

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 383**

51 Int. Cl.:

C08G 59/40 (2006.01)

C08G 59/68 (2006.01)

C09D 5/03 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2019** **PCT/US2019/063145**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2020** **WO20123139**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2019** **E 19849060 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024** **EP 3894457**

54 Título: **Recubrimientos en polvo de barras de refuerzo de amina epoxi unidos por fusión**

30 Prioridad:

14.12.2018 US 201862779767 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.09.2024

73 Titular/es:

SWIMC LLC (100.0%)
101 W. Prospect Avenue
Cleveland, OH 44115, US

72 Inventor/es:

LEE, WEIH Q.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 978 383 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

Recubrimientos en polvo de barras de refuerzo de amina epoxi unidos por fusión

5 **Campo de la invención**

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional estadounidense número 62/779.767 presentada el 14 de diciembre de 2018.

10 La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento de polvo epoxi en general y, más particularmente, a recubrimientos de superficie de barra de refuerzo altamente flexibles y resistentes que soportan una flexión y fabricación duras después del curado.

Antecedentes de la invención

15 Las barras de refuerzo de acero y el hormigón son los materiales de construcción más utilizados en la sociedad moderna. Las barras de refuerzo recubiertas de epoxi unidas por fusión (FBE) utilizadas dentro y junto con el hormigón son fundamentales para extender la vida útil de una amplia variedad de construcciones, que cubren instalaciones de infraestructura tales como puentes, edificios de gran altura, carreteras, etc. Como los datos de la aplicación práctica a lo largo del tiempo han confirmado, el uso de barras de refuerzo recubiertas con polvo de FBE mejora significativamente la resistencia a la corrosión, de forma similar a las de las aplicaciones de tuberías de gas y petróleo de acero. Últimamente, hasta dos tercios de los puentes, carreteras, edificios y puertos civiles y militares cercanos al mar, túneles, plantas de tratamiento de aguas residuales y plantas químicas ya han empleado barras de refuerzo recubiertas de FBE en la construcción. En el año 2018, más del 10 % de las barras de refuerzo para todas las aplicaciones en los EE. UU. han sido recubiertas con FBE, lo que representa más de 30 millones de \$ en valores totales de mercado de productos de recubrimiento en polvo.

La flexibilidad es fundamental para los recubrimientos de barras de refuerzo, pero la flexibilidad por sí sola difícilmente puede lograr un rendimiento exento de grietas. La mayoría de los productos comerciales de recubrimiento de barras de refuerzo FBE, si no todos, se quedan cortos en la flexibilidad a baja temperatura porque desarrollan grietas al doblarse después del curado (por ejemplo, agrietamiento o microdesgarros cuando se doblan 180° en ~5 segundos a -45 °C y/o en 0,7 segundos a temperatura ambiente). Las grietas de la película de recubrimiento exponen fácilmente las superficies de acero de las barras de refuerzo a la humedad y al oxígeno, lo que facilita la corrosión eléctrica, dando lugar a una hinchazón inducida por tensión y, finalmente, causando daños y colapsos de las estructuras de construcción.

Las formulaciones de recubrimientos en polvo de barras de refuerzo se consideran un desafío debido a dos CTQ (críticos para los requisitos de calidad): 1) flexibilidad a baja temperatura para permitir una flexión rápida de 180° sin grietas a un espesor de película seca de 8-12 milésimas de pulgada, y 2) curado a presión hasta 15-20 segundos a temperaturas de curado opcionales para mantener las velocidades de la línea de recubrimiento a 50-70 pies/min sin marcas de rastreo en el primer contacto de los transportadores con las barras recién recubiertas. Hasta ahora, los recubrimientos de barras de refuerzo FBE se han formulado exclusivamente con química fenólica, aprovechando los compuestos fenólicos que poseen características que favorecen un curado de respuesta rápida y un buen flujo y nivelación (debido parcialmente al bajo punto de fusión de las resinas fenólicas a 75-115 °C), además de aprovechar los grados de resina fenólica a base de bisfenol A estructurados linealmente para maximizar la flexibilidad o minimizar el módulo. Desventajosamente, las formulaciones de barras de refuerzo de base fenólica son de baja latencia, especialmente cuando están altamente catalizadas para aumentar las tasas de curado o acortar los tiempos de curado en mayor medida, causando un deterioro frecuente y rápido del rendimiento de flexión. Además, los contactos íntimos entre moléculas de resinas fenólicas y epoxis después de la extrusión (tanto fundidas como mezcladas) y durante todo el ciclo de vida dan como resultado defectos de procesamiento y rendimiento de vez en cuando, y a veces son inevitables. En resumen, los recubrimientos en polvo de barras de refuerzo existentes que utilizan compuestos fenólicos carecen de robustez tanto en la latencia como en la consistencia del procesamiento, lo que produce altas tasas de agrietamiento y desgarro de las barras de refuerzo y reelaboración, como se ve ampliamente. Una gran cantidad de esfuerzos por parte de algunas entidades se han centrado erróneamente en modificaciones de procesamiento, tal como el control de temperatura de extrusión por debajo de 90 °C para reducir el curado prematuro, configuraciones de tornillo opcionales (por ejemplo, tornillos simples y dobles), extrusiones dobles o múltiples, así como el tamaño de partícula y el control de distribución. Estos intentos pueden ayudar a proporcionar un rendimiento constante hasta cierto punto, pero poco importan la latencia crucial asociada intrínsecamente con la formulación fenólica. Además, el agrietamiento de la barra de refuerzo es fundamentalmente una función no solo de la flexibilidad, sino también de la tenacidad y la adhesión. La flexibilidad por sí sola no puede evitar el microagrietamiento; la tenacidad y la adhesión adecuadas deseadas para resistir el desgarro y/o el desprendimiento a veces se han superado con el fin de resolver el problema del agrietamiento en la práctica.

