(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 358 346**

(51) Int. Cl.:
C09D 123/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **06801363 .0**
(96) Fecha de presentación : **11.08.2006**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1926786**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **04.06.2008**

(54) Título: **Artículos revestidos que comprenden sustratos metálicos.**

(30) Prioridad: **11.08.2005 US 707333 P**
11.08.2005 US 707332 P

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.05.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.05.2011

(73) Titular/es:
3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
3M Center P.O. Box 33427
St. Paul, Minnesota 55133-3427, US

(72) Inventor/es: **Pérez, Mario A.;**
Wood, Thomas L. y
Attaguile, Salvatore M.

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 358 346 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

Campo técnico de la invención

Esta invención se refiere a un sustrato metálico revestido con una o varias capas, por lo menos una de ellas es una red polimérica interpenetrada. El substrato metálico es una tubería, envase, conducto, barra, artículo con forma de perfil o un tubo.

Técnica anterior

La sociedad tecnológica actual requiere el alojamiento y transporte de fluidos, tales como petróleo, agua, gas natural, metano, amoniaco, aire líquido, gasolina, oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, así como diversos productos químicos industriales. El interior del envase, tubería o tubo puede someterse a un ambiente hostil debido a la naturaleza química del fluido alojado o transportado y a la temperatura y la presión que participan. El exterior del envase, tubería o tubo puede estar en contacto con un entorno corrosivo, como por ejemplo agua de mar, tierra, rocas, aire u otros gases, líquidos o sólidos.

En la técnica se conocen diversos revestimientos de una o varias capas para proteger las superficies interiores y exteriores de los envases, tuberías y tubos que alojan y transportan fluidos industriales. La patente de EE.UU. Nº 5.709.948 describe una red polimérica semi-interpenetrada (semi-IPN) como revestimiento de tuberías de acero y envases de almacenamiento. El revestimiento de semi-IPN comprende una poliolefina no reticulada (lineal) completamente pre-polimerizada y un polímero de epoxi reticulado.

Sumario de la invención

En un aspecto, la presente invención proporciona un artículo revestido que comprende un substrato metálico que comprende una composición de revestimiento por capas en por lo menos una superficie del mismo, la composición del revestimiento comprende una capa de una resina epoxi adherida por fusión parcial o totalmente endurecida en una o más de las superficies del sustrato, la composición del revestimiento comprende además una capa de revestimiento exterior que comprende una combinación de resinas epoxi y poliolefina; dicho artículo se selecciona del grupo que consiste en una tubería, envase, conducto, barra, artículo en forma de perfil y tubo, dicha tubería revestida comprende opcionalmente una capa protectora polimérica de revestimiento final sobre dicha composición de revestimiento de capa, la capa de revestimiento exterior, opcionalmente, no tiene añadido producto de curación de epoxi, y el artículo revestido opcionalmente no tiene una capa adhesiva añadida entre la capa de epoxi adherido por fusión y la capa de revestimiento exterior.

En una realización preferida del artículo revestido de la invención, la capa de revestimiento exterior de la composición de revestimiento comprende

a) del 0,1 al 50 por ciento en peso de una resina epoxi curable, el porcentaje en peso se basa en la composición total de la resina; y

b) del 50 al 99,9 por ciento en peso de por lo menos una resina de poliolefina de hidrocarburos y, opcionalmente, una resina de poliolefina funcionalizada, el porcentaje en peso se basa en la composición total de la resina,

en la que la poliolefina de hidrocarburos está presente en el intervalo del 1 al 99,9 por ciento en peso de la composición total de la resina y la poliolefina funcionalizada está presente en el intervalo del 0 al 98,9 por ciento en peso de la composición total de la resina.

En otra realización, un aspecto de la presente invención proporciona un artículo de material compuesto que comprende un substrato metálico que tiene una capa de epoxi adherido por fusión en por lo menos una superficie del mismo, la capa de epoxi adherido por fusión se reviste con una capa de red polimérica semi- o total-interpenetrada (IPN) de poliolefina/epoxi, la IPN comprende una poliolefina plenamente prepolimerizada no reticulada, reticulada o que se puede reticular y un segundo polímero que comprende una resina epoxi curable. La capa de IPN, opcionalmente, está sin de producto de curación para la resina epoxi, el artículo de material compuesto opcionalmente comprende además una capa protectora de poliolefina de revestimiento final y una o más capas de adhesivo y de ligadura.

Preferiblemente, la poliolefina de la IPN comprende polipropileno, polietileno o los dos.

La composición de revestimiento puede ser revestida en una o ambas superficies del substrato metálico y puede comprender capas adicionales, tales como capas de adhesión, ligadura, protectora y de revestimiento final. El substrato metálico está por lo menos una de las superficies interior y exterior de una tubería, envase, conducto, barra, artículo en forma de perfil o tubo. Puede haber una capa de ligadura glutinosa entre las capas en el material compuesto, incluyendo entre una capa externa protectora o aislante y una capa subyacente.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un método para producir un artículo revestido comprende las etapas de:

a) proporcionar un substrato metálico,

b) proporcionar una capa de un epoxi adherido por fusión parcial o totalmente curada en por lo menos una superficie de dicho sustrato metálico,

c) proporcionar una mezcla fundida que comprende

i) una resina epoxi curable que se puede reticular, la resina, opcionalmente, no tiene añadido producto de curación de epoxi , y

ii) un polímero de poliolefina plenamente prepolimerizada, no reticulado, reticulado o que se puede reticular,

d) aplicar una capa de la mezcla fundida de la etapa c) a la superficie de la capa de epoxi adherido por fusión de la etapa b), y

e) en cualquier momento posterior, iniciar la reticulación de los polímeros de la mezcla fundida para producir una semi- o total-IPN en la superficie de la capa de epoxi adherido por fusión para producir el artículo revestido.

En otra realización preferida, la mezcla de la etapa c) se puede proporcionar en forma de polvo (gránulos pulverizados) de IPN y se pulveriza sobre la capa calentada de epoxi adherido por fusión, donde se completa su curado. También puede ser útil pulverizar los gránulos pulverizados directamente sobre el sustrato calentado.

En incluso otra realización preferida, la mezcla de la etapa c) se ofrece como un producto extruido continuo de una extrusora como una lámina plana fundida que tiene una anchura en el intervalo de 2 cm a 2 m, preferentemente de 10 cm a 50 cm, un espesor en el intervalo de 0,1 mm a 10 mm, preferiblemente de 0,5 mm a 5 mm y una longitud en el intervalo de 0,5 cm a 50 m, preferentemente de 3 m a 25 m, que puede enrollarse en espiral alrededor de un sustrato caliente (por ejemplo, una tubería caliente) o un sustrato caliente revestido de resina epoxi adherida por fusión en el que se puede completar el curado de la IPN de epoxi/poliolefina.

En incluso otro aspecto la invención proporciona un equipo para la soldadura circunferencial de dos secciones de tubería metálica según la definición anterior, dichas secciones de tubería metálica son adecuadas para la alineación de extremo con extremo y para la adhesión entre sí para proporcionar un cerramiento, que comprende:

a) uno o más de entre una barrita de reparación, un parche tipo lámina, un polvo, un material fundido y un producto extruido que comprende una semi- o total IPN de poliolefina/epoxi para proporcionar un cerramiento de soldadura circunferencial, y

b) por lo menos uno de entre una fuente de calor y medios de prensado para afianzar dicha soldadura circunferencial de la semi- o total-IPN a dicha tubería revestida de polímero y para proporcionar una unión segura y protegida.

En otro aspecto, la invención proporciona un equipo para parchear una tubería revestida, según lo definido anteriormente, dicha tubería revestida comprende una discontinuidad en uno o más de dichos revestimientos en dicha tubería, dicho equipo comprende:

a) uno o más de entre una barrita de reparación, un parche similar a una lámina, un polvo, un material fundido y un producto extruido que comprende una semi- o total-IPN de una poliolefina/epoxi para proporcionar dicho parche para llenar dicha discontinuidad y una zona adicional que rodea a dicha discontinuidad en cualquiera de dichos revestimientos, y

b) por lo menos uno de entre una fuente de calor y medios de prensado para afianzar dicho parche de semi- o total-IPN a dicha tubería revestida de polímero.

En todavía un aspecto adicional, la invención se refiere a un método para parchear un substrato metálico revestido, según lo definido anteriormente, por ejemplo, una tubería metálica, que comprende las etapas de:

a) proporcionar un substrato metálico que tiene uno o más revestimientos en su superficie externa, el revestimiento más externo comprende un revestimiento de semi- o total-IPN de epoxi/poliolefina y un epoxi intermedia adherida por fusión parcial o totalmente curada y capas de ligadura y las capas de revestimiento final, el revestimiento más externo comprende una zona que tiene por lo menos una discontinuidad en la misma que expone, opcionalmente, una o más partes de los revestimientos adicionales y, opcionalmente, una parte de la superficie del sustrato,

b) revestir la zona de la IPN que comprende la discontinuidad y cualquier zona adicional deseada que rodea la discontinuidad y la consiguiente adhesión por fusión de una capa de revestimiento exterior que comprende una o semi- o total-IPN de epoxi/poliolefina con el fin de formar un parche sobre la discontinuidad en la semi- o total-IPN y en cualquiera de las partes expuestas de las capas intermedias y

la superficie expuesta del substrato, el revestimiento de semi- o total-IPN forma un parche seguro sobre la por lo menos una discontinuidad y la zona adicional circundante.

