



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 89410 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)

C08G059/06 A

C08G059/22 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1989.01.09

(30) *Prioridade:* 1988.01.19 US 145350

(43) *Data de publicação do pedido:*
1990.02.08

(45) *Data e BPI da concessão:*
03/93 1993.03.30

(73) *Titular(es):*

DOW CHEMICAL COMPANY, THE
2030 DOW CENTER, ABBOTT ROAD MIDLAND,
MICHIGAN 48640 US

(72) *Inventor(es):*

ROBERT D. LAMPTON US
MANUEL C. TYLER, JR US

(74) *Mandatário(s):*

JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ
RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA
PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO À BASE DE RESINA EPOXI PARA BARRAS REFORÇADORAS METÁLICAS E DE BARRAS REFORÇADORAS METÁLICAS REVESTIDAS COM ELA

(57) *Resumo:*

11
27
07

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 89 410

REQUERENTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY, norte-americana ,
com sede em 2030 Dow Center, Abbott Road ,
Midland, Michigan 48640, Estados Unidos da
América do Norte.

EPÍGRAFE: " PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA COMPOSI -
ÇÃO DE REVESTIMENTO À BASE DE RESINA EPOXI
PARA BARRAS REFORÇADORAS METÁLICAS E DE
BARRAS REFORÇADORAS METÁLICAS REVESTIDAS
COM ELA ".

INVENTORES: Robert D.Lampton, JR. e Manuel C.Tyler, JR.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883. Estados Unidos da América do Norte, em
19 de Janeiro de 1988, sob o n.º. 145,350.

Handwritten marks, possibly initials or a signature, consisting of a horizontal line with a vertical stroke crossing it, and some scribbles to the right.

MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a produção de uma composição de revestimento em pó para barras reforçadoras metálicas que consiste em se incluir na referida composição (A) uma resina epoxi avançada resultante da reacção (1) uma mistura de (a) uma resina epoxi de base aromática e (b) uma resina epoxi de base alifática com (2) um fenol di-hidrico;

=====

THE DOW CHEMICAL COMPANY

"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO À BASE DE RESINA EPOXI PARA BARRAS REFORÇADORAS METÁLICAS E DE BARRAS REFORÇADORAS METÁLICAS REVESTIDAS COM ELA"



(B) um agente de cura para o componente (A); (C) um acelerador para o componente (B) e (D) um ou mais agentes de enchimento, pigmentos ou corantes.

É também referido o processo para a produção de uma barra reforçadora metálica revestida com uma composição em pó de revestimento.

O presente invento diz respeito a uma composição revestimento em pó a base de resina epoxi para barras reforçadoras metálicas.

As barras reforçadoras metálicas são revestidas de modo a evitar a corrosão numa atmosfera de serviço normal, particularmente em estruturas exteriores tal como auto-estradas e pontes. As composições vulgares envolvem um agente de cura baseado em dianilina metileno o qual se vem tornando mais fortemente regulado por agências federais. A industria de revestimento anda portanto à procura de composições alternativas de revestimento para barras reforçadoras as quais não contêm dianilina metileno. A formulação de substituição deve obedecer a certos critérios de propriedades tal como flexibilidade excelente a baixa temperatura e resistência ao impacto, preferivelmente com cargas de enchimento elevadas.

O presente invento diz respeito a composições de revestimento em pó para barras reforçadoras, cujo revestimento consiste essencialmente de

- (A) uma resina epoxi sólida preparada por reacção de
 - (1) numa mistura formada essencialmente de
 - (a) pelo menos um diepóxido aromático tendo um EEW de 170 a 210 calculado na base de que os aneis aromáticos são não substituídos mesmo se eles são de facto substituídos e
 - (b) pelo menos um diepóxido alifático, em que os componentes (a) e (b) são empregados numa quantidade tal que de 70 a 95 por cento dos grupos epóxido são formados pelo componente (a) e de 5 a 30 por cento dos grupos epóxido são formados pelo componente (b); com

(2) um composto tendo dois grupos hidroxil aromáticos por molécula numa quantidade que fornece uma relação de grupos hidroxil aromáticos do componente A-2 por grupo epoxi contido no componente A-1 de desde 0,41:1 a 0,51:1;

(B) como um agente de cura para o componente (A), numa quantidade de cura de um composto tendo uma média de mais do que um grupo fenólico por molécula;

(C) como um acelerador para o componente (B), uma quantidade acelerante de uma amina terciária ou um aducto de amina de uma amina secundária com um éter diglicidil de um composto tendo dois grupos hidroxil fenólicos por molécula;

(D) um ou mais agentes de enchimento; pigmentos ou corantes; e

(E) um ou mais modificadores de caudal.