El documento US 2008/188626 describe resinas epoxi endurecidas con copolímero de bloques anfífilico y recubrimientos en polvo hechos a partir de los mismos.

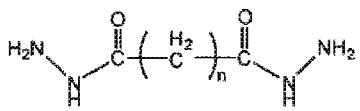
Esta presente invención aborda todos los problemas anteriores en una solución mediante la formulación de FBE mediante el uso de una amina, particularmente procesos químicos de curado de di-hidrazida, que se diferencian completamente de cualquier modificación de carácter fenólico. Las dihidrazidas (por ejemplo, dihidrazida sebáica o SDH para abreviar) que excluyen dihidrazida de adípico (ADH) son aminas primarias (1°) de puntos de fusión altos sobre 187,0 °C (una temperatura de cambio de fase mucho mayor que la de los compuestos fenólicos) que proporciona una latencia sustancialmente mejorada con epoxis en comparación con los compuestos fenólicos. Como resultado, la extrusión de epoxi/dihidrazidas se puede procesar a temperaturas normales de hasta 125 °C en lugar de, por ejemplo, 90 °C como se controla a menudo para los compuestos epoxi/fenólicos como se explica; eso homogeneiza significativamente las premezclas compuestas, es decir, dispersando uniformemente pero no fundiendo las partículas de dihidrazida altamente latentes con el sistema de resina fundida, siempre que las partículas de dihidrazida sean lo suficientemente finas como para dispersarse por completo. Además de emplear un catalizador de amina sólida principal, por ejemplo, imidazoles de aminas secundarias (2°) y terciarias (3°), di-metil-amino-piridina (DMAP) de aminas terciarias (3°) solamente, aductos de amina de aminas primarias (1°) y secundarias (2°), o aductos de imidazol de aminas terciarias (3°) solamente, se puede incorporar un catalizador menor y convertido en líquido para aumentar la adhesión y la compatibilidad de la resina a granel entre los ingredientes; ese catalizador aditivo también es de alta latencia y reactividad según los resultados de la cinética de curado. Dicho catalizador principal puede seleccionarse del grupo amina terciaria que consiste en 2-metilimidazol, dimetilaminopiridina o aductos de amina o aductos de imidazol; y se puede seleccionar el 2-propilimidazol como catalizador aditivo.

Además, esta invención incluye una resina de endurecimiento altamente compatible como parte del paquete de resina seleccionado optimizado para mejorar la flexibilidad (o reducir el módulo); el endurecedor puede ser un compuesto epoxi de tipo 4 modificado con núcleo-envoltura-caucho (CSR) en el que MBS (metacrilato de metilo-butadieno-estireno) sirve como núcleo, o un copolímero de bloques modificado con segmentos miscibles con epoxi e inmiscibles con epoxi en su estructura. Se dice que este último (es decir, el copolímero de bloques derivado) se autoensambla para formar una fase secundaria de endurecimiento que forma una red de resina epoxi a granel durante el curado. Las resinas de endurecimiento modificadas con CSR y copolímero de bloques son superiores a otras tales como CTBN, o resinas epoxi modificadas con acrílico como se probó competitivamente en el alcance de esta invención. En general, las formulaciones innovadoras representan un esfuerzo efectivo destinado a resolver todos los problemas asociados con el recubrimiento de barras de refuerzo en una sola solución.

Resumen de la invención

En una realización, la presente invención proporciona una barra de refuerzo de acero estructural recubierta y al menos una composición de recubrimiento en polvo de FBE aplicada sobre la misma. La composición de recubrimiento en polvo de esta invención comprende:

(a) una dihidrazida flexible representada por la siguiente estructura general:



donde n = 4-20; y

(b) un paquete de catalizador dual que comprende un catalizador principal que comprende al menos un catalizador de amina, que puede seleccionarse del grupo amina terciaria que consiste en 2-metilimidazol, dimetilaminopiridina o un aducto de amina, o un aducto de imidazol, y el catalizador aditivo puede seleccionarse de un grupo imidazol amina, tal como 2-propilimidazol (2PI); y

(c) un sistema de resina aglutinante epoxi que comprende:

a. 7,5 % a 22,5 % en peso de una resina de endurecimiento;

b. 77,5 % a 92,5 % en peso de un paquete de resina epoxi a granel que comprende una mezcla de resinas epoxi que tienen un valor EEW entre 800 y 2000;

todo el % en peso basado en el peso total de la resina correspondiente a una relación molar estequiométrica efectiva de resina a agente de curado de 1,0 : 1 a 5,0 : 1 (la resina al agente de curado).

Preferiblemente, la resina endurecedora está constituida por epoxis modificados con núcleo-envoltura-caucho (CSR) que tienen un valor EEW de 920 a 1090 g/eq (es decir, MBS o copolímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno como la porción de núcleo) y, alternativamente, un copolímero de dibloques de OP (PEO-PEP) anfifílico modificado que tiene un valor EEW de 960 a 1060 g/eq, y que tiene partes epoxi miscibles y epoxi inmiscibles estructuradas como óxido de polietileno)-poli(etileno propileno), donde PEO es epoxi-fílico. El paquete de resina epoxi a granel puede comprender una mezcla de, por ejemplo, resinas de Tipo 4 y Tipo 7, u otras combinaciones.

