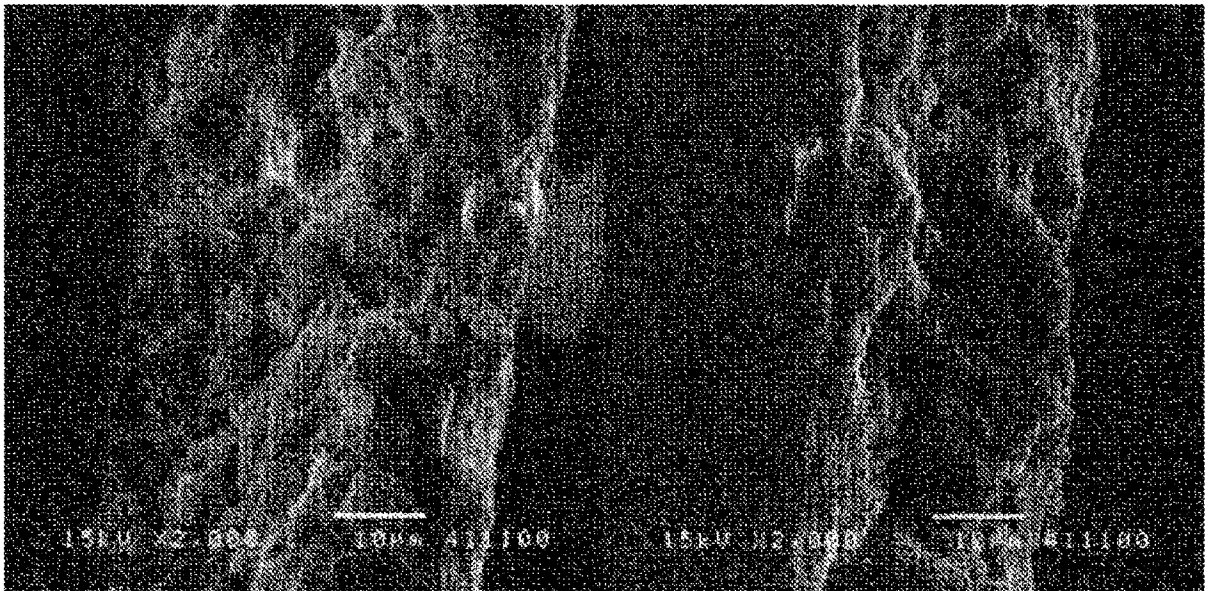
Además de este método, la abrasión de las muestras se llevó a cabo sin sujetar las muestras con la mano (Figura 10). Las muestras solo se apoyaron por un lado. Se estudió el efecto de la abrasión sobre el ángulo de contacto y la consiguiente pérdida de peso para confirmar los resultados de la prueba anterior. La pérdida de peso indica que el material de recubrimiento sufre un desgaste (eliminación), mientras que los valores del ángulo de contacto correspondientes no cambian significativamente.

Esta prueba muestra que los aditivos hidrófobos de los recubrimientos se dispersan uniformemente en todo su espesor.