La invención es útil para proporcionar una tubería, envase, conducto, barra, artículo en forma de perfil o tubo protegidos contra la corrosión que transporta o se expone (en cualquier superficie) a fluidos a diferentes temperaturas y presiones y que tienen composiciones químicas diferentes. Los fluidos transportados y almacenados pueden estar fluyendo a velocidades diferentes. Las capas del revestimiento pueden proporcionar protección contra la corrosión al sustrato metálico y actuar como un aislante térmico. Los artículos protegidos de la invención también tienen resistencia a las picaduras (por impacto), son lo suficientemente flexibles para permitir la flexión del sustrato sin agrietamiento o deslaminación y tienen mejor resistencia a la abrasión. Las diversas capas del revestimiento se pueden revestir de forma individual una tras otra o simultáneamente.

En esta solicitud:

"desprendimiento catódico" significa la destrucción de la adhesión entre un revestimiento y su sustrato mediante productos de una reacción catódica; los datos desprendimiento catódico con un resultado de menos de 8 mm (radio) a 65° C se consideran satisfactorios;

"IPN de epoxi/(poIy)olefina", "epoxi/poliolefina", "poliolefina/epoxi", "epoxi/olefina" e "IPN" significan una red de dos polímeros como se define en total-IPN y semi-IPN en esta memoria;

"red polimérica total-interpenetrada (total-IPN)", significa una red de por lo menos dos polímeros, uno (por ejemplo, epoxi) se puede reticular en presencia de un segundo polímero (por ejemplo, poliolefina) que se puede reticular o ya está reticulado;

"epoxi adherido por fusión" o "FBE", significa una resina epoxi en polvo que se ha curado por calor para proporcionar un revestimiento dieléctrico continuo duro resistente a la humedad y a productos químicos para cualquier variedad de sustratos;

"adherida por fusión", significa cualquier resina en polvo que se ha curado con calor para proporcionar un revestimiento dieléctrico continuo duro resistente a la humedad y a productos químicos para cualquier variedad de sustratos;

"IPN" significa red polimérica interpenetrada e incluye semi-IPN de epoxi/poliolefina y total-IPN de epoxi/poliolefina;

"artículo en forma de perfil", significa un artículo que tiene una sección transversal compleja o irregular;

"red polimérica semi-interpenetrada (semi-IPN)", significa una red polimérica de dos o más polímeros en la que un polímero está reticulado o se puede reticular (es decir, epoxi) y el otro no está reticulado (es decir, poliolefina), el polímero no reticulado es lineal;

"capa de ligadura", significa el material que une dos capas entre sí y tiene un espesor en el intervalo de 0,01 a 5 mm; y

"revestimiento final", significa una capa o revestimiento externo protector que tiene un espesor en el intervalo de 0,2 mm a 300,0 mm, preferiblemente de 0,5 a 5 mm.

Se cree que es ventajoso y novedoso en la técnica utilizar una capa de IPN (epoxi/poliolefina) revestida sobre una capa de epoxi adherido por fusión en la que la capa de IPN no tiene producto de curado para la resina epoxi. Esta capa sirve como un revestimiento protector contra la corrosión en una tubería metálica, envase, conducto, artículo en forma de perfil, barra o tubo. La capa de epoxi adherido por fusión puede tener un espesor en el intervalo de 0,025 mm a 5 mm, preferiblemente de 0,15 mm a 0,4 mm.

Representa un avance en la técnica el uso de dichas semi-IPN o total-IPN revestidas directamente sobre sustratos metálicos revestidos de epoxi adherido por fusión, todo sin una capa adhesiva intermedia, particularmente cuando la IPN se pulveriza en forma de polvo, fundente o producto extruido, o puede enrollarse en espiral en el estado fundido como se ha descrito anteriormente. La resina epoxi adherida por fusión parcialmente curada o totalmente curada se adhiere al acero. Sin embargo, al ser termoestable la capa de epoxi adherido por fusión puede ser frágil y someterse al agrietamiento durante el manejo y transporte, y debe ser revestida por una capa protectora. Las IPN proporcionan una capa protectora ya que se adhieren fuertemente de forma directa al epoxi adherido por fusión. No se necesita adhesivo. Esto representa un avance inesperado en la técnica. Muchas tuberías metálicas de la técnica anterior necesitan una capa adhesiva, tal como una capa de adhesivo de poliolefina funcionalizada, entre una capa de epoxi adherido por fusión en una tubería metálica y una capa protectora de revestimiento exterior.

Además, las IPN tienen la ventaja sobre los revestimientos convencionales en superficies metálicas en cuanto a que las IPN tienen una capacidad excepcionalmente fuerte de adhesión a capas de epoxi parcial o totalmente curadas adheridas por fusión sin necesidad del uso de capas adhesivas intervinientes. En una realización, un sistema

de varias capas comprende un revestimiento de material compuesto que tiene una capa de epoxi adherido por fusión junto a la superficie metálica, a continuación la capa de IPN y a continuación una capa opcional termoplástica de revestimiento final. La resina epoxi utilizada en la capa de IPN, opcionalmente, puede estar sin producto de curado añadido, proporcionando ventajas de procesamiento y económicas.

Además, el artículo de la presente invención que comprende un revestimiento de IPN presenta mejor desprendimiento catódico y resistencia al impacto en comparación con substratos metálicos convencionales revestidos de polímero termoplástico o termoestable. Se ha logrado una mejor adhesión entre capas que se conoce en la técnica para artículos similares que no utilizan revestimientos de IPN.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra una vista en perspectiva de una tubería metálica que tiene un revestimiento por capas que comprende una capa de una red polimérica semi- o total-interpenetrada;

La figura 2 muestra una vista en perspectiva de una tubería metálica que comprende una capa de una red polimérica semi- o total-interpenetrada;

La figura 3 muestra una vista en perspectiva de una tubería metálica de dos secciones que tiene un revestimiento de soldadura circunferencial que comprende una red polimérica semi- o total-interpenetrada

La figura 4 muestra una vista en perspectiva de una tubería metálica revestida que comprende un parche de red polimérica semi- o total-interpenetrada sobre una discontinuidad en el revestimiento de la tubería;

La figura 5 muestra una vista en sección transversal de una tubería metálica revestida con parches; y

La figura 6 muestra una vista en sección transversal de una tubería metálica revestida parcheada en la que la tubería metálica comprende un revestimiento por capas.

Descripción detallada

Los compuestos de poliolefina y epoxi y los productos de curado por lo tanto útiles en la presente invención se describen en la patente de EE.UU. Nº 5.709.948, cuya descripción se incorpora en esta memoria como referencia. Las semi- o total-IPNs difieren entre sí en que el componente de poliolefina en la semi-IPN es lineal y no reticulado, mientras que en la total-IPN es reticulado. La reticulación del componente de poliolefina se puede lograr mediante la inclusión, por ejemplo, agentes de reticulación, tales como iniciadores de radicales libres (por ejemplo, peróxidos orgánicos, tales como el peróxido de dicumil) tal como se conocen bien en la técnica. Se puede provocar que la reticulación de los componentes de epoxi y poliolefina, por medios térmicos o fotoquímicos, tenga lugar de manara simultánea o secuencial.

Haciendo referencia a los dibujos que se acompañan:

La figura 1 muestra una vista en perspectiva, las piezas separadas, de la tubería metálica revestida 10 que comprende la tubería metálica 12 y una capa 14 de epoxi adherido por fusión (FBE) en la superficie externa de la tubería 12. La capa de FBE 14 se reviste con una capa de red de polímero semi- o total-interpenetrada (IPN) 16. Estos revestimientos pueden estar en una o las dos superficies interna (no se muestra) y externa de la tubería metálica 12. En algunas realizaciones, puede estar presente cualquier capa de epoxi, otras capas adhesivas, capas de ligadura y capas protectoras (no mostradas).

La figura 2 muestra una vista en perspectiva, las piezas separadas, de la tubería metálica revestida 20 que comprende la tubería metálica 22 y una capa de red polimérica total-interpenetrada 24 en la superficie externa de la tubería 22. La capa 24 de total-IPN pueden estar en una o las dos superficies interna (no se muestra) y externa de la tubería 22. En algunas realizaciones (no mostradas), puede estar presente cualquier FBE, capas adhesivas, capas de ligadura y capas protectoras, no mostradas. En otra realización (no mostrada), la capa de IPN puede ser una semi- o total-IPN y la tubería revestida comprende además un revestimiento final protector de termoplástico, estando la tubería revestida sin adhesivo añadido entre cualquiera de las capas. Esta realización es sólo acorde con la invención cuando la FBE está presente entre la tubería 22 y la capa 24.