El recubrimiento de esta invención, cuando se aplica a una barra de prueba de refuerzo, como se describe en la presente descripción, demuestra una alta flexibilidad a temperaturas muy bajas (-45 °C) y suficiente estabilidad a lo largo del tiempo hasta 12 meses sin sacrificar el rendimiento final, así como tiempos de curado muy cortos de hasta 16 segundos tras el precalentamiento a 239 °C. Preferiblemente, según esta invención, la relación de la resina de Tipo 4 y la resina de Tipo 7 varía de 1: 8 a 4: 1, o más preferiblemente, 1:6 a 2:1, donde la resina de Tipo 4 tiene un valor EEW de entre 800 y 1225 y la resina de Tipo 7 tiene un valor EEW de entre 1650 y 2000, si la composición de recubrimiento comprende un paquete de resina de combinaciones de Tipo 4 y Tipo 7.

El sumario anterior de la presente invención no pretende describir cada realización descrita ni cada implementación de la presente invención. La siguiente descripción ilustra más particularmente realizaciones ilustrativas. En varios lugares a lo largo de la aplicación, se proporciona orientación a través de listas de ejemplos, que se pueden usar en varias combinaciones. En cada caso, la lista mencionada sirve solo como un grupo representativo y no debe interpretarse como una lista exclusiva.

Los detalles de una o más realizaciones de la invención se establecen en la siguiente descripción. A partir de la descripción y de las reivindicaciones, serán evidentes otras características, objetos y ventajas de la invención.

Definiciones seleccionadas

Salvo que se indique lo contrario, los siguientes términos, tal como se usan en la presente descripción, tienen los significados que se proporcionan a continuación.

El término “sobre”, cuando se usa en el contexto de un recubrimiento aplicado sobre una superficie o sustrato, incluye recubrimientos aplicados tanto directa como indirectamente a la superficie o sustrato. Por lo tanto, por ejemplo, un recubrimiento aplicado a una capa de imprimación que reviste un sustrato constituye un recubrimiento aplicado sobre el sustrato.

A menos que se indique lo contrario, el término “polímero” incluye tanto homopolímeros como copolímeros (es decir, polímeros de dos o más monómeros diferentes).

El término “comprende” y variaciones del mismo no tienen un significado limitativo cuando estos términos aparecen en la descripción y en las reivindicaciones.

Los términos “preferido/a” y “preferiblemente” se refieren a realizaciones de la invención que pueden proporcionar ciertos beneficios, en determinadas circunstancias. Sin embargo, también pueden preferirse otras realizaciones, en las mismas u otras circunstancias. Además, la mención de una o más realizaciones preferidas no implica que otras realizaciones no sean útiles y no se pretende excluir otras realizaciones del alcance de la invención. Por ejemplo, una combinación de resina de Tipo 4 y Tipo 7 demostrada en las realizaciones no se limita a tal ni excluye cualquier otra; en cambio, comprende cualquier mezcla de resinas entre el Tipo 4, 5 y 7, por ejemplo, Tipo 4 o Tipo 5 o Tipo 7 solo, Tipo 4 y Tipo 5, Tipo 4 y Tipo 7, Tipo 5 y Tipo 7, Tipo 4 y Tipo 5 y Tipo 7, y así sucesivamente.

Como se usa en la presente descripción, “un”, “uno”, “el”, “al menos uno”, y “uno o más” se usan indistintamente. Por lo tanto, por ejemplo, una composición de recubrimiento que comprende “un” aditivo puede interpretarse que significa que la composición de recubrimiento incluye “uno o más” aditivos.

También en la presente descripción, las menciones de intervalos numéricos mediante puntos de extremo incluyen todos los números incluidos dentro de ese intervalo (por ejemplo, de 1 a 5 incluye 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.). Además, la descripción de un intervalo incluye la descripción de todos los subintervalos incluidos dentro del intervalo más amplio (por ejemplo, de 1 a 5 describe de 1 a 4, de 1,5 a 4,5, de 1 a 2, etc.).

Descripción detallada

Esta invención resuelve los problemas de agrietamiento, microdesgarro y desprendimiento de los recubrimientos de barras de refuerzo junto con la mejora de la procesabilidad y la estabilidad a lo largo del tiempo, donde las dihidrazidas flexibles seleccionadas como reticulante combinadas con un nuevo paquete de resina epoxi que consiste en una resina de endurecimiento compatible y una mezcla epoxi a granel equilibrada, tal como una mezcla Tipo 4 y Tipo 7, proporcionan flexibilidad (que evita el agrietamiento) y endurecimiento (que evita el microdesgarro) y adhesión (que evita el desprendimiento). Un paquete de catalizador dual que comprende 2PI (es decir, líquido viscoso o semisólido a temperatura ambiente, encapsulado al 60 % activo con sílice de pirólisis como portador) proporciona compatibilidad y adhesión mejorada. Al mismo tiempo, esta invención proporciona suficiente latencia como resultado de las aminas de dihidrazida con temperaturas de fusión mucho más altas que las de los compuestos fenólicos, lo que también permite utilizar una temperatura de extrusión ventajosa de hasta 125 °C (la extrusión a temperatura relativamente alta permite una composición completamente homogeneizada).

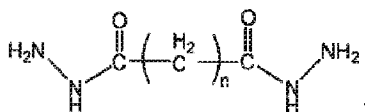
Las combinaciones de flexibilidad (a través de dihidrazidas y mezclas de resinas) y adhesión (a través del flujo y la humectación conferida parcialmente por 2PI) y cohesión (a través del endurecimiento), así como las partículas de resina de dihidrazida completamente dispersas entre los ingredientes del recubrimiento abordan los desafíos de los recubrimientos de barras de refuerzo.