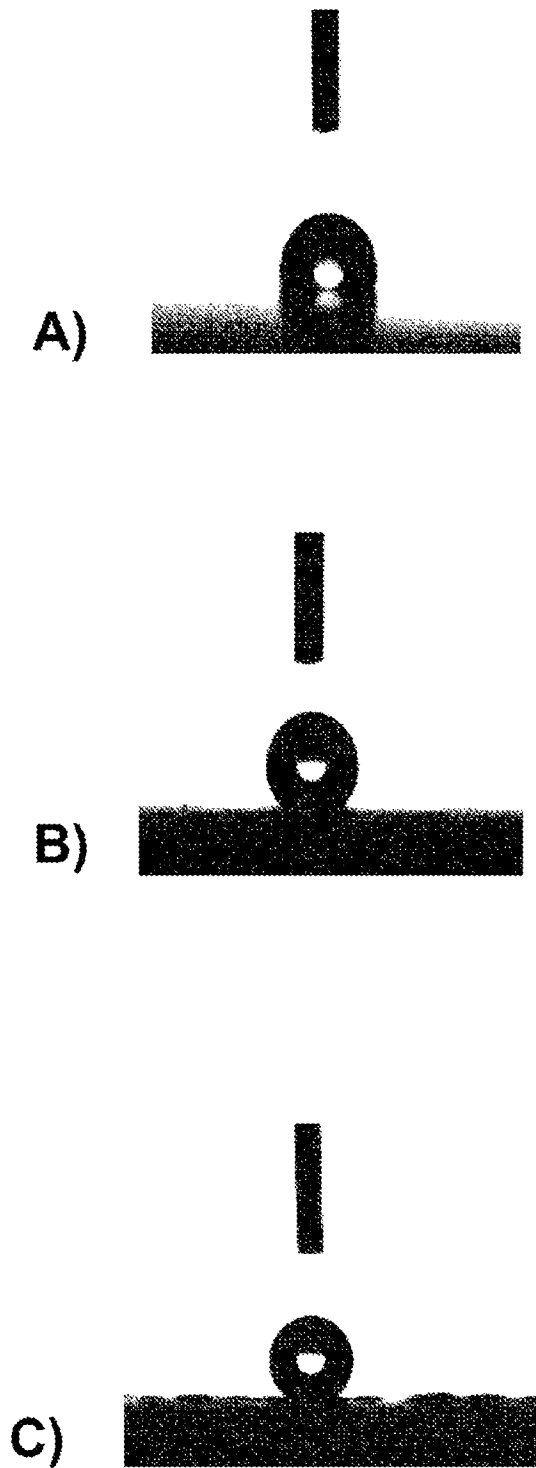
La Figura 6 muestra la prueba de acumulación de hielo llevada a cabo en las muestras de FR1. Ahora, la Figura 11 muestra la acumulación de hielo después de 4 ciclos de abrasión. Como se observa después de la abrasión, la acumulación de hielo en FR1 sigue siendo principalmente tan baja como sin abrasión y, en cualquier caso, la acumulación de hielo es significativamente menor que la del recubrimiento de PU.

REIVINDICACIONES

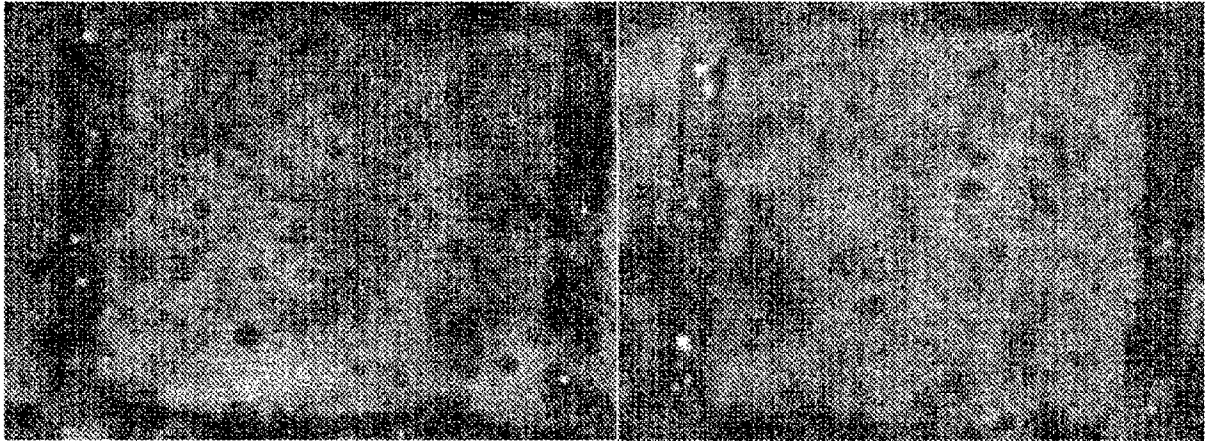
1. Una composición polimérica con propiedades antihielo y de autolimpieza para el recubrimiento de superficies que comprende, basada en el peso total de la composición:
  - del 20 al 25 % en peso de una matriz polimérica híbrida de siloxano y epoxi;
  - de 1, 5 al 3,5 % en peso de un aditivo hidrófobo basado en polidimetilsiloxano;
  - del 3 al 15 % en peso de nanopartículas de sílice;
  - del 45 al 60 % en peso de un solvente orgánico;
  - del 1 al 2 % en peso de aditivo de protección UV;
  - del 10 al 13 % de un agente de curado o una mezcla de agentes de curado.
2. Una composición polimérica según la reivindicación 1, que comprende, basada en el peso total de la composición:
  - del 22 al 24 % en peso de una matriz polimérica híbrida de siloxano y epoxi;
  - del 2 al 3 % en peso de un aditivo hidrófobo basado en polidimetilsiloxano;
  - del 10 al 12 % en peso de nanopartículas de sílice;
  - del 48 al 53 % en peso de un solvente orgánico;
  - del 1 al 2 % en peso de aditivo de protección UV;
  - del 11 al 12 % de un agente de curado.
3. Una composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el solvente orgánico se selecciona de acetato de t-butilo, acetato de butilo, THF, DMF, tolueno, alcohol isopropílico, metanol, etanol, 1-propanol, n-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol.
4. Una composición polimérica según la reivindicación 3, en donde el solvente orgánico es acetato de t-butilo.