La figura 3 muestra una vista en perspectiva, pieza separada, de una tubería metálica de soldadura circunferencial 30. Como se muestra, dos secciones de tuberías metálicas revestidas 32, 33 comprenden unas capas o revestimientos poliméricos 34, 35 en las superficies externas de las tuberías 36, 37. Las capas poliméricas 34, 35 red polimérica semi- o total-interpenetrada. En algunas realizaciones (no mostradas, puede haber presente epoxi adicional, epoxi adherido por fusión, capas de ligadura, protectoras u otras capas adhesivas. Las tuberías metálicas revestidas 32, 33 han sido alineadas de modo que los extremos expuestos de las tuberías 36, 37 se puedan adherir, por ejemplo por soldadura, para unirlas extremo con extremo para formar una unión 38. Opcionalmente, se puede aplicar una imprimación (no mostrada) a los extremos unidos expuestos de las tuberías 36, 37. La soldadura circunferencial 39 comprende una capa de semi- o total-IPN que cubre la unión 38 y se superpone a la zona adicional de las tuberías metálicas revestidas 32, 33 y obtura la unión 38. La soldadura circunferencial 39 de semi- o total-IPN, opcionalmente,

puede orientarse o calentarse para producir un revestimiento de soldadura circunferencial de envoltura retráctil. Esta realización es sólo acorde con la invención cuando la FBE está presente entre la tubería 32, 33 y la capa 34, 35.

La figura 4 muestra una vista en perspectiva, piezas separadas, de una tubería metálica parcheada 30. Como se muestra, la tubería metálica parcheada 40 comprende un revestimiento polimérico 44. El revestimiento 44 comprende una capa polimérica en la superficie externa de la tubería 42 que comprende la capa de polímero semi- o total-interpenetrado. En algunas realizaciones (no mostradas), puede haber presente epoxi adicional adherida por fusión, capas de ligadura, protectoras o adhesivas La discontinuidad 41 puede ser un desgarro, agujero o abrasión en el revestimiento polimérico 44 y puede estar presente en cualquiera de las capas opcionales de FBE, adhesivas, de ligadura o protectoras. El parche 46, que comprende una película de polímero semi- o total-interpenetrado tapona y cubre la discontinuidad 41 en el revestimiento polimérico 44 y en cualquier otra capa opcional en la que está presente. El parche de IPN 46 también cubre una zona adicional de alrededor del revestimiento polimérico 44 para proporcionar un parche seguro. Esta realización es sólo acorde con la invención cuando la FBE está presente entre la tubería 42 y el revestimiento 44.

La figura 5 muestra una vista en sección transversal, piezas separadas, de un substrato metálico revestido 50. El substrato metálico 52 comprende un revestimiento polimérico 54 en su superficie. El revestimiento polimérico 54 comprende una capa de semi- o total-IPN. El revestimiento polimérico 54 comprende una discontinuidad 51 en él que, como se muestra, se ha taponado y revestido con el parche 56 que comprende una capa de semi- o total-IPN. El parche 56 cubre la discontinuidad 51 y una zona adicional circundante de revestimiento polimérico 54. En el sustrato revestido 50 puede haber presentes capas adicionales de FBE, de ligadura, o protectoras (no mostradas). Esta realización es sólo acorde con la invención cuando la FBE está presente entre el substrato metálico 52 y el revestimiento 54.

La figura 6 muestra una vista en sección transversal de un substrato metálico revestido parcheado 60 que comprende el substrato metálico 62 que tiene un revestimiento polimérico 64 sobre una superficie del mismo. El revestimiento polimérico 64 comprende una capa de red polimérica semi- o total-interpenetrada. Como se muestra, el revestimiento polimérico 64 está revestido con el revestimiento protector 66. El parche 68 que comprende una película de semi- o total-IPN se superpone y sustancialmente llena una discontinuidad en los revestimientos 64 y 66. El parche 68 también cubre zonas adicionales circundantes de los revestimientos 64 y 66 para producir un parche seguro. En el sustrato revestido 60 puede haber presentes capas adicionales de FBE, de adhesivo, de ligadura o protectoras (no mostradas). Esta realización es sólo acorde con la invención cuando la FBE está presente entre el substrato metálico 62 y el revestimiento 64.

Las poliolefinas preferidas útiles en las IPN incluyen polietileno de alta densidad, polietileno de peso molecular ultra alto, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de baja densidad, poliolefinas de metaloceno, cauchos de poliolefina insaturada, cauchos de poliolefina saturada, polipropileno isotáctico, polipropileno sindiotáctico, polipropileno atáctico, polimetilpentano, olefinas cíclicas (por ejemplo, copolímeros de etileno norbornene), polibutano, y combinaciones, mezclas y preparados de los mismos.

La composición curable útil en la presente invención comprende:

a) del 0,1 al 50 por ciento en peso, preferiblemente del 0,1 al 40, más preferiblemente entre 0,5 y 20 por ciento en peso, de una resina epoxi curable, el porcentaje en peso se basa en la composición total de la resina;

b) opcionalmente, una cantidad efectiva de un producto de curado para la resina epoxi curable;

c) del 50 al 99,9 por ciento en peso, preferiblemente del 60 al 99,9, más preferiblemente entre 80 y 99,5 por ciento en peso, de por lo menos uno de entre una resina de poliolefina de hidrocarburos totalmente prepolimerizada y, opcionalmente, una resina de poliolefina funcionalizada plenamente prepolimerizada, el porcentaje en peso se basa en la composición total de la resina;

en la que la poliolefina de hidrocarburos está presente en el intervalo del 1 al 99,9 por ciento en peso, preferiblemente entre 40 y 99,9 por ciento en peso, más preferiblemente entre 70 y 99,9 por ciento en peso, de la composición total de la resina y la poliolefina funcionalizada está en el intervalo del 0 al 98,9 por ciento en peso, preferiblemente del 0 al 20 por ciento en peso, más preferiblemente de 0 a 10 por ciento en peso, de la composición total de la resina.

Una formulación preferida de IPN para el artículo revestido de la invención comprende de 80 a 98 por ciento en peso de polipropileno modificado de caucho, de 1 a 10 por ciento en peso de polipropileno funcionalizado, de 1 a 10 por ciento del peso de resina epoxi de Bisfenol-A, todos basados en el peso de la composición total de la resina. También, se pude agregar de 0,1 a 5,0 por ciento en peso de un catalizador de curación de epoxi.

En otra realización preferida, la formulación de IPN para el artículo revestido de la invención comprende de 50 a 99,8 por ciento en peso de polipropileno modificado de caucho, de 0,1 a 20 por ciento en peso de polipropileno funcionalizado y de 0,1 a 50 por ciento en peso de resina epoxi.

Preferiblemente, la mezcla de los componentes se lleva a cabo a una temperatura que está por debajo de la temperatura de activación térmica del catalizador. Preferiblemente, la poliolefina funcionalizada comprende por lo menos un átomo de O, N, S, P o halógeno.

En la presente invención se utilizan composiciones curadas que comprenden poliolefina de hidrocarburos totalmente pre-polimerizada y, opcionalmente, curada y, opcionalmente, una resina de poliolefina funcionalizada que tiene propiedades mejoradas por la inclusión de resina epoxi curada, que puede producir una semi- o total-IPN. Unas propiedades mejoradas incluyen una excelente adhesión a metales y superficies polares, y como revestimientos poliméricos protectores.

La inclusión de resinas epoxi en una fase continua de poliolefina de hidrocarburos totalmente pre-polimerizada proporciona a la poliolefina una serie de propiedades ventajosas. Las resinas epoxi curables de bajo peso molecular sirven para disminuir la viscosidad de fusión de las poliolefinas, impartiendo un mejor manejo y procesamiento, por ejemplo, extrusión en matriz y la incorporación de mayores cantidades de cargas y adyuvantes. Las resinas epoxi de bajo peso molecular mejoran la adherencia de las IPN a diversos sustratos, en parte debido a que estas especies de bajo peso molecular pueden migrar rápidamente a la interfaz del sustrato de IPN para una adhesión mejorada, quizás por un mejor mojado o reacción de la funcionalidad del epoxi con grupos funcionales en la superficie del sustrato.

Las resinas epoxi comprenden preferiblemente compuestos que contienen uno o más de entre 1,2-, 1,3- y 1,4-éteres cíclicos, que también se conocen como 1,2-, 1,3- y 1,4-epóxidos. Se prefieren los 1,2-éteres cíclicos. Estos compuestos pueden ser saturados o no saturados, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos, o pueden comprender combinaciones de los mismos. Se prefieren los compuestos que contienen más de un grupo epoxi (es decir, poliepóxidos).