Los recubrimientos de esta invención se aprovechan principalmente de la naturaleza química de la dihidrazida, (1) logrando un rendimiento de flexión sin grietas a -45°C .; 2) mejorando la latencia del producto (temperaturas de inicio de DSC $> 130^{\circ}\text{C}$ frente a las formulaciones fenólicas existentes $\leq 120^{\circ}\text{C}$ ejecutadas a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) que dan lugar a una vida útil adecuada para el almacenamiento y el transporte con pocas preocupaciones sobre el curado prematuro o el rendimiento final deteriorado a lo largo del tiempo. Además, permiten ajustes de temperatura de extrusión regulares y cómodos de hasta 125°C (que ya no se limitan a $\leq 90^{\circ}\text{C}$, como a veces se aplica a los productos de barras de refuerzo curadas de tipo fenólicos).

Los recubrimientos de esta invención utilizan dihidrazidas flexibles junto con un paquete de resina epoxi de flexibilidad y potenciales de flujo maximizados que permiten que el recubrimiento tras el curado resista el agrietamiento cuando se dobla en diversos grados por diámetro de tubería ($^{\circ}/\text{PD}$) a temperaturas extremadamente bajas (hasta -45°C) mientras se mantiene una fuerte adhesión a los sustratos de barras de refuerzo de acero. El curado termoendurecible de epoxi es un proceso complicado que implica una serie de reacciones competitivas que consisten en eterificación (homopolimerización de epoxi) y poliadición de reticulación iniciada o catalizada por aminas terciarias (3°). La homopolimerización representa la propagación lineal de la cadena que eventualmente proporciona flexibilidad para soportar la flexión sin grietas, mientras que la reticulación da lugar a una red polimérica con una tenacidad, resistencia mecánica e integridad adecuadas.

Dihidrazidas

Los agentes de curado o reticulantes empleados en esta invención incluyen una o más dihidrazidas flexibles de cuatro (4) funcionalidades de amina primaria activa (1°) que tienen la siguiente estructura general:



donde $n = 4-20$;

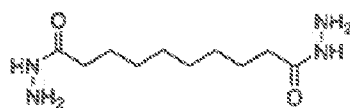
La relación de peso equivalente de epoxi (EEW) al peso equivalente de hidrógeno de amina (EW-NH) en esta invención debe seleccionarse dentro de $1,0 : 1$ a $6,0 : 1$, preferiblemente entre $1,2 : 1$ y $3,0 : 1$. Por ejemplo, para una resina epoxi que tiene grupos glicidilo reactivos, una relación molar más preferida de grupos glicidilo en la resina epoxi a grupos amino en el agente de curado está en un intervalo de $1,5 : 1$ a $2,8 : 1$.

En una realización, las dihidrazidas tales como ADH, SDH, DDH, LDH y UDH se identifican como agentes de curado adecuados en esta invención, prefiriéndose SDH (temperatura de fusión $T_m = 187^{\circ}\text{C}$ frente a T_m de compuestos fenólicos $< 115^{\circ}\text{C}$). La SDH tiene una cadena lineal de CH_2 de ocho (8) entre los grupos finales funcionales que imparten flexibilidad. La SDH tiene un alto punto de fusión que proporciona la latencia deseada. Las dihidrazidas preferidas incluyen las siguientes:



a) ADH (dihidrazida adipica)

EW-NH: 43,75 g/eq, $T_m = 180^{\circ}\text{C}$



b) SDH (dihidrazida sebácica)

EW-NH: 57,5, $T_m = 187^{\circ}\text{C}$



c) DDH (dihidrazida de decano) dihydrazida)

EW-NH: 64,5, $T_m = 190^\circ\text{C}$

$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{18}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$

d) LDH (ácido icosanodioico)

EW-NH: 92,5, $T_m = 175^\circ\text{C}$

En una realización, entre las partes carbonilo de la hidrazida puede contener insaturación, tal como en las siguientes:



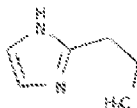
e) UDH (dihidrazida de ácido eicosadienodioico)

EW-NH: 91,5, punto de fusión 160°C

La SDH como la composición reticulante de núcleo utilizada en esta invención tiene preferiblemente un tamaño de partícula fino de 3 a 6 micrómetros de promedio. El tamaño de partícula fina y la distribución estrecha del tamaño de partícula permiten que las partículas de resina SDH no fundidas se dispersen completa y uniformemente en el sistema de resina mediante el extrusor, eventualmente a favor de un rendimiento aceptable y mejor posible en términos de grietas de flexión. En comparación, se determina que el tamaño de partícula grueso de SDH a un promedio de 30 a 60 micrómetros falla consistentemente en el rendimiento frente a grietas de la barra de refuerzo.

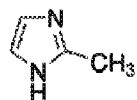
Catalizadores

El catalizador usado en esta invención es un sistema de catalizador dual. El catalizador principal útil en esta invención es un catalizador de amina, preferiblemente 2-metilimidazol (2MI) o la DMAP o un aducto de amina o un aducto de imidazol, como se muestra estructuralmente a continuación. El 2MI y la DMAP y el aducto de imidazol (mostrado) son equivalentes en términos de reactividad a un nivel de carga de phr dado (por cien unidades de resina) de acuerdo con los datos cinéticos de curado de DSC. Los aductos de amina (tales como, por ejemplo, Epikure P100, Aradur 3088 o Epikure P101) son ligeramente menos reactivos, pero su reactividad puede elevarse aumentando el nivel de carga. La DMAP y un aducto de imidazol (que contiene solo aminas 3°) tienden a promover más homopolimerización epoxi sobre la reticulación que 2MI; la homopolimerización transmite flexibilidad como se enseña en esta invención. Preferiblemente, la cantidad de 2MI o DMAP o un aducto de amina o un aducto de imidazol en estas composiciones inventivas varía generalmente de 1 a 4 phr en una realización; más preferiblemente de 1 a 2 phr, estrechamente relacionado con la relación estequiométrica a elegir y dependiendo del gel y el tiempo de curado a lograr en otra realización.