5. Una composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el aditivo de protección UV se selecciona de estabilizadores de luz de amina impedida de alquilo o aminoéter, tales como benzofenona-n; benzotriazoles; dispersiones estabilizadoras de luz de negro de carbón; láminas de grafeno; partículas de TiO<sub>2</sub> a nanoescala.
6. Una composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente de curado se selecciona de silanos sustituidos con amino tales como AMEO, AMMO, GLYMO, DAMO; aminas cicloalifáticas; aminas alifáticas; amidoaminas; poliamidas; aminoetilaminopropiltrimetoxisilano; o combinaciones de los mismos.
7. Un método para conferir propiedades antihielo a un artículo que comprende recubrir la superficie de dicho artículo con una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
8. Un método según la reivindicación 7, en donde el recubrimiento de la superficie del artículo con la composición polimérica se realiza mediante inmersión, pulverización, recubridores con rotación o sin rotación, aplicación con prensa de espuma o rodillo o aplicación con brocha, deslizamiento por levitación magnética o un método de recubrimiento por deslizamiento relacionado.
9. Un método según la reivindicación 8, en donde el artículo se selecciona de pala de generador de turbina eólica, superficies de góndola, cubierta de cubo, sensores, motores, ventanas, tubos metálicos, barcos, aviones, instalaciones para deportes de invierno, techos, paneles solares, gafas protectoras, cascos, ferrocarril, lámparas, paneles de exposición y tiendas de campaña.
10. Un método según la reivindicación 9, en donde el artículo es una pala de generador de turbina eólica.
11. Un artículo recubierto con una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
12. Un artículo según la reivindicación 11 seleccionado de pala de generador de turbina eólica, superficies de góndola, cubierta de cubo, sensores, motores, ventanas, tubos metálicos, barcos, aviones, instalaciones para deportes de invierno, techos, paneles solares, gafas protectoras, cascos, ferrocarril, lámparas, paneles de exposición, tiendas de campaña.
13. Un artículo según la reivindicación 11, en donde el artículo es una pala de generador de turbina eólica.