Outro aspecto do presente invento diz respeito a barras reforçadoras metálicas revestidas com o revestimento em pó acima mencionado.

Diepóxidos aromáticos apropriados incluem os descritos por P.H. Martin na U.S. 3391109. Diepóxidos aromáticos particularmente apropriados incluem os éteres diglicidil de resorcinol, catechol, hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol K, e bisfenol S. Podemos também empregar misturas de diepóxidos aromáticos se o desejarmos.

Diepóxidos alifáticos apropriados que podem ser aqui empregados incluem os descritos por Hickner et al na U.S. 4608313. Diepóxidos alifáticos par-

ticularmente apropriados incluem os éteres diglicidil de propileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol e polioxipropileno dióis tendo um EEW até 400. Podemos também empregar misturas de diepoxidos alifáticos se o desejarmos.

Os diepóxidos aromáticos e os diepóxidos alifáticos são empregados em quantidades tais que na sua mistura apropriadamente de 70 a 95, mais apropriadamente de 75 a 95, e mais apropriadamente de 80 a 95 por cento dos grupos epóxido são formados por diepóxido aromático e apropriadamente de 30 a 5, mais apropriadamente de 25 e 5, e mais apropriadamente de 20 a 5, por cento dos grupos epóxido são formados por diepóxido alifático.

Compostos apropriados contendo dois grupos hidroxil aromático por molécula os quais podem ser aqui empregados incluem os descritos pelo acima mencionado Hickner et al na U.S. 4608313. Os compostos particularmente apropriados contendo dois grupos hidroxil aromático por molécula incluem, por exemplo, catechol, hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol K e bisfenol S. Podemos também usar misturas destes compostos contendo hidroxil aromáticos.

Os compostos contendo dois grupos hidroxil aromático por molécula são empregados em quantidades que fornecem a resina epoxi avançada resultante com um peso epóxido equivalente (EEW) apropriadamente de 1000 a 2400, mais apropriadamente de 1200 a 2400, e mais apropriadamente de 1600 a 2000. A fim de conseguirmos estes pesos equivalentes epóxido, a relação dos grupos hidróxi-do fenólico contidos no componente A-2 por grupo epóxido contido no componente A-1 é apropriadamente de 0,41:1 a 0,51:1, mais apropriadamente de 0,44:1 a 0,51:1 e mais apropriadamente de 0,47:1 a 0,49:1.



Os agentes de cura resina epoxi sólida apropriada que podem ser aqui empregados incluem, por exemplo fenóis polihidricos tal como os descritos na Patente U.S. 4322456. Agentes de cura particularmente apropriados, incluem por exemplo, os preparados por reacção de um excesso de bisfenol A com um éter diglicidil de bisfenol A. O produto resultante termina nos grupos hidroxil fenólico.

O agente de cura é empregado numa quantidade funcionalmente equivalente, a qual é a quantidade que é suficiente para curar a resina epoxi nas condições de cura empregadas. Quantidades particularmente apropriadas do agente de cura são apropriadamente de 5 a 25, mais apropriadamente de 5 a 20, e mais apropriadamente de 7 a 14 por cento em peso em relação ao peso da resina epoxi.

Aceleradores apropriados para os agentes de cura que podem ser aqui empregados incluem, por exemplo, aminas terciárias e aductos de aminas secundárias e éteres diglicidil de compostos tendo dois grupos hidroxil fenólicos por molécula. Aminas secundárias apropriadas incluem, por exemplo, imidazol, 2-metilimidazol, 2-metilimidazolina, 2-etilimidazol, 2-etilimidazolina e suas combinações. Éteres diglicidil apropriados de compostos tendo dois grupos hidroxil fenólicos por molécula incluem os éteres diglicidil de resorcinol, catechol, hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol K, dihidroxi bifenil, e suas combinações. Aceleradores particularmente apropriados incluem, por exemplo, um aducto de uma amina secundária e uma resina epoxi comercialmente disponível a partir da Shell Chemical Company como EPONTM P-101.