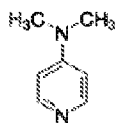
a) 2-propil-imidazol

PM: 110,2, $T_m 62^\circ\text{C}$



b) 2-metil-imidazol

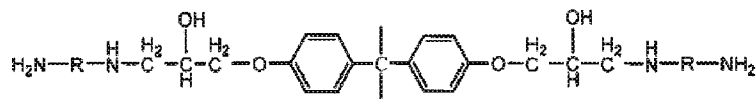
PM: 82,1, $T_m 145^\circ\text{C}$



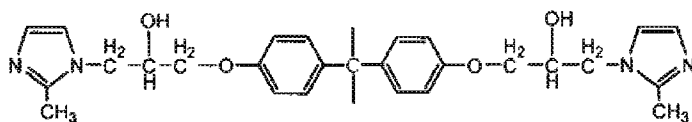
c) DMAP

PM: 122,2, T_m 113 °C

d) Aducto de amina: PM varios, T_m 85-105 °C



e) Aducto de imidazol: PM varios, T_m 85-105 °C



Un segundo catalizador aditivo de acuerdo con esta invención también proviene del grupo imidazol amina, más específicamente, 2PI, que es el único imidazol líquido o semisólido viscoso a temperatura ambiente. Debido a su forma líquida, el 2PI es de mejor compatibilidad o dispersabilidad con epoxis que el 2MI o la DMAP o aductos de amina / imidazol, lo que facilita la mezcla homogeneizada de los ingredientes de recubrimiento en esta invención y promueve el flujo y la nivelación para mejorar así la adhesión en apoyo del rendimiento de flexión libre de grietas o desprendimiento incluso a un bajo nivel de carga de phr en combinación con el catalizador principal. Mientras tanto, el 2PI es de latencia mucho más alta (debido a los efectos estéricos) que el 2MI o la DMAP o aductos de amina / imidazol, mientras que se vuelve altamente reactivo (tan reactivo como los aductos de amina pero no tan reactivo como el 2MI o la DMAP o aductos de imidazol) tras la activación térmica, mejorando así la estabilidad del recubrimiento mientras se mantiene la reactividad requerida para el curado instantáneo. La cantidad de 2PI también se puede seleccionar en base a los resultados de la cinética de curado. Por ejemplo, la cantidad de 2PI del 100 % activo puede variar del 1 al 10 % en peso de la cantidad del catalizador principal, tal como 2MI o DMAP o aductos de amina / imidazol utilizados en una realización de esta invención.

Resinas de endurecimiento

El uso de un epoxi de endurecimiento en la composición de resina de la presente invención típicamente da lugar a una cohesión mejorada (que soporta la flexión sin desgarro) mientras que no perjudica la flexibilidad (que soporta la flexión sin agrietamiento), siempre que la resina de endurecimiento sea altamente compatible con las resinas a granel.

El agente de endurecimiento es típicamente un aditivo de polímero orgánico que se separa en fases en una red de resina epoxi curada. La resina de endurecimiento útil en la presente invención puede incluir, por ejemplo, MBS o epoxi de tipo 4 modificado con copolímero de metacrilato de metilo-butadieno-estireno de núcleo-envoltura caucho (CSR), copolímero de bloques modificado, poliol modificado, DCPD (díciclopentadieno) modificado, caucho (CTBN, acrílico y otros) modificado, o mezclas de los mismos.

Una realización del compuesto epoxi de endurecimiento útil en la presente invención puede incluir, por ejemplo, un epoxi modificado con CSR tal como Fortegra 304 usado en esta invención, y alternativamente un epoxi modificado con copolímero de dibloques anfífilo. Se prueba que los modificados con poliol y DCPD (tales como XU-19741 y Epicon HP-7200H o XD-1000, respectivamente) son ligeramente inferiores en términos de microdesgarro. Preferiblemente, el epoxi modificado con copolímero de dibloques anfífilo útil en la presente invención puede incluir epoxi modificado con PEO-PEP (polietileno - polietileno-propileno) derivado de bisfenol A; más preferiblemente, el agente de endurecimiento usado en esta invención es FORTEGRA™ 664-12. Tanto Fortegra 304 como 664-12 resultan ser altamente compatibles con las composiciones de esta invención, y pueden autoensamblarse para formar la segunda fase de endurecimiento del núcleo de caucho durante el curado.

La concentración del agente de endurecimiento utilizado en las composiciones curables descritas en la presente descripción puede depender de diversos factores que incluyen el peso equivalente de los polímeros y las propiedades de flexibilidad y endurecimiento deseadas del producto preparado a partir de la composición curable. En general, el agente de endurecimiento puede usarse en una cantidad suficiente para proporcionar al compuesto resultante suficiente tenacidad para evitar el microagrietamiento (es decir, el desgarro) del recubrimiento. Por ejemplo, la cantidad de la resina de endurecimiento puede variar generalmente de aproximadamente 7,5 % en peso a aproximadamente

22,5 % en peso en una realización, de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 20 % en peso en otra realización, y de aproximadamente 12 % en peso a aproximadamente 15 % en peso en incluso otra realización, basado en el peso total de la composición de resina.