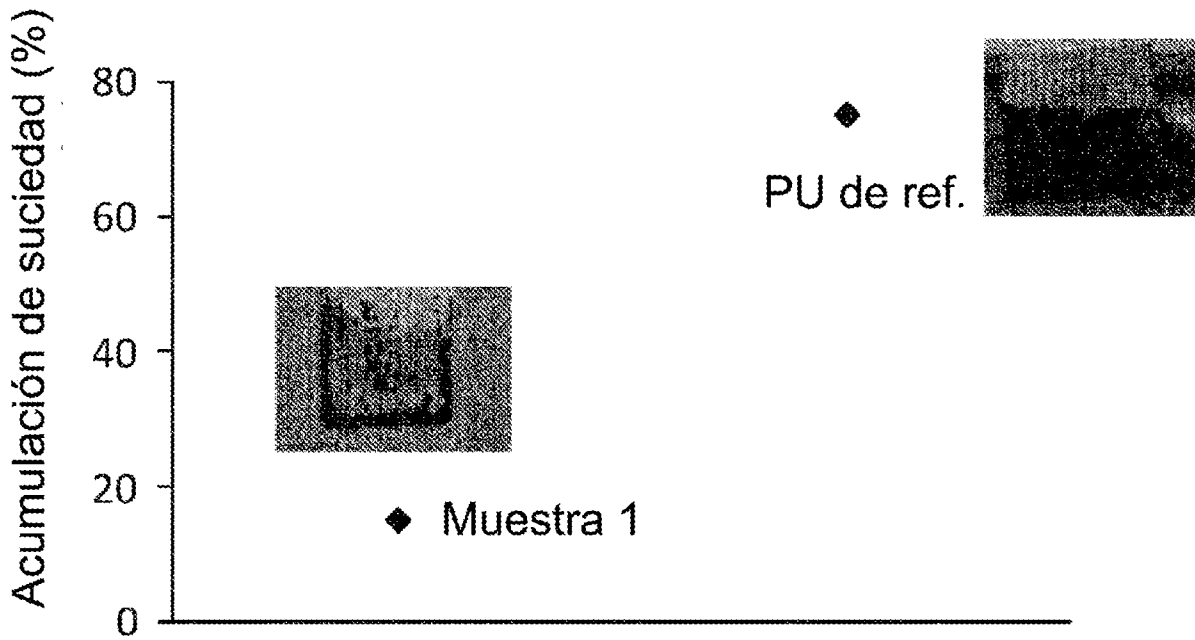
**Fig. 1**



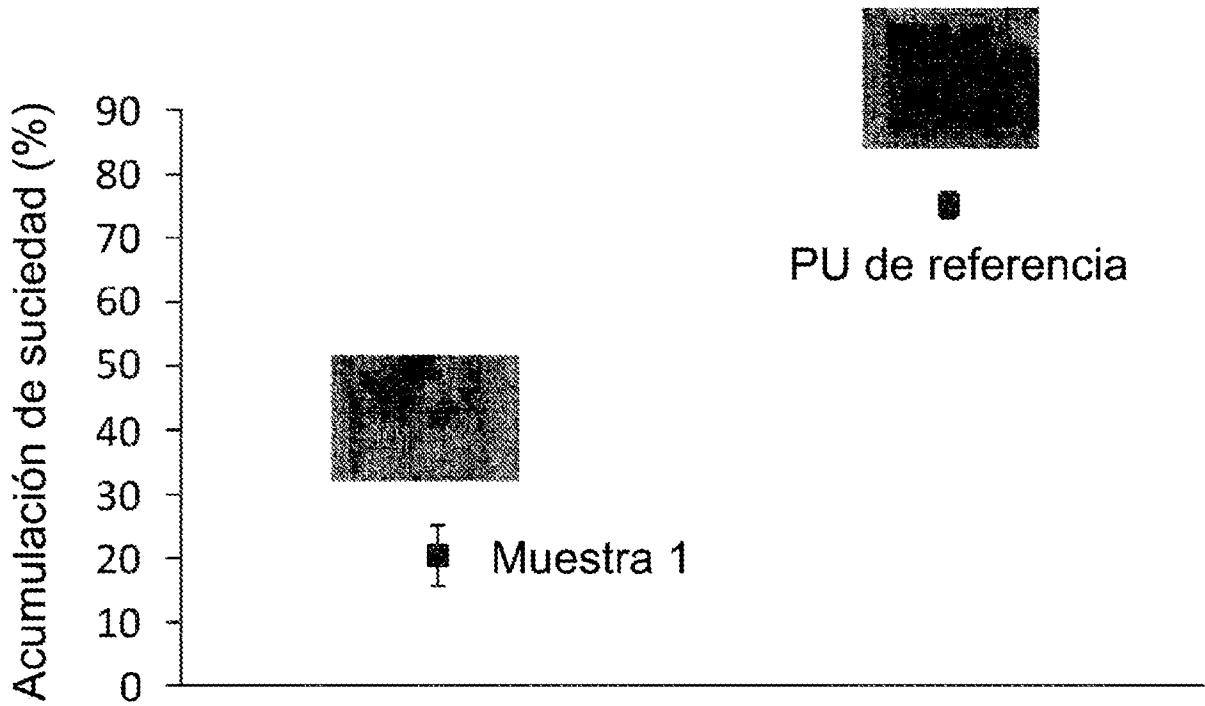