O acelerador é empregado numa quantidade funcionalmente equivalente a qual é a quantidade



que é suficiente para acelerar a cura de resina epoxi nas condições de cura empregadas. Quantidades de acelerador particularmente apropriadas são de 1 a 20, mais apropriadamente de 1 a 8 por cento em peso em relação ao peso da resina epoxi.

Agentes de enchimento apropriados que podem ser aqui empregados incluem, por exemplo, óxidos metálicos, sulfatos metálicos, carbonatos metálicos, silicatos metálicos, e sílica. Agentes de enchimento particularmente apropriados incluem, por exemplo, sulfato de bário, carbonato de cálcio, dióxido de titânio, metasilicato de cálcio, óxido de ferro, mica e qualquer sua combinação.

Corantes ou pigmentos apropriados que podem ser aqui empregados incluem, por exemplo, óxidos metálicos, compostos organo metálicos e qualquer dos descritos no National Paint and Coatings Association's Raw Materials Index for Pigments. Corantes ou pigmentos particularmente apropriados incluem, por exemplo, óxido de cromo, dióxido de titânio, óxido de ferro, ftalocianina verde e azul, e qualquer combinação sua.

A quantidade conjunta de agentes de enchimento, pigmentos ou corantes que pode ser aqui empregada é apropriadamente de 0,5 a 30, mais apropriadamente de 0,5 a 25 e mais apropriadamente de 0,5 a 20 por cento em peso, em relação ao peso total da formulação de revestimento em pó.

As composições de revestimento em pó do presente invento podem ser aplicadas às barras reforçadoras por quaisquer meios convencionais tal como atomização do pó de revestimento sobre o metal pré-aquecido, ou passagem da barra reforçadora pré-aquecida através



de um leito fluidizado do pó de revestimento.

Os revestimentos são curados pelo calor residual da barra reforçadora a temperaturas apropriadamente de 130°C a 300°C, mais apropriadamente de 180°C a 250°C, e mais apropriadamente ainda de 220°C a 250°C durante um tempo suficiente para curar o revestimento, apropriadamente de 5 a 60, mais apropriadamente de 5 a 30, e mais apropriadamente ainda de 5 a 15 segundos.

Os materiais apropriados da barra reforçadora incluem o aço.

O presente invento será ainda adicionalmente descrito em referência aos exemplos seguintes.

Os materiais seguintes foram empregados nos Exemplos.

Resina Epoxi Aromática A

É um éter diglicidil de bisfenol A tendo um EEW de 1022.



Resina Epoxi Aromática B

É a resina epoxi resultante da reacção de 788,9 g (4,173 equiv. epóxido) de uma mistura contendo 10 por cento em peso de um éter diglicidil de polipropileno glicol tendo um EEW de 315 e 90 por cento em peso de um éter diglicidil de bisfenol A tendo um EEW de 181 com 406,9 g (3,569 equiv. de hidroxil aromático) de bisfenol A. A resina epoxi avançada resultante tem um EEW de 1792.

Resina Epoxi Aromática C

É a resina epoxi resultante da reacção de 893,9 g (4,518 equiv, epóxido) de uma mistura contendo 20 por cento em peso de um éter diglicidil de polipropileno glicol tendo um EEW de 315 e 80 por cento em peso de um éter diglicidil de bisfenol A tendo um EEW de 181 com 438,2 g (3,844 equiv. de hidroxil aromático) de bisfenol A. A resina epoxi avançada resultante tem um EEW de 1827.



Resina Epoxi Aromática D

É a resina epoxi resultante da reacção de 934,1 g (4,612 equiv. epóxido) de uma mistura contendo 25 por cento em peso de um éter diglicidil de polipropileno glicol tendo um EEW de 315 e 75 por cento em peso de um éter diglicidil de bisfenol A tendo um EEW de 181 com 446 g (3,912 equiv. de hidroxil aromático) de bisfenol A. A resina epoxi avançada resultante tem um EEW de 1947.

Resina Epoxi Aromática E

É uma mistura de 25 por cento em peso de um éter diglicidil epoxi novolac modificado de resina epoxi bisfenol A tendo um EEW de 804 e 75 por cento em peso de resina Epoxi Aromática A. A mistura tem um EEW de 1384.