5 Resinas epoxi a granel

Un paquete de resina epoxi a granel como una de las opciones viables consiste preferiblemente en 70 % de Tipo 7 (por ejemplo, Epon 1007F), 17,5 % de Tipo 4 (por ejemplo, Epon 2004) y 12,5 % de resina de endurecimiento (por ejemplo, Fortegra 664-12 o Fortegra 304), creando un sistema de flexibilidad, adhesión y tenacidad superior deseado una vez curado preferiblemente por dihidrazidas con ADH y SDH usadas en una relación equivalente de 1: 1,5 a 1: 2,8 (reticulantes a resinas) y preferiblemente catalizado por el paquete de catalizador dual descrito anteriormente de 2MI a 1,25 a 1,80 phr junto con 2PI a -3,0 % del total de 2MI en peso. Cabe señalar que las cantidades de catalizadores se seleccionan a partir de los resultados cinéticos de curado; se confirma que 2PI mejora o complementa el rendimiento interno.

	Tipo 4	Tipo 5	Tipo 7
EEW, g/eq	800-1225	1300-1350	1650-2000
T _m , °C	90-120	105-125	115-140
Viscosidad, cST a 125°C	3.000-10.000	30.000-55.000	más de 50000

Si se desea, se pueden usar varias combinaciones para las resinas epoxis, aunque la combinación descrita en esta invención parece funcionar mejor. La resina epoxi sólida puede tener un peso epoxi equivalente (EEW) de 800 a 2000. Estas resinas a menudo se describen por su "tipo" para indicar el peso molecular (PM). Los Tipos 4 y 7 son adecuados aquí; de nuevo, no significa que el paquete de resina en las composiciones de esta invención se limite solo a esta opción específica.

Las resinas de Tipo 4 pueden tener un valor EEW de 800-1225, las resinas de Tipo 5 pueden tener un valor EEW de 1300-1350 y las resinas de Tipo 7 pueden tener un valor EEW de 1650-2000. Los ejemplos comerciales de resinas de Tipo 4 incluyen Epon-2004, KD-214C, YD-904. Los ejemplos comerciales de resinas de Tipo 5 incluyen EPON 2005, YD-905, y los ejemplos comerciales de resinas de Tipo 7 incluyen Epon-1007F, YD-017.

En una realización preferida, la composición de recubrimiento en polvo incluye un sistema de resina epoxi que comprende:

- (a) 7,5 % a 22,5 % en peso de resina endurecedora, donde la resina endurecedora es Fortegra 304 o 664-12;
- (b) 7,5 % a 62,5 % en peso de un Tipo 4 de epoxi que tiene un valor EEW de entre 800 y 1225; y
- (c) 15,0 % a 85,0 % en peso de un Tipo 7 de epoxi que tiene un valor EEW de entre 1650 y 2000, todo el % en peso basado en el peso total de la resina.

Según esta invención, cuando se emplean resinas de Tipo 4 y Tipo 7, la relación de la resina de Tipo 4 y la resina de Tipo 7 varía de 1: 8 a 4: 1.

Por consiguiente, en una realización preferida, la composición en polvo descrita en la presente descripción es una composición epoxi unida por fusión (FBE). Las composiciones preferidas incluyen una resina epoxi preparada a partir de una mezcla homogénea de una resina de endurecimiento, y resina epoxi de Tipo 4, y resina epoxi de Tipo 7, junto con un agente de curado de dihidrazida flexible y catalizadores duales de imidazol. En un aspecto, la composición epoxi unida por fusión está presente en una cantidad de aproximadamente el 65 al 95 % en peso, preferiblemente de aproximadamente el 70 al 95 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 77,5 al 92,5 % en peso y, con máxima preferencia, de aproximadamente el 80 al 92,5 % en peso basado en el peso total de la composición en polvo.

En una realización, el aglutinante polimérico se mezcla en seco junto con cualquier aditivo, pigmentos funcionalizados y cargas, y similares, y a continuación típicamente se mezcla por fusión al pasar a través de un extrusor. El producto extruido resultante se solidifica mediante enfriamiento y después se muele o se pulveriza para formar un polvo. Alternativamente, los aditivos descritos en la presente descripción pueden combinarse con otras composiciones para añadirse a la composición en polvo después de extrusiones como posagregados.

Como se ha discutido anteriormente, los aditivos se pueden añadir antes de la extrusión y ser parte de la composición de polvo extruido, o se pueden añadir después de la extrusión. Los aditivos adecuados para la adición después de la extrusión incluyen materiales que no funcionarían bien si se añadieran antes de la extrusión.

Los aditivos opcionales pueden incluir materiales que proporcionan un efecto deseado sobre el acabado en polvo o la composición en polvo, o aditivos que pueden mejorar la aplicación del polvo, la fusión y/o el curado, o el rendimiento o la apariencia finales. Los ejemplos de aditivos opcionales que pueden ser útiles incluyen: pigmentos y cargas, también catalizadores de curado, antioxidantes, estabilizadores de color, aditivos anticorrosión, aditivos de desgasificación, agentes de control de flujo y similares.

Ejemplos

Estos ejemplos son meramente con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de las reivindicaciones adjuntas. Todas las partes, porcentajes, relaciones, etc. en los ejemplos y la memoria descriptiva son en peso, salvo que se indique de cualquier otra manera.