**Fig. 2**



**Fig. 3**

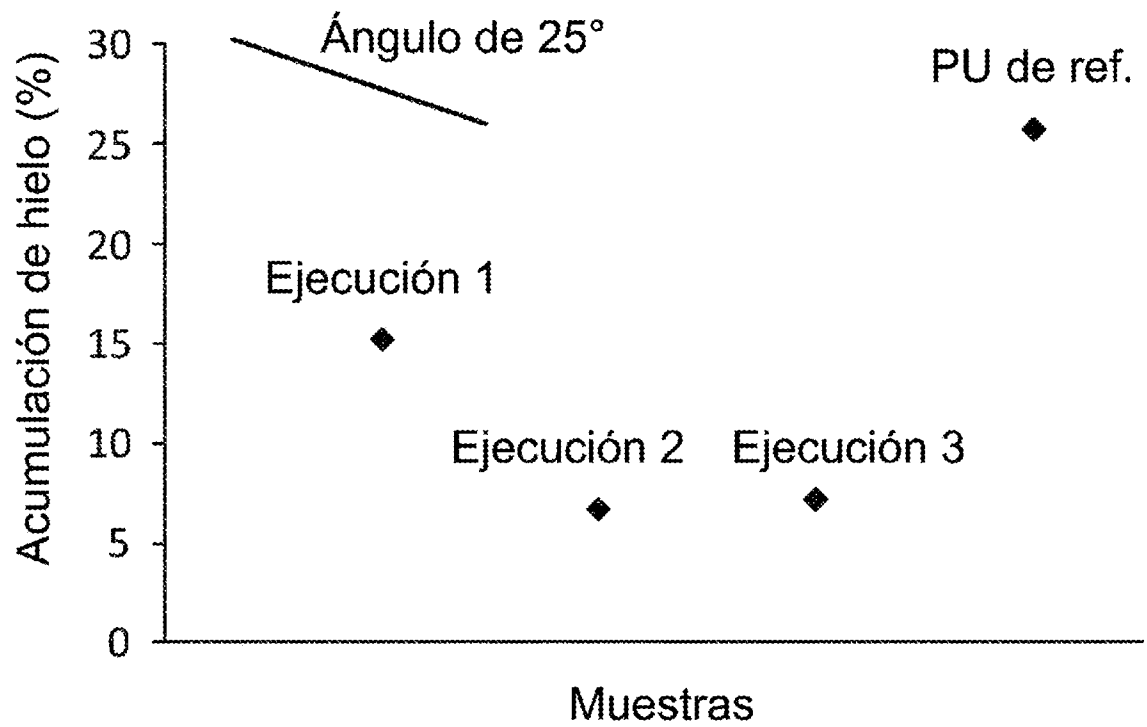
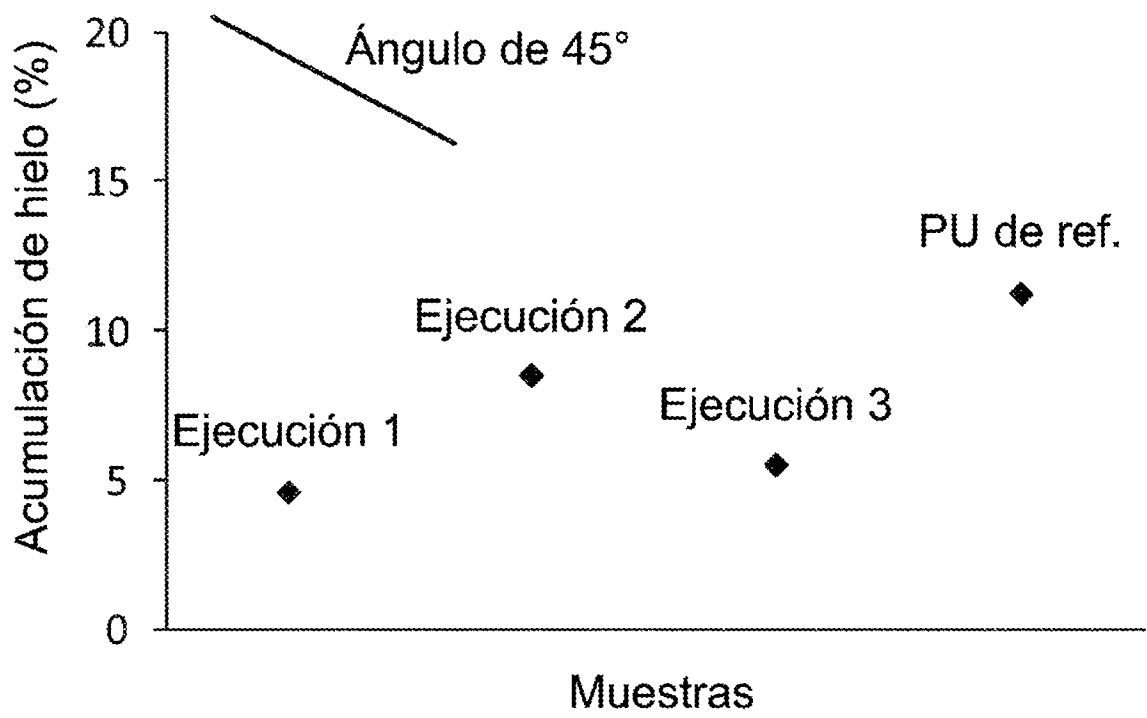