Los poliepóxidos aromáticos (es decir, compuestos que contienen por lo menos una estructura de anillo aromático, por ejemplo, un anillo de benceno, y más de un grupo de epoxi) que se pueden utilizar en la presente invención incluyen los poli(éteres glicidílicos) de poli(fenoles hídricos), tales como resinas de bisfenol de tipo A y sus derivados, resinas epoxi novolaca-cresol, resinas de bisfenol-F y sus derivados, y resinas epoxi de fenol-novolaca; y ésteres glicidílicos de ácidos carboxílicos aromáticos, por ejemplo, éster diglicidílico del ácido ftálico, éster diglicidílico del ácido isoftálico, éster triglicidílico del anhídrido trimelítico y éster tetraglicidílico del ácido piromelítico y sus mezclas. Poliepóxidos aromáticos preferidos son los poli(éteres glicidílicos) de poli(fenoles hídricos), como la serie EPON de éteres diglicidílicos del bisfenol-A, incluyendo EPON 828 y EPON 1001F, disponible comercialmente de Resolution Performance Products, Inc., de Houston, Texas.

Poliepóxidos alifáticos cíclicos representativos (es decir, compuestos cíclicos que contienen uno o más anillos carbocíclicos saturados y más de un grupo epoxi, también conocidos como compuestos alicíclicos) de utilidad en la presente invención incluyen la serie "ERL" de epóxidos alicíclicos disponibles comercialmente de Dow Chemical Co., Inc., Midland, MI, como el dióxido de vinilo ciclohexeno (ERL-4206), 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano carboxilato (ERL-4221), 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metil-ciclohexano carboxilato (ERL-4201), bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil) adipato (ERL-4289), dióxido dipenterico (ERL-4269), así como 2-(3,4 epoxiciclohexil-5.1"-espiro-3",4"-epoxiciclohexano-1,3-dioxano, 4-(1,2-epoxietil)-1,2-epoxiciclohexano y 2,2-bis(3,4-epoxiciclohexil) propano. Poliepóxidos alicíclicos preferidos son la serie ERL.

Poliepóxidos alifáticos representativos (es decir, compuestos que contienen anillos no carbocíclicos y más de un grupo epoxi) incluyen 1,4-bis(2,3- epoxipropoxi) butano, poli(éteres glicidílicos) de polioles alifáticos, tales como glicerol, poli(glicol de propileno), 1,4-butanodiol y similares, y el éster diglicidílico de ácido linoleico dímero.

Una gran variedad de resinas epoxi comerciales están disponibles y se enumeran o describen en, por ejemplo, *Handbook of Epoxy Resins*, de Lee y Neville, McGraw-Hill Book Co., Nueva York (1967); *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*, Second Edition, C. May, ed., Marcell Decker, Inc., New York (1988); y *Epoxy Resin Technology*, P. F. Bruins, ed., Interscience Publishers, New York, (1968). Cualquiera de las resinas epoxi descritas en estos puede ser útil en la preparación de las IPN

En el ámbito de aplicación de la presente invención está incluir, como comonómero birreactivo, compuestos que tienen a la vez la funcionalidad del epoxi y por lo menos una funcionalidad de otro producto químico, como, por ejemplo, hidroxilo, acrilato, insaturación etilénica, ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, y similares. Un ejemplo de este tipo es un monómero es el EBECRYL 3605, disponible comercialmente de UCB Radcure, Inc., Atlanta, Georgia, un monómero de Bisfenol-A que tiene a la vez funcionalidad de epoxi y acrilato.

Productos de curado pueden ser agentes de curado térmico o fotocatalizadores.

Los catalizadores (también conocidos como "iniciadores", términos que se utilizan indistintamente en la presente invención) se pueden activar preferiblemente por medio de técnicas fotoquímicas. Los fotocatalizadores conocidos son de dos tipos generales: sales de onio y sales catiónicas organometálicas, y ambas son útiles en la invención. Estos catalizadores se describen en la patente de EE.UU. Nº 5.709.948, que se incorpora en esta memoria como referencia para esta descripción.

Puede haber presentes fotoiniciadores útiles en la invención en una cantidad en el intervalo de 0,01 a 10 por ciento en peso preferiblemente de 0,01 a 5 por ciento en peso, más preferiblemente de 0,1 a 2 por ciento en peso basado en la composición total de la resina.

Ciertos agentes de curado activados térmicamente para las resinas epoxi (por ejemplo, los compuestos que efectúan el curado y la reticulación del epóxido entrando en una reacción química con él) son útiles en la presente invención. Preferiblemente, tales agentes de curado son térmicamente estables a las temperaturas en las que tiene lugar la mezcla de los componentes. Estos agentes de curado activados térmicamente se describen en la patente de EE.UU. Nº 5.709.948, que se incorpora en esta memoria como referencia para esta descripción.

El producto de curado térmico puede estar presente en una cantidad tal que la relación de los equivalentes de epoxi con equivalentes de curado térmico está en el intervalo de 9:1 a 2:1.

Poliolefinas homopoliméricas útiles en la invención incluyen el polietileno, polipropileno, poli-1-buteno, poli-1-penteno, poli-1-hexeno, poli-1-octeno y poliolefinas relacionadas. Poliolefinas homopoliméricas preferidas incluyen el polietileno (por ejemplo, FINA 3868, Total Petrochemicals, Houston IX, y Dow HDPE 25455, disponible de Dow Chemical Co., Midland, MI) y el polipropileno (por ejemplo, Dow DS5D45, Dow Chemical Co., Midland MI, o Exxon ESCORENE 3445 y 3505G, disponible de Exxon Chemicals, Houston, TX). También son útiles los copolímeros de estas alfa-olefinas, tales como MOPLEN EP60, BIANCO y PROFAX 7823, ambos de Basell EE.UU., Inc. Elkton, MD, incluyendo propileno-co-1-buteno, así como el polipropileno modificado con caucho, por ejemplo, SRD7-462, SRD7 463 y DS7C50, cada uno de los cuales está disponible de Dow Chemical Co., Midland MI), y SRD6 328, también disponible de Dow Chemical Co., Midland MI), y copolímeros relacionados. Son útiles los cauchos de dieno, por ejemplo, la serie NORDEL, Dow Chemical Co., MI Midland. Copolímeros preferidos con el poli(etileno-co-propileno). También es útil la serie VESTOPLAST de poliolefinas disponibles de Degussa Corporation, Parsippany, NJ.

Las IPN también comprenden poliolefinas funcionalizadas, es decir, poliolefinas que tienen funcionalidad química adicional, obtenidas por medio de la copolimerización de monómero de olefina con un monómero funcional o copolimerización de injerto después de la polimerización de olefinas. Por lo general, tales grupos funcionalizados incluyen heteroátomos de O, N, S, P o halógeno. Tales grupos reactivos funcionalizados incluyen el ácido carboxílico, hidroxilo, amida, nitrilo, anhídrido de ácido carboxílico o grupos de halógeno. Hay muchas poliolefinas funcionalizadas disponibles comercialmente. Por ejemplo, materiales copolimerizados incluyen los copolímeros de acetato etileno-vinilo, como la serie ELVAX, disponible comercialmente de Du Pont Chemicals, Wilmington, Delaware, la serie ELVAMID de copolímeros de etileno-poliamida también disponible de Du Pont, y ABCOTE 1060WH, un copolímero con base de polietileno que comprende aproximadamente el 10% en peso de grupos funcionales de ácidos carboxílicos, disponible comercialmente de Dow Chemical Co., Inc., Midland, Michigan. Ejemplos de poliolefinas funcionalizadas con injerto copolimerizado incluyen el polipropileno con injerto de anhídrido maleico, tal como la serie EPOLENE de ceras disponibles comercialmente de Eastman Chemical Co., Kingsport, TN.

Varios adyuvantes, incluyendo aislantes o materiales de refuerzo, también se pueden agregar a las composiciones para alterar las características físicas de la IPN curada. Incluidos entre los adyuvantes útiles están los agentes tixotrópicos tales como la sílice vaporizada; pigmentos para mejorar los tonos de color tales como el óxido férrico, negro de carbón y dióxido de titanio; rellenos que incluyen silicatos como la mica, sílice, wollastonita acicular y feldespato; carbonato de calcio, sulfato de magnesio y sulfato de calcio; arcillas tales como la bentonita; esferas de vidrio y burbujas; esferas y microesferas expansibles térmicamente; materiales de refuerzo tales como bandas unidireccionales tejidas y no tejidas, por ejemplo, redes y telas, y fibras discontinuas de fibras orgánicas e inorgánicas como el poliéster, poliamida, fibras de vidrio, poliamidas tales como poli(p-fenileno tereftalamida), fibras de carbono y fibras cerámicas, malla de plástico o de acero y varillas; y estabilizadores y agentes de flujo. Se pueden utilizar cantidades de hasta aproximadamente 200 partes de adyuvante por cada 100 partes de composición de IPN.

Composiciones individuales, de varias capas o de múltiples componentes, en las que por lo menos una de las capas es una red interpenetrada, se pueden entregar en forma de gránulos, polvos, fibras, películas, telas sin tejer, textiles, varillas, artículos en forma de perfil, tubos, fundas retráctiles y superficies revestidas, construcciones revestidas de adhesivo sensible a la presión (psa) y similares. Las capas se pueden aplicar de forma independiente al sustrato a proteger o pueden extrudirse a la vez. Las fundas retráctiles son de particular utilidad como revestimientos para uniones de tuberías.