Una composición de recubrimiento ilustrativa de la presente invención puede incluir materiales adicionales en concentraciones variables según requieran las necesidades individuales. Por ejemplo, la composición puede incluir además una o más cargas para controlar la formación de filamentos, pigmentos, cargas, promotores de la adhesión y combinaciones de los mismos.

Si se desea, una composición de recubrimiento de la presente invención puede incluir al menos 0,1 % en peso de un pigmento, basado en el peso total de la resina epoxi seca. Típicamente, si se usa, una composición de recubrimiento de esta invención no incluye más del 5,0 % en peso de un pigmento, basado en el peso total de la resina sólida.

Cuando está lista para su aplicación, las diversas partes de la composición de recubrimiento se mezclan inmediatamente antes de la aplicación por pulverización. La composición de recubrimiento se puede aplicar directamente sobre acero precalentado con curado térmico residual inmediato. Las propiedades de flexibilidad de la composición de recubrimiento curada se pueden medir según un ensayo de curvado proporcionado.

Ejemplos

Se mezclaron lotes de premezcla de aproximadamente 1500 gramos cada uno con un mezclador de hélice de alto cizallamiento durante 35 segundos (también se debe garantizar una mezcla adecuada en la producción). La mezcla se extruyó usando tornillos gemelos protectores a 85 °C (Z3) y 123 °C (Zona 4) funcionando a 500 rpm con una velocidad de alimentación de 18-20. Las despostilladuras se molieron en un molino Bantam y posteriormente se tamizaron con un tamiz de tamaño 94T.

Ejemplo A (partes en peso)	Ejemplo B (partes en peso)
Tipo 7: 1005,8	Tipo 7: 1000,0
Tipo 4: 251,45	Tipo 4: 250,0
Endurecedor: 179,6	Endurecedor: 178,57
ADM: 27,16	SDH: 35,44
Catalizador primario: 17,8	Catalizador primario: 17,4
2° Catalizador: 0,89	2° Catalizador: 0,87
Agente de flujo húmedo: 13,9	Agente de flujo húmedo: 13,9
Pigmentos: 14,94	Pigmentos: 14,94
Agente de flujo seco: 0,4 %	Agente de flujo seco: 0,4 %
TOTAL: 1511,1	TOTAL: 1511,1
T _g : 102,0 °C	T _g : 101,4 °C

El polvo se pulverizó sobre barras de refuerzo y pasadores precalentados a 232 °C o 239 °C durante los tiempos de curado diseñados de 30, 25 y 20 segundos (35 y 30 segundos si se precalienta a 232 °C) o según se especifique. La barra de refuerzo y el pasador se recubrieron a 8-12 milésimas de pulgada, se doblaron a -45 °C sin grietas ni desprendimientos, con desgarros mínimos y cantidades normales de filamentos para el Ejemplo B y mostraron un rendimiento constante hasta 12 meses, además de un acabado brillante sin amarilleamiento ni decoloración. Cabe señalar que el existente era un producto comercial con una composición de recubrimiento basada en la química de curado fenólico convencional y su T_g fue de 106,7 °C frente a menores T_g para las formulaciones de amina de esta

invención a 101-103,0 °C. Las Tg más bajas suelen ser ventajosas en términos de flexibilidad porque esta última es inversamente proporcional a la primera en cierta medida.

Método de ensayo: Las pruebas de flexibilidad se llevaron a cabo con un doblador mecánico Tecmor Model SEIM, a -45 °C durante 2 horas después del curado y durante 24 horas después del curado. Fue de 239 °C durante 45 min de precalentamiento en todos los casos.

5

ACR (flexión a -45 °C)	Existente	Ejemplo A	Ejemplo B			
	Fenólico	Nueva ADH	Nueva SDH (fresco y en 2 semanas)	Nueva SDH (en 3 meses)	Nueva SDH (en 6 meses)	Nueva SDH (en 12 meses)
Tiempo residual de curado térmico, s	45, 35, 30	32, 27, 22	45, 35, 30, 25, 20	30, 25, 20	30, 25, 20	30, 25, 20
2 horas	≥ 0,19 (promedio)	≥ 0,19 (promedio)	0	0	0	0
24 horas	≥ 0,19 (promedio)	≥ 0,19 (promedio)	0	0	0	0
NOTA: La ACR (tasa de grietas real) ≤ 0,19 se considera un aprobado						

Ejemplo C de formulación (correspondiente a la **Fig. 5** en el apéndice), fabricación y pruebas:

	Comentarios	Ingrediente	% en peso
Formulación:	PM alto	Tipo 7	65,90
	PM medio	Tipo 4	16,48
	Resina de endurecimiento, EEW981.3	Endurecedor	11,77
	SDH (3-6 micrómetros)	Dihidrazida sebáica	2,02
	Poliacrilato	Agente de flujo húmedo	0,57
	Catalizador principal	Imidazol, 2-metilo	1,663
	Catalizador de aditivos	2PI (60 %)	0,076
	Varios	Pigmentos y cargas	1,06
	Después de añadir	Agente de flujo seco	0,45
Procesado:	Premezcla: REOS a alta velocidad durante 35 s; Configuración del extrusor: Zona 3 y 4 85 °C y 118 °C; Triturado: Molino Bantam, tamiz 94T.		
Recubrimiento DSC (a 7,0 °C/min):	Entalpía -49,3 J/g, T _{pico} 130,1 °C, T _{inicio} 107,2 °C, T _g 103,1 °C Cinética de curado: $\frac{da}{dt} = 25000 \cdot e^{\frac{-49250}{RT}} \cdot \alpha^{0.52} \cdot (1 - \alpha)^{0.56}$ Tiempos de curado a 232 °C y 239 °C a partir de la cinética de curado: 17,3" y 14,9"		
Física de recubrimientos	Tiempos de gelificación: 204 °C - 4,5-7,3 s, 177 °C - 12,1 s Flujo de pastillas: 23,2 mm (pastillas de 0,50g a 177 °C)		
Aplicación y flexión:	Precalentamiento a 239 °C durante 40 min Temperatura de pulverización: -232 °C, espesor de película seca (DFT): 8-12 mil Resultados de flexión (-45 °C): R - Barra de refuerzo, D - Pasador Tiempo de curado, s D-18 D-16 ACR a las 2 horas: 0 <0,19 0 0 0 0 0 0 ACR a las 24 horas: 0 <0,19 <0,19 0 <0,19 0 0 a		