**Fig. 4**

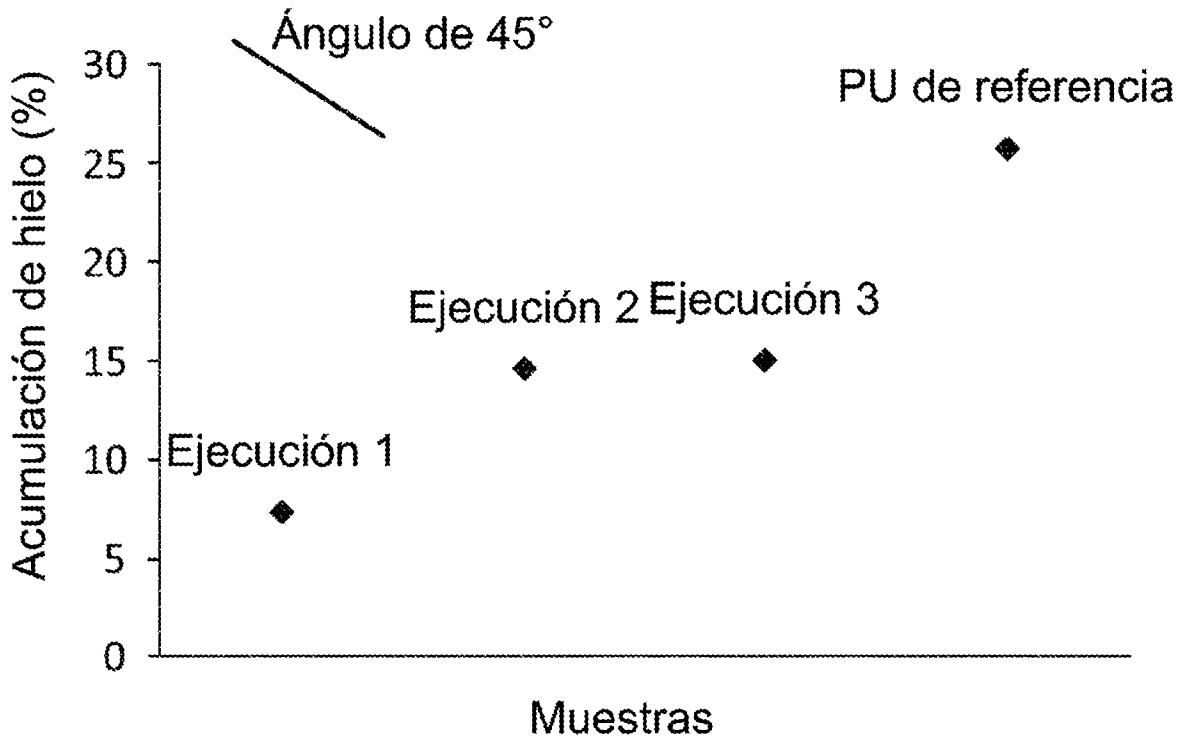


Muestras

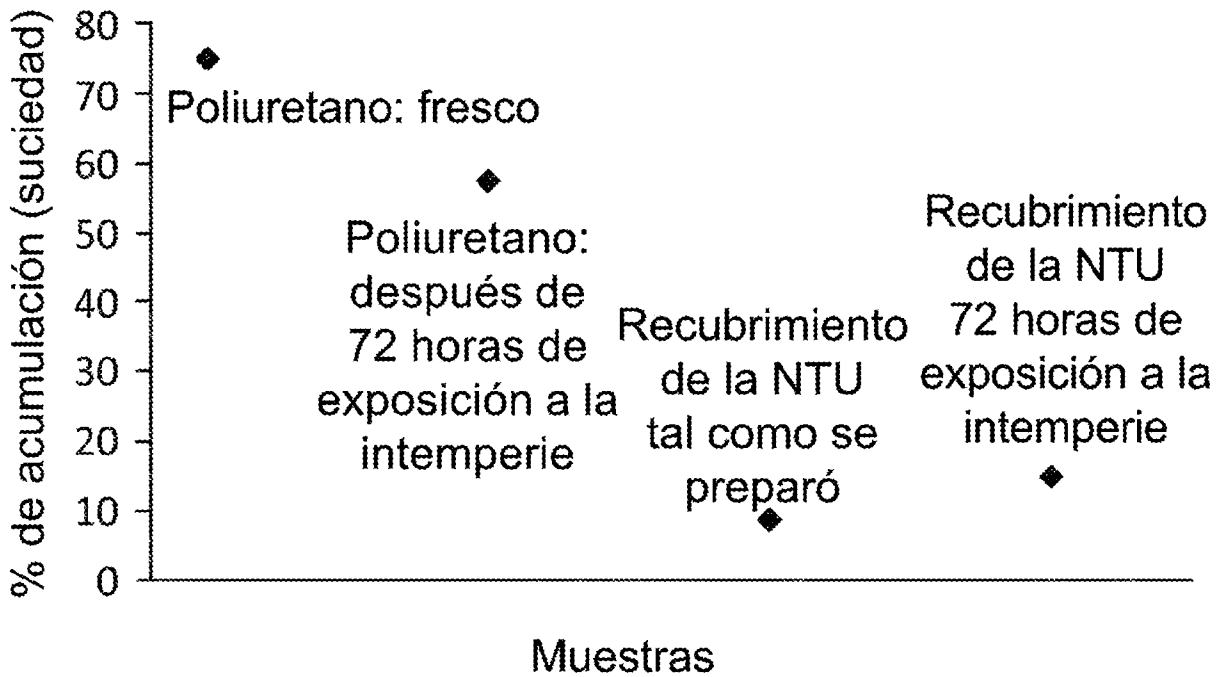