Materiales aislantes, tales como burbujas de vidrio, fibras y telas pueden incorporarse en las composiciones cuando se utilizan, por ejemplo, en ambientes química y térmicamente hostiles. Las burbujas de vidrio, por ejemplo, pueden proporcionar el aislamiento deseable para los artículos revestidos de la invención.

Las IPN se pueden preparar por lotes o en procesos continuos.

El procesamiento por lotes se puede lograr mediante la adición de poliolefina sólida, por lo general en forma de gránulos, a un mezclador calentado previamente, tal como un mezclador Brabender (C. W. Brabender Instruments, Inc., South Hackensack, Nueva Jersey) equipado con, por ejemplo, palas sigma o de leva, a una temperatura menor que la temperatura de activación térmica del producto de curado. Después de agitar durante unos 5 minutos, la poliolefina completamente pre-polimerizada se derrite y se añade una mezcla de resina epoxi líquido y,

opcionalmente, un producto de curado para la resina epoxi, y cuando se utiliza, se añade con agitación continua. Por lo general, se aprecia una reducción inmediata en esfuerzo de torsión y temperatura de fusión a medida que las poliolefinas y las resinas epoxi se mezclan. La mezcla resultante se agita para asegurar la mezcla completa y se quita del mezclador cuando todavía está fundida. La mezcla a continuación puede ser moldeada, conformada, configurada, extrudida o comprimida con una configuración final deseada e irradiada y/o calentada para curar y reticular el componente de la resina epoxi. En particular, cuando se desea una fina lámina o película, la masa fundida se puede presionar en una prensa caliente de placas planas, tal como una prensa de laboratorio Carver (Carver, Inc., Wabash, IN).

El procesamiento continuo se puede lograr utilizando una extrusora, por ejemplo, una extrusora de doble husillo, equipada con una abertura aguas abajo, un mezclador estático y un orificio de salida apropiado (matriz de fib, matriz de láminas, matriz de fibras, matriz de perfiles, etc.) y un rodillo de recogida y uno o varios rodillos de enrollado, según sea apropiado. La poliolefina sólida se añade al extremo de entrada de la extrusora y se procesa utilizando un perfil de temperatura que es apropiado para la poliolefina y que es inferior a la temperatura de activación térmica del agente de curado de epoxi. La velocidad de la línea de recogida se ajusta según corresponda para la salida (lámina, fibras, etc.), por lo general de aproximadamente 0,5 metros por minuto a aproximadamente 200 metros por minuto.

Preferiblemente, la reticulación de la poliolefina se ve afectada por radiación, preferiblemente radiación de haz de electrones, energía térmica o ambas. Más preferiblemente la poliolefina es polipropileno o polietileno. Las poliolefinas que proporcionan una doble adhesión, por ejemplo, extremo de cadena principal sin saturación o funcionalidad, se pueden polimerizar por uno o más radicales libres, por radiación (incluyendo haz de electrones), y por energía térmica (incluyendo una combinación de peróxido/calor).

En los casos en los que el curado térmico del epoxi es deseable inmediatamente después de la extrusión, es decir, antes de que la poliolefina se enfríe y cristalice, puede tener lugar un calentamiento adicional del material extruido directamente en el orificio de la matriz o en una mesa giratoria para fundir. Cuando se desea que la curación del epoxi tenga lugar después de que la poliolefina se enfría y cristaliza, la(s) fuente(s) de calor se puede ubicar justo antes del rodillo de recogida. Por último, puede ser deseable que no se produzca curación del epoxi después de la extrusión, en cuyo caso puede no haber fuente(s) de calor.

En los casos en los que el fotocurado del epoxi es deseable inmediatamente después de la extrusión, es decir, antes de que la poliolefina se enfríe y cristalice, puede tener lugar una irradiación ultravioleta (UV) del material extruido caliente directamente en el orificio de la matriz. La irradiación se puede conseguir utilizando cualquiera de las fuentes UV disponibles en el mercado, tales como uno o más sistemas de fusión de bombillas D o H (disponibles de Fusion W Curing Systems, Gaithersberg, MD) o bombillas Sylvania BL 350. Cuando se desea que la curación del epoxi tenga lugar después de que la poliolefina se enfría y cristaliza, la(s) fuente(s) de luz se puede ubicar justo antes del rodillo de recogida. Por último, puede ser deseable que no se produzca curación del epoxi inmediatamente después de la extrusión, en cuyo caso puede no haber dispositivos de irradiación.

En el ámbito de la invención se encuentra que una IPN de poliolefina-epoxi, obtenida a partir de una matriz de lámina, se pueda estirar ya sea en sentido uniaxial o biaxial a medida que emerge de la matriz. El curado, como anteriormente, puede tener lugar antes o después de que se haya completado dicho estirado.

Unas composiciones que pueden ser útiles en una serie de aplicaciones que se aprovechan de las propiedades únicas que resultan de la preparación de las IPN. La combinación única de alta adhesividad impartida por las resinas epoxi y de alta inercia química de las poliolefinas lleva a materiales que tienen utilidad como revestimientos de tuberías y otras superficies metálicas sometidas a ambientes químicos agresivos y hostiles. De este modo, los revestimientos preparados a partir de composiciones se pueden utilizar en el exterior de tuberías de acero y barras de hierro o acero utilizados en el refuerzo de hormigón, comúnmente conocido como "acero corrugado". Estos revestimientos también se pueden aplicar al interior de las tuberías para protegerlas de productos químicos corrosivos.

Las películas de IPN se pueden aplicar como revestimientos de protección, utilizando cualquier método de revestimiento conocido en la técnica, preferiblemente por pulverización en forma de polvo o envolviendo como una lámina o producto extruido planos, a una amplia variedad de sustratos metálicos como el acero, el aluminio y el cobre. Las tuberías metálicas que pueden envolverse en espiral pueden variar en longitud y anchura dependiendo del uso, pero en general están en el intervalo de 1 a 20 metros, preferiblemente de 5 a 20 metros de longitud y en el intervalo de 1 a 50 cm, preferiblemente de 2 a 50 cm de diámetro. Cuando se aplican a las FBE, las películas se aplican ventajosamente en estado fundido o a una temperatura elevada, tal como de 175 a 250° C de tal manera que el sustrato se moja completamente antes de la etapa de curado de epoxi con el fin de maximizar la adherencia al sustrato.

En algunas realizaciones, las películas de IPN se pueden aplicar a sustratos metálicos tales como el acero, el aluminio y el cobre, que tienen soldaduras, tales como soldaduras circunferenciales, costuras, sellos o parches. En algunas realizaciones, por lo menos una parte de un revestimiento protector previamente aplicado pueden retirarse del sustrato mediante pelado, cepillado, arenado y similares, para exponer una zona a soldar, sellar o parchear, y las películas de IPN pueden aplicarse directamente sobre la soldadura, costura, sello o parche. En algunas realizaciones, las películas de IPN se adhieren al revestimiento protector previamente aplicado sin la necesidad de una capa intermedia, tal como una capa adhesiva, aunque esta capa puede utilizarse si se desea. Como alternativa, las

películas de IPN se pueden aplicar sobre un epoxi líquido o en polvo que se ha aplicado a la soldadura, costura, sello o parche y que se ha curado al menos parcialmente. El substrato metálico soldado, sellado o parcheado se puede limpiar, hacer áspero o preparar de otra forma antes de la aplicación de la película de IPN.

La capa de epoxi adherido por fusión se prepara a partir de, por ejemplo, Resina Eléctrica 226N en polvo SCOTCHCAST disponible en el mercado (3M Company, St. Paul, MN) de acuerdo con las instrucciones proporcionadas por el fabricante. Los espesores de tales capas pueden estar en el intervalo de 0,05 mm a 1,0 mm.

También está dentro del ámbito de la presente invención proporcionar un parche de superposición de unión y una composición y método de reparación.

Un parche de película de IPN que tiene un tamaño en el intervalo de menos de un milímetro cuadrado a decenas o cientos de metros cuadrados, y un espesor en el intervalo de 0,025 mm a 25 mm, se puede extruir y revestir sobre una tubería u otro artículo metálico de la invención mencionado anteriormente. Como alternativa, el parche puede aplicarse utilizando una barrita adhesiva de IPN o mediante calentamiento de polvo fino de IPN para formar un parche de dimensiones adecuadas. La zona de la tubería que necesita el parche preferentemente se limpia, por ejemplo, por granallado, lavado con una almohadilla tal como almohadilla de lavado SCOTCH-BRITE (3M Company, St. Paul, MN), papel de lija, o con una buriladora o cualquier otro dispositivo giratorio que corte o raspe o ponga áspera una superficie. Dependiendo de la composición de la IPN, preferiblemente la superficie se calienta hasta una temperatura en el intervalo de 80 a aproximadamente 230° C, preferiblemente aproximadamente 200° C. La tubería revestida puede comprender epoxi intermedio y/o capas de ligadura que también pueden haber sufrido daños y pueden ser parcheadas en el mismo procedimiento. El parche de IPN también preferiblemente se calienta cuando se aplica utilizando fuentes de calor tales como una plancha caliente, pistola de calor, dispositivos de soldadura de aire caliente y similares, con la ayuda de, por ejemplo, un rodillo, prensa, o la presión del dedo, para garantizar la suavidad del parche. Utilizando este procedimiento se ha observado excelente de adherencia. Sin embargo, si se desea, conjuntamente con el parche de IPN se puede utilizar un revestimiento de imprimación líquida o en polvo como epoxi líquido o adherido por fusión (como el epoxi líquido de dos componentes SK 327 de 3M Company, St. Paul, MN). Soldaduras de circunferencia, uniones o protuberancias en el acero también pueden parchearse relativamente sin costuras con un revestimiento de IPN utilizando este método.