ES 2 978 383 T3

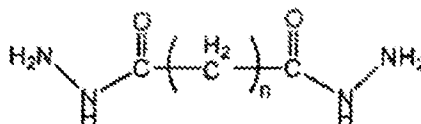
Cronogramas de curado:	191 °C	204 °C	218 °C	226 °C	232 °C	239 °C	246 °C	255 °C
	48,5"	33,6"	24,0"	20,2"	17,3"	14,9"	12,5"	11,0"

- 5 En la tabla anterior se indica la cinética de curado determinada para el Ejemplo C (es decir, la formulación SDH actualizada) mediante DSC, que predice los tiempos de curado de 17,3 y 14,9 segundos a 232 y 239 °C, respectivamente, consistente y confirmado por resultados de flexión de barras de refuerzo.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento en polvo, que comprende:

(a) una amina de dihidrazida flexible de un tamaño de partícula promedio inferior a 10 micrómetros, representada por la siguiente estructura general:



donde $n = 4 - 20$; y

(b) un paquete de catalizador dual que comprende un catalizador principal y un catalizador aditivo, en donde el catalizador principal puede seleccionarse del grupo que consiste en 2-metilimidazol (2MI), dimetilaminopiridina, un aducto de amina o un aducto de imidazol; y el catalizador aditivo se puede seleccionar de un grupo imidazol amina; y

(c) un sistema de resina aglutinante epoxi que comprende:

a. 7,5 % en peso a 22,5 % en peso de una resina de endurecimiento; y

b. 77,5 % en peso a 92,5 % en peso de un paquete de resina epoxi a granel que comprende una mezcla de resinas epoxi que tienen un valor EEW de entre 800 y 2000;

todo el % en peso basado en el peso total de las resinas, correspondiente a una relación molar estequiométrica de resina a reticulante de 1,0:1 a 6,0:1.

2. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, en donde la mezcla de resinas epoxi es una mezcla de resina de Tipo 4 que tiene un valor EEW de entre 800 y 1225 y resina de Tipo 7 que tiene un valor EEW de entre 1650 y 2000.

3. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, en donde la relación de la resina de Tipo 4 y la resina de Tipo 7 varía de 1 : 8 a 4 : 1.

4. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, en donde la relación de la resina de Tipo 4 y la resina de Tipo 7 varía de 1 : 6 a 2 : 1.

5. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, en donde el sistema de resina aglutinante epoxi comprende:

a. 10 % en peso a 20 % en peso de la resina de endurecimiento; y

b. 80 % en peso a 90 % en peso del paquete de resina epoxi a granel que comprende una mezcla de resinas epoxi que tienen un valor EEW de entre 800 y 2000 ; todos los % en peso basados en el peso total de las resinas, la relación molar estequiométrica resina a reticulante correspondiente es de 1,2 : 1 a 3,0 : 1.

6. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, en donde el sistema de resina epoxi comprende:

a. 7,5 % en peso a 22,5 % en peso de la resina de endurecimiento;

b. 7,5 % en peso a 62,5 % en peso de un epoxi Tipo 4 que tiene un valor EEW de entre 800 y 1225; y

c. 15,0 % en peso a 85,0 % en peso de un epoxi Tipo 7 que tiene un valor EEW de entre 1650 y 2000, todos los % en peso basados en el peso total de la resina.

7. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, en donde la resina de endurecimiento es un núcleo-envoltura-caucho modificado (con un núcleo de copolímero MBS y una cubierta epoxi de tipo 4) o un epoxi de tipo 4 modificado con copolímero dibloque OP (PEO-PEP) anfílico, ambos con alta compatibilidad con resinas a granel y EEW de la resina de Tipo 4.

8. La composición de recubrimiento en polvo de la reivindicación 1, en donde el catalizador aditivo es 2-propilimidazol. (2PI).

9. Una barra de refuerzo de acero estructural recubierta, en donde la barra de refuerzo recubierta tiene una composición de recubrimiento aplicada sobre la misma, que comprende una composición de recubrimiento en polvo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 5 10. La barra de refuerzo recubierta de la reivindicación 8, en donde dicha composición de recubrimiento en polvo cura en el transcurso de 16 a 28 segundos tras precalentar a 239 °C.
11. La barra de refuerzo recubierta de la reivindicación 8, en donde cuando dicha composición de recubrimiento se cura, el recubrimiento demuestra una alta flexibilidad a -45 °C según se mide según la descripción.
- 10 12. La barra de refuerzo recubierta de la reivindicación 8, en donde cuando dicha composición de recubrimiento se cura, el recubrimiento no muestra grietas ni desgarros cuando la barra de refuerzo se dobla a -45 °C al permanecer a -45 °C durante un máximo de 24 horas.
- 15