Preparação de Formulações de Revestimento

As formulações de revestimento foram preparadas por mistura a seco de todos os componentes seguida por mistura em fusão num extrusor Buss Condux PKL-46 a uma temperatura de 90°C e uma velocidade do parafuso de 120 rpm originando um tempo de residência no extrusor de cerca de 20 segundos. O extrudido foi moído e peneirado através de um peneiro de 80 mesh tendo aberturas de 0,0070 polegadas (0,1778 mm).



Preparação de Barras Revestidas

A formulação revestimento em pó foi aplicada a barras de aço temperado de 1 polegar x 8 poleg. x 1/8 polegada (25,4 mm x 25,4 mm x 3,175 mm) contendo um acabamento de 2 mil NACE quase branco. As barras foram pré-aquecidas a 232°C., durante 30 minutos, imersas em leito fluidizado Armstrong Model B contendo o pó para obtermos 6-8 mil de espessura de revestimento, a seguir aquecida a 232°C durante 5 minutos, e subsequentemente arrefecida por água.

Os testes seguintes foram efectuados sobre as composições revestimento ou barras revestidas.

Durações do Gel

O tempo de cadência de gel de cura indica a reactividade relativa de uma formulação de revestimento em pó a uma temperatura específica e é normalmente expresso como o número de segundos para atingir a congelação. As determinações foram feitas usando um prato quente de Thermo-Cura (Thermo Electric Co.). Os pontos de gel foram indicados quando uma espátula já não fornecia um fio de polímero.



IMPACTO

As barras revestidas com uma espessura de $\frac{1}{8}$ polegada (3,175 mm) foram intrometidas ao impacto, à temperatura ambiente, com um Testador de Impacto Gardner e verificado para a rotura nas margens dos entalhes. Os valores assinalados foram os de impactos mais elevado aos quais os revestimentos não continham fissuras. A leitura máxima do testador, atingida foi 160 polegadas-libras (18,08 J).

FLEXIBILIDADE

Três barras para cada formulação foram arrefecidas e estabilizadas à temperatura desejada. As barras foram removidas da caixa fria, uma de cada vez, colocadas num torno, e os mandibulos do torno apertados em redor dos seus extremos superior e inferior. As barras foram dobradas num ângulo de 180 graus em 30 segundos por aperto do torno.

Os especimenes dobrados foram visualmente verificados em relação às fissuras. A menos que de outro modo notado, as fissuras eram pequenas (menos que $\frac{1}{8}$ polegada; 3,175 mm) de comprimento e o substracto não podia ser visto através do revestimento.

As formulações de revestimento são dadas na Tabela I e os resultados do teste são apresentados na Tabela II.

Tabela I

	Designação da Formulação				
	A*	B	C	D	E*
Resina, Tipo pbw ¹	A 69,2	B 69,2	C 69,2	D 69,2	E 66,5
Endurecedor ² pbw ¹	4,9	4,9	4,9	4,9	6,25
Acelerador ³ pbw ¹	4,9	4,9	4,9	4,9	6,25
Modificador de Fluxo ⁴	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Sulfato de bário, pbw ¹	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Carbonato de cálcio pbw ¹	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Dióxido de titânio pbw ¹	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

*

Não um exemplo do invento

¹ pbw é parte em peso

² O endurecedor é o bisfenol A aducto terminado de bisfenol A e um éter diglicidil de bisfenol A.

³ O acelerador é EPONTM P-101 comercialmente disponível a partir da Shell Chemical

⁴ O modificador do Fluxo é Acrylon MFP disponível a partir de Synthron.



Tabela II

	Designação da Formulação				
	A*	B	C	D	E*
Tempo de gel 232°C. seg	9	8	11	11	7
Impacto. Poleg -Lbs J	60 6,78	100 11,3	160 18,08	160 18,08	80 9,04
Flexibilidade No. de fissuras					
@ -18°C,	3 ^a	1	0	0	4 ^b
@ -30°C,	5 ^a	1	0	0	6 ^b

* Não um exemplo do invento

^a Largura da fissura completa da barra

^b Várias das fissuras recortam-se até ao ponto onde o substracto pode ser visto



REIVINDICAÇÕES:

1ª. - Processo para a produção de uma composição revestimento em pó para barras reforçadoras caracterizado por se incluir na referida composição, essencialmente:

(A) uma resina epoxi sólida preparada por reacção de:

(1) uma mistura formada essencialmente por

(a) pelo menos um diepóxido aromático tendo um peso de equivalentes epóxido (EEW) de 170 a 210 calculado com base dos anéis aromáticos serem não substituídos mesmo que sejam de facto substituídos; e

(b) pelo menos um diepóxido alifático, em que os componentes (a) e (b) são empregados numa quantidade tal que de 70 a 95 por cento dos grupos epóxido são provenientes do componente (a) e de 30 a 5 por cento dos grupos epóxido são provenientes do componente (b); com

(2) um composto tendo dois grupos hidroxilo aromáticos por molécula numa quantidade que fornece uma relação de grupos hidroxilo aromáticos do componente A-2 por grupo epoxi contido no componente A-1 de 0,41:1 a 0,51:1;

(B) como agente de cura para o componente (A), uma quantidade adequada para cura de um composto tendo uma média de mais do que um grupo hidroxilo fenólico por molécula;

(C) como um acelerador para o componente (B), uma quantidade aceleradora de uma amina terciária ou um aduto de uma



amina secundária com um éter diglicidílico de um composto tendo dois grupos hidroxilo fenólicos por molécula;

(D) um ou mais agentes de enchimento, pigmentos ou corantes; e

(E) um ou mais modificadores de fluxo.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por:

(i) os componentes (A-1-a) e (A-1-b) serem empregados numa quantidade tal que de 75 a 95 por cento dos grupos epóxido são provenientes do componente (a) e de 25 a 5 por cento dos grupos epóxido são provenientes do componente (b);

(ii) o componente (A-2) ser empregado numa quantidade que fornece uma relação de grupos hidroxilo aromáticos do composto A-2 por grupo epoxi contido no componente A-1 de 0,44:1 a 0,51:1 ;

(iii) o componente (B) ser empregado numa quantidade de 5 a 25 por cento em peso em relação ao peso do componente (A).

3ª. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por:

(i) os componentes (A-1-a) e (A-1-b) serem empregados numa quantidade tal que de 80 a 95 por cento dos grupos epóxido são provenientes do componente (a), e de 20 a 25 por cento dos grupos epóxido são provenientes do componente (b);

(ii) o componente (A-2) ser empregado numa quantidade que fornece uma relação de grupos hidroxilo aromáticos do componente A-2 por grupo epoxi contido no componente A-1 de 0,47:1 a 0,49:1;

(iii) o componente (B) ser empregado numa quantidade de 5 a 20 por cento em peso com base no peso do componente A; e

(iv) o componente (C) ser empregado numa quantidade de 1 a 10 por cento em peso com base no peso do componente (A).

4ª. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por

(i) o componente (B) ser empregado numa quantidade de 7 a 14 por cento em peso em relação ao peso do componente (A); e

(ii) o componente (c) ser empregado numa quantidade de 1 a 8 por cento em peso em relação ao peso do componente (A).

5ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por:

(i) o componente (A-1-a) ser um éter diglicidílico de bisfenol A;

(ii) o componente (A-1-b) ser um éter diglicidílico de dipropileno-glicol, tripropileno-glicol ou um polioxipropileno-diol tendo um peso de equivalentes hidroxilo até 400;

(iii) o componente (B) ser bisfenol A;

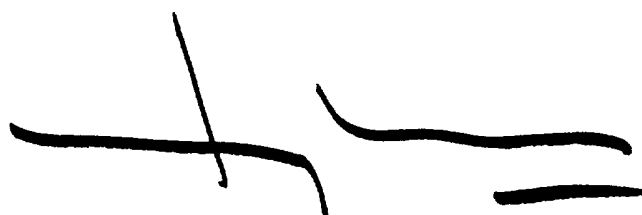
(iv) o componente (c) ser um aducto de um excesso de bis-

fenol A e um éter diglicidílico de bisfenol A tendo num EEW de 170 a 210; e

(v) o componente (D) ser um aducto de uma amina secundária e um éter diglicidílico de um composto tendo dois grupos hidroxilo aromático por molécula.

6ª. - Processo para a produção de barras reforçadoras metálicas caracterizado por se proceder ao revestimento das referidas barras com uma composição de acordo com a reivindicação 1.

Lisboa, 9 de Janeiro de 1989



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial de Propriedade Industrial
RUA VICTOR GORDON, 10-A, 1.º
1200 LISBOA