Una IPN finamente pulverizada se puede hacer a partir de gránulos de IPN que son molidos o triturados, si es necesario, en el enfriamiento del proceso utilizando nitrógeno líquido para evitar el sobrecalentamiento o para generar un polvo fino. Pueden ser necesarias varias aplicaciones de nitrógeno líquido para evitar que los gránulos se calienten en el molino. El polvo puede separarse a continuación usando un tamiz de malla. La tubería u otro objeto metálico que necesite reparación puede calentarse a una temperatura en el intervalo de 80 a 230°C de manera que el polvo de IPN añadido a la zona dañada y que la llena en exceso pueda fusionarse con el anterior revestimiento de IPN, así como a cualquier capa intermedia expuesta y la tubería expuesta cuando está presente. El polvo puede ser rociado, depositado o pulverizado para cubrir la zona dañada (limpia, como se mencionó anteriormente) que contiene una o más discontinuidades. El parche de IPN preferiblemente se dimensiona para cubrir la zona dañada, así como una zona adicional por todos los lados del daño para asegurar una buena adhesión con la IPN original u otra superficie polimérica. El revestimiento de IPN adherido se funde con seguridad a la superficie reparada y se convierte prácticamente indistinguible de ella cuando la superficie reparada es una IPN. Como alternativa, el polvo de parche de IPN pueden ser pulverizado electrostáticamente, aplicado utilizando un lecho fluidizado o por cualquier otro método conocido por los expertos en la técnica. Las piezas complejas, válvulas, soldaduras de circunferencia y las uniones que presentan problemas debido a discontinuidades o protuberancias en un metal revestido de IPN también se pueden tratar utilizando IPN en polvo o IPN en polvo en combinación con cargas, pigmentos y otros adyuvantes conocidos por los expertos en la técnica.

Una varilla de soldadura o barrita de reparación de IPN (similar a una barrita de pegamento) se puede hacer en un molde utilizando gránulos calentados y comprimidos. La superficie de una tubería de acero dañada u otro objeto puede calentarse hasta una temperatura en el intervalo de 80 a 230°C como se describe anteriormente. La barrita de reparación se pueden colocar en la superficie dañada, mantenerse en su sitio durante un tiempo suficiente para permitir que el material de IPN fluya y rellene la discontinuidad. Como alternativa, si es necesario, se puede utilizar un soplete o llama en combinación con presión, tal como un rodillo. Se puede utilizar un soldador de aire caliente para acelerar este proceso. El material de IPN de la barrita se fusiona con el revestimiento original de IPN u otro revestimiento polimérico (por ejemplo, termoplásticos o termoestables) en el metal como el acero, y se queda firmemente adherido al mismo y contiguo con él cuando el revestimiento dañado es una IPN de epoxi/olefina. Si se desea, se puede utilizar un revestimiento de imprimación líquida o en polvo tal como epoxi en barrita de reparación, adherido por fusión o líquida, por ejemplo, SCOTCHKOTE 226P, disponible de 3M Company, St. Paul, MN, en combinación con la barrita de reparación de IPN.

Las soldaduras de circunferencia de dos tramos de tubería revestida de IPN se pueden lograr utilizando cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente. Las secciones de tubería a adherir se colocan en la posición deseada y se utiliza IPN para llenar y encerrar la unión y producir una costura segura.

Las películas aisladas preparadas a partir de la IPN pueden ser útiles para envolver una tubería metálica, preferiblemente de una tubería de acero con una capa intermedia de epoxi líquido o adherido. Las películas aisladas

preparadas a partir de la IPN también encuentran su utilidad en revestimientos de parches y de soldadura circunferencial.

Las películas de IPN se pueden aplicar para la reparación de una grieta, agujero, rasguño o cualquier otro daño en un revestimiento de IPN o polimérico previamente aplicado. Es útil para poder reparar daños en sustratos o revestimientos de protección. Es particularmente útil para poder hacer tales reparaciones en el campo, es decir, en sustratos que se encuentran en el lugar donde serán o están siendo utilizados. Por ejemplo, las tuberías pueden sufrir grietas u otros daños. El daño puede estar en la tubería o en cualquiera de los revestimientos en ella o en ambos.

Los equipos que comprenden las IPN, así como fuentes de calor o medios de presión, puede ser de especial utilidad en el campo. La IPN se puede proporcionar en forma de polvo, gránulos, líquido, láminas, barritas y varillas, etc. Fuentes útiles de calentamiento incluyen pistolas de calor, soldadores de aire caliente, soldadores por ultrasonidos, sopletes, calentadores de inducción, calentadores de microondas, calentadores de infrarrojos, y similares. Los medios útiles de presión incluyen rodillos, planchas, correas, etc. Se puede utilizar un adhesivo o imprimación, aunque generalmente no es necesario.

La capa de IPN puede comprender resinas de poliolefina y epoxi, catalizadores y adyuvantes tales como cargas, pigmentos, estabilizadores y agentes de dilatación.

Los artículos revestidos de la invención son útiles para proporcionar protección contra la corrosión o aislamiento de las superficies metálicas de tuberías, envases, conductos, barras, artículos en forma de perfil, o los tubos que transportan o están expuestos en cualquier superficie a fluidos a temperaturas variables y que tienen distintas composiciones químicas, incluidos los de naturaleza corrosiva.

La presente invención proporciona parches, soldaduras y reparaciones de uniones de IPN para una tubería, envase, conducto, barra, artículo en forma de perfil o tubo revestidos. Una tubería, por ejemplo, puede tener muchas uniones soldadas por toda su longitud. La composición del revestimiento se adhiere, funde o suelda fuertemente a todas las zonas de la tubería o de una capa intermedia de epoxi adherido por fusión (FBE), que está revestida en la tubería. La presente invención proporciona una excelente adhesión a una tubería o una capa intermedia. Debido a que la capa de FBE se reviste directamente en la tubería, se puede omitir un producto de curado para la resina en la IPN.

Los objetivos y las ventajas de esta invención se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, pero los materiales particulares y sus cantidades indicadas en estos ejemplos, así como otras condiciones y detalles, no se deben entender de modo que limiten demasiado esta invención.

Ejemplos

Todos los porcentajes en peso de los materiales se basan en el peso de la composición total.

Tal como se emplea en esta memoria:

"CD" se refiere a desprendimiento catódico;

"FBE" se refiere a epoxi adherido por fusión;

"G3003" se refiere a EPOLENE G-3003, una poliolefina maleica disponible de Eastman Chemical Co., Kingsport, TN;

"MOPLEN" se refiere a MOPLEN COAT EP/60 BIANCO, una poliolefina disponible de Basell North America, Inc., Elkton, MD;

"EPON 828" se refiere a EPON 828, una resina epoxi obtenida de Resolution Performance Products, Houston, TX.

Ejemplos 1-4: Desprendimiento Catódico de Composiciones de IPN Aplicadas a FBE

Se realizó una composición del 95 por ciento en peso de una mezcla de 95 partes en peso de MOPLEN y 5 partes en peso de G3003, y 5 por ciento en peso de EPON 828, todos ellos basados en el peso de la composición total de la resina, utilizando una extrusora Haake de doble husillo de 18 milímetros a 200 rpm. El perfil de temperatura en la extrusora osciló entre aproximadamente 200ºC a aproximadamente 220ºC. Los rodillos de la estación de colada se establecieron a 20°C. El espesor de la película extruida fue de 0,635 milímetros (0,025 pulgadas). La composición de la película se aplicó a cada uno de los cuatro paneles de acero de 10,16 cm (4 pulgadas) por 10,16 cm (4 pulgadas) por 0,635 cm (0,25 pulgadas) que fueron limpiados primero por arenado/tamboreación con partículas abrasivas G40 y a continuación fueron revestidos con una capa de 0,152 mm (0,006 pulgadas) de espesor de epoxi adherido por fusión Scotchkote 226N11G (disponible en 3M Company, St. Paul, MN) que se aplicó de acuerdo a las instrucciones proporcionadas por el fabricante. Es decir, la película extruida se aplicó a la superficie del revestimiento de FBE en cada panel. Cada panel se calentó durante cinco minutos en una plancha caliente a una temperatura de 200°C y luego la película se aplicó al panel (sobre la superficie del revestimiento de FBE) con un rodillo de silicona. Al artículo laminado

se le dejó en la plancha caliente durante diez minutos adicionales, después de ese tiempo fue retirado de la plancha caliente y se le dejó enfriarse a temperatura ambiente. Cada muestra se evaluó en cuanto a desprendimiento catódico según el ensayo CSAZ245.20 de la Canadian Standards Association durante 28 días en un 3 por ciento en peso de solución acuosa de NaCl con una tensión de -1,5 V, y a una temperatura tal como se indica con los datos en la Tabla 1. Estos ejemplos muestran que los revestimientos de IPN en FBE en acero cumplen con las normas del ensayo y mostraron un buen rendimiento desprendimiento catódico.