**Fig. 5**



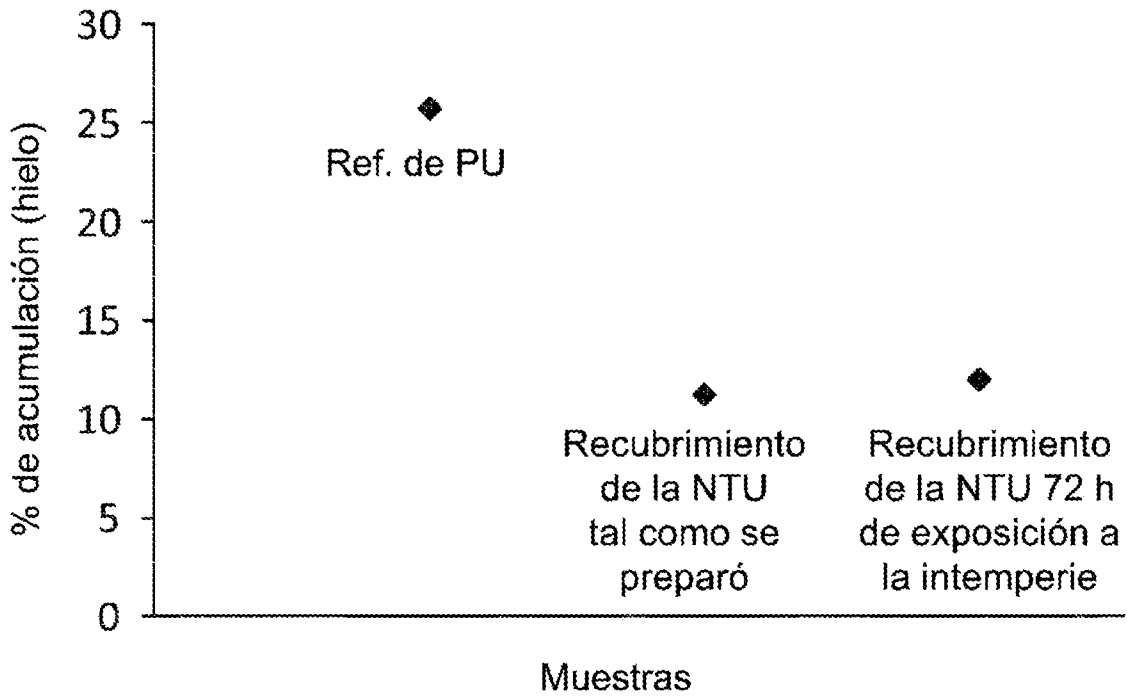
**Fig. 6**



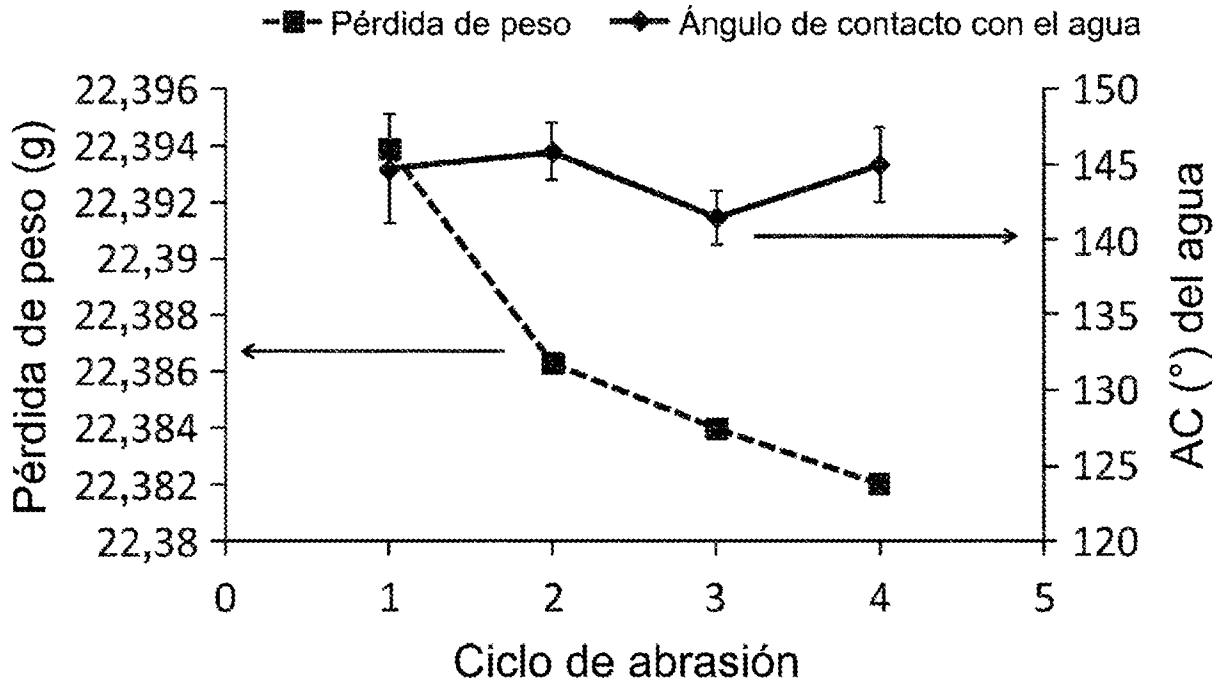