Tabla 1. CD de los Ejemplos 1-4

Ejemplo	Temperatura	Radio de CD (mm)
1	100ºC	9,2
2	75ºC	5,8
3	50ºC	6,6
4	25ºC	6,6

Ejemplos 5-7: Ensayos de Mezcla a Baja temperatura de Tuberías de Acero Revestidas con IPN

Se utilizó una revestidora de tuberías de laboratorio para envolver tuberías de acero de 7,62 cm (3 pulgadas) de diámetro, previamente limpiadas por arenado, con composiciones de IPN. Las tuberías se revistieron primero con una capa de epoxi adherido por fusión de 0,152 mm (0,006 pulgadas) de Scotchkote 226N 11G (disponible en 3M Company, St. Paul, MN, y se aplicó según las instrucciones proporcionadas por el fabricante) y luego con la misma composición de polímero utilizada en los ejemplos 1-4. Las composiciones de polímero fueron extruidas a una temperatura de aproximadamente 195°C y se aplicaron a las tuberías, que se habían calentado a 204°C y 232°C. Las secciones de cada una de las cinco tuberías revestidas se cortaron en secciones que tenían dimensiones de 25,4 mm por 177,8 mm (1 pulgada por 7 pulgadas). Estas secciones de tubería se ensayaron a una temperatura de -30°C de acuerdo con Canadian Standard CSAZ245.20, excepto que el ángulo de doblado fue de 7,25°. El espesor de cada revestimiento de tubería se proporciona en la Tabla 2. No se observaron grietas u otras marcas en ninguna de las muestras de las secciones de tubería revestida. Estos ejemplos muestran que una IPN revestida sobre una FBE resistió las grietas cuando el sustrato revestido se dobló.

Tabla 2. Revestimientos de tuberías de los Ejemplos 5-7

Ejemplo	Espesor de FBE (mm)	Espesor de Polímero (mm)
5	0,152	0,51
6	0,152	0,965
7	0,152	1,47

Ejemplo 8 (ejemplo de referencia): Reparación de un Revestimiento de Protección Dañado

Una composición de IPN de 85 por ciento en peso de una mezcla de 89 partes en peso de MOPLEN, 5 partes en peso de G3003, 5 partes en peso de EPON 828 y 1 parte en peso de lote principal de pigmento negro de polipropileno (obtenida de Perm Color Inc., Doylestown, PA) se combinó con un 15 por ciento del peso wollastonita (RT Vanderbilt Co., Inc., Norwalk, CT), todos ellos basados en el peso de la composición total de la resina, y se extruyó como una película de 0,61 mm (0,024 pulgadas) de espesor sobre una probeta de acero de 102 mm por 102 mm por 6,35 mm (4 pulgadas por 4 pulgadas por 0,25 pulgadas) que había sido limpiada por arenado como se describe en los ejemplos 1-4. La probeta revestida fue dañada utilizando una broca de 9,53 mm (0,375 pulgadas) de diámetro. Por otra parte, una muestra de la composición de IPN fue extruida, y una muestra de 25,4 mm por 25,4 mm (1 pulgada por 1 pulgada) de la lámina extruida se utilizó a continuación como parche para reparar la probeta revestida dañada. La probeta revestida se calentó en una plancha caliente. La superficie de la plancha caliente se determinó que aproximadamente estaba a 230°C. La superficie de la probeta de acero revestida se determinó que aproximadamente estaba a 200°C. La probeta revestida se calentó durante 5 minutos antes de que el parche se aplicara a la superficie. A continuación se utilizó una pistola de calor, más de un minuto, para calentar el parche hasta que se adaptó a la superficie dañada. La plancha se calentó durante otros nueve minutos en el lugar caliente mientras que un rodillo se utilizaba en ocasiones para suavizar la superficie. El parche se fundió con el material que ya estaba revestido sobre el acero y se adhirió a la superficie de acero expuesto. Después de completar la reparación, la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego el revestimiento parcheado se cortó con una cuchilla con un patrón en "X". El revestimiento parcheado no se podía separar de la probeta de acero en la que se cortó el revestimiento. Este ejemplo muestra que un revestimiento dañado de IPN sobre acero fue reparado con una película de composición de IPN.

Ejemplo 9 (ejemplo de referencia): Reparación de un Revestimiento de Protección Dañado con IPN en Polvo

Un polvo de IPN se hizo a partir del material preparado como se describe en el Ejemplo 8. Gránulos de IPN se enfriaron utilizando nitrógeno líquido, a medida que se molían hasta un polvo fino con un Scienceware Micro-Mill (obtenido de Bel-Art Products, Inc., Pequannock, NJ). El polvo se separó a continuación utilizando una rejilla de malla-35. Una probeta de acero fue revestida y dañada como se describe en el Ejemplo 8 y el daño fue reparado utilizando el polvo de IPN como un parche. La probeta revestida se calentó en una plancha caliente. La superficie de la plancha caliente se determinó que aproximadamente estaba a 230°C. La superficie de la probeta de acero revestida se determinó que aproximadamente estaba a 200°C. La probeta revestida que necesitaba la reparación se calentó durante cinco minutos antes de aplicar el polvo de IPN a la superficie. Se utilizó bastante polvo de IPN para llenar en exceso el agujero. Se dejó calentar durante aproximadamente 1 minuto y, a continuación se utilizó un rodillo para alisar la superficie. Se añadió material adicional y a continuación se utilizó un rodillo para alisar la superficie. El tiempo total que la muestra estuvo en la plancha caliente fue de aproximadamente 15 minutos. El parche se fundió al material que ya estaba revestido sobre el acero y se adhirió a la superficie de acero expuesto. Después de completar la reparación, la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego el revestimiento parcheado se cortó con una cuchilla con un patrón en "X". El revestimiento parcheado no se podía separar de la probeta de acero en la que se cortó el revestimiento. Este ejemplo muestra que un revestimiento dañado de IPN sobre acero fue reparado con una composición de IPN en polvo.

Ejemplo 10 (ejemplo de referencia): Reparación de un Revestimiento de Protección Dañado con una Barrita de IPN

Se hizo una barrita de IPN a partir del material preparado como se describe en el Ejemplo 8. La barrita se hizo en un molde que se alimentaba continuamente por un Micro 15 Twin Screw Compounder (DSM Research Netherlands). En el mezclador, el material se calentó brevemente a 200°C, y a continuación fue extruido a un molde, con la ayuda de un émbolo de 14,9 mm (0,588 pulgadas) de diámetro. El émbolo se utilizó para recoger el material, que a continuación se comprimió en el molde. Una probeta de acero fue revestida y dañada como se describe en el Ejemplo 8 y el daño fue reparado utilizando la barrita de IPN como un parche. La probeta revestida se calentó en una plancha caliente. La superficie de la plancha caliente se determinó que aproximadamente estaba a 230°C. La superficie de la probeta de acero revestida se determinó que aproximadamente estaba a 200°C. La probeta de acero revestida se calentó durante unos cinco minutos antes de que la barrita de IPN se aplicara a la superficie, primero en el centro de la zona dañada. La barrita se colocó en la superficie del acero expuesto durante aproximadamente 1 a 2 minutos. La composición de IPN fluyó dentro y sobre la zona dañada. La barrita se retiró lentamente con el fin de evitar cualquier pérdida de material de la superficie. Se utilizó un rodillo para poner a nivel el parche con la superficie. El tiempo total en la plancha caliente fue de 15 minutos. El parche se fundió al material que ya estaba revestido sobre el acero y se adhirió a la superficie de acero expuesto. Después de completar la reparación, la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego el revestimiento parcheado se cortó con una cuchilla con un patrón en "X". El revestimiento parcheado no se podía separar de la probeta de acero en la que se cortó el revestimiento. Este ejemplo muestra que un revestimiento dañado de IPN sobre acero fue reparado con una composición de IPN en barrita.

Además, se pueden utilizar los procedimientos de los Ejemplos 8-10 para reparar tuberías convencionales, revestidas con, por ejemplo, termoestables y/o termoplásticos, para reparar los daños de acuerdo con los ejemplos anteriores utilizando revestimientos de IPN.

Ejemplo 11. Revestimiento de total-IPN en una Tubería Metálica

Unas tuberías de acero (7,6 cm de diámetro y 6,3 mm de grosor) se revistieron utilizando una mezcla de materiales termoplásticos y termoestables que se podían reticular (descrito más adelante). Los materiales fueron mezclados y granulados utilizando una extrusora de husillo giratorio Berstorff ZE25 Ultraglide (Berstorff GmbH, Hannover, Alemania) a 150 rpm, con una granuladora de cuchilla giratoria y bandeja de agua de refrigeración. El perfil de temperatura en la extrusora fue de 175-205-205-205-205-205-220-220-220 grados C. La presión media fue de 3,1 HMPa. Los gránulos fueron utilizados por la extrusora de tornillo individual de una estación de envoltura de tuberías y se entregaron a una tubería giratoria como una película de 0,5 mm de espesor. El espesor final del revestimiento de envoltura de película fue de 1,5 mm. Antes de envolver la tubería se granalló y limpió con un disolvente de metil etil cetona. La tubería fue precalentada a 215°C antes de ser colocada en el mandril giratorio de la extrusora.

La composición de la mezcla de resina fue la siguiente: resinas compuestas por el 85 por ciento en peso (basado en el peso de la mezcla total) e incluía un 60% en peso de copolímeros de etileno y propileno / (PROFAX 7823, Basell EE.UU. Inc., Elkton, MD), el 30% en peso de un terpolímero de dieno/propileno/etileno (NORDEL 34820, Dupont-Dow Elastomers, Wilmington, DE), y el 5 por ciento en peso de un polipropileno funcionalizado de anhídrido maleico y un monómero de epoxi aromático (EPOLENE G3003, Eastman Chemical Co., Kingsport, TN). Una mezcla de relleno (15 por ciento en peso de la composición total) comprendía el 90 por ciento en peso de wollastonita, el 5 por ciento en peso de TiO_2 y el 5 por ciento en peso de adyuvantes. Los adyuvantes incluyeron 2 por ciento en peso de peróxido de dicumil (TRIGONOX 145-45B, Akzo Nobel, Chicago, IL), 1,5 por ciento en peso de antioxidantes fenólicos (IRGONOX, Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY), y 1,5 por ciento en peso de bloqueador de rayos UV (TINUVIN 791, Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY). Se realizó un ensayo de desprendimiento catódico para el epoxi adherido por fusión, de acuerdo con la Canadian Standards Association (CSA Z245.21-98). Las condiciones del ensayo fueron: 28 días, 1,5 por

ciento en peso de solución de NaCl, a 65°C y 80°C. El radio de desprendimiento descrito fue de 5,3 mm para 65°C y 6,5 mm para 80°C. Además, una tubería de acero con revestimiento previo con epoxi adherido por fusión se calentó a 380°C y se envolvió de la misma forma para obtener un espesor total de 1,2 mm (47 milésimas de pulgada) con 0,16 mm (6-7 milésimas de pulgada) de epoxi adherido por fusión. Los radios de desprendimiento catódico fueron de 2,7 mm a 65°C y 4,0 mm a 80°C.

Los datos anteriores muestran buenos resultados de desprendimiento catódico para una tubería envuelta de total-IPN de epoxi/olefina (no según la invención). Los resultados de desprendimiento catódico también se pueden mejorar cuando estaba presente una capa intermedia de epoxi adherido por fusión (de acuerdo con la invención).

Para los expertos en la técnica serán evidentes diversas modificaciones y cambios de esta invención, sin apartarse del alcance y la intención de esta invención, y se debe entender que esta invención no se ha de limitar excesivamente a las realizaciones ilustrativas indicadas en esta memoria.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo revestido que comprende un substrato metálico que incluye una composición de revestimiento por capas en por lo menos una superficie del mismo, dicha composición de revestimiento comprende una capa de una resina epoxi adherida por fusión parcial o totalmente curada sobre una o más de dichas superficies de dicho sustrato, dicha composición de revestimiento comprende además una capa de revestimiento exterior que comprende una combinación de resinas epoxi y de poliolefina, dicho artículo se selecciona del grupo que consiste en una tubería, envase, conducto, barra, artículo en forma de perfil y tubo, dicha tubería revestida opcionalmente comprende una capa polimérica de revestimiento final protector sobre dicha composición de revestimiento por capas.

2. El artículo revestido según la reivindicación 1, en el que la capa de revestimiento exterior de dicha composición de revestimiento comprende:

a) del 0,1 al 50 por ciento en peso de una resina epoxi curable, el porcentaje en peso se basa en la composición total de la resina; y

b) del 50 al 99,9 por ciento en peso de por lo menos una resina de poliolefina de hidrocarburos y, opcionalmente, una resina de poliolefina funcionalizada, el porcentaje en peso se basa en la composición total de la resina,

en el que la poliolefina de hidrocarburos está presente en el intervalo del 1 al 99,9 por ciento en peso de la composición total de la resina y dicha poliolefina funcionalizada está presente en el intervalo del 0 al 98,9 por ciento en peso de la composición total de la resina.

3. El artículo revestido según una o las dos reivindicaciones 1 y 2, en el que dicha capa de revestimiento exterior está totalmente curada en una red polimérica semi- o total-interpenetrada (IPN) de resina epoxi/poliolefina.

4. El artículo revestido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el sustrato es una tubería de acero.

5. El artículo revestido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además dicha capa protectora de revestimiento final que comprende una resina termoplástica o termoestable.

6. El artículo revestido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el artículo está sin adhesivo añadido.

7. Un método para producir un artículo revestido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende las etapas de:

a) proporcionar un substrato metálico,

b) proporcionar una capa de resina epoxi adherida por fusión parcial o totalmente curada en por lo menos una superficie de dicho sustrato metálico,

c) revestir dicha capa de epoxi con una capa de una mezcla fundida que comprende una resina epoxi curable reticulable, dicha resina epoxi sin producto de curación añadido, y un polímero de poliolefina plenamente prepolimerizado, no reticulado, reticulable o reticulado,

d) en cualquier momento posterior iniciar la reticulación de dichos polímeros en dicha mezcla fundida o producir una semi- o total-IPN sobre dicha superficie de dicha capa de epoxi adherido por fusión, y

e) opcionalmente, revestir dicha semi- o total-IPN con una capa de revestimiento final que comprende una resina termoplástica.

8. Un equipo para la soldadura circunferencial de dos secciones de tubería metálica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, dichas secciones de tubería metálica son adecuadas para la alineación de extremo con extremo y para la vinculación juntas para proporcionar un cierre, comprendiendo dicho equipo:

a) uno o más de entre una barrita de reparación, un parche tipo lámina, un polvo, un material fundido y una sustancia extruida que comprende una semi- o total-IPN de poliolefina/epoxi para proporcionar un cerramiento de soldadura circunferencial, y

b) por lo menos uno de entre una fuente de calor y medios de prensado para afianzar dicha soldadura circunferencial de la semi- o total-IPN a dicha tubería revestida de polímero y proporcionar una unión segura y protegida.

9. Un equipo para parchear una tubería revestida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, dicha tubería revestida comprende una discontinuidad en uno o más de dichos revestimientos en dicha tubería, dicho equipo comprende:

a) uno o más de entre una barrita de reparación, un parche similar a una lámina, un polvo, un material fundido y un material extruido que comprende una semi- o total-IPN de una poliolefina/epoxi para proporcionar dicho parche para llenar dicha discontinuidad y una zona adicional que rodea a dicha discontinuidad en cualquiera de dichos revestimientos, y

b) por lo menos uno de entre una fuente de calor y medios de prensado para afianzar dicho parche de semi- o total-IPN a dicha tubería revestida de polímero.

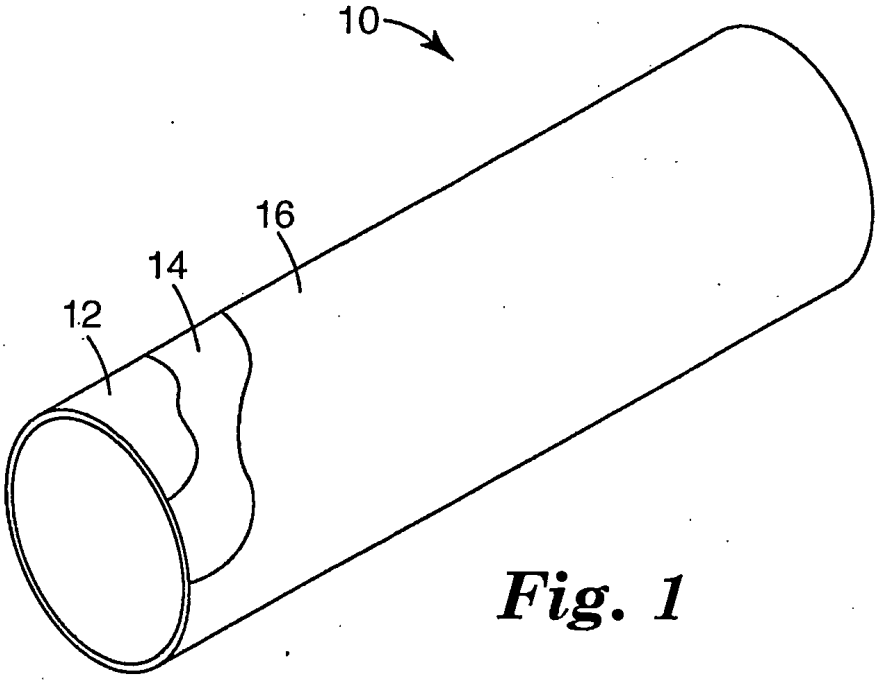

Fig. 1