**Fig. 7**



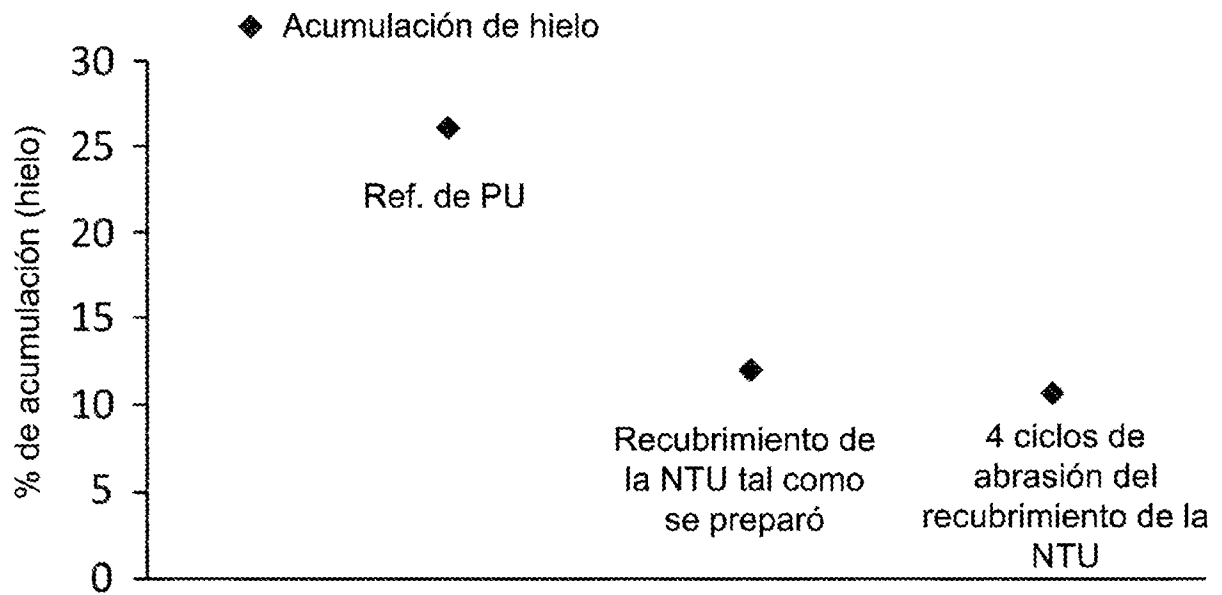
**Fig. 8**



**Fig. 9**



**Fig. 10**



**Fig. 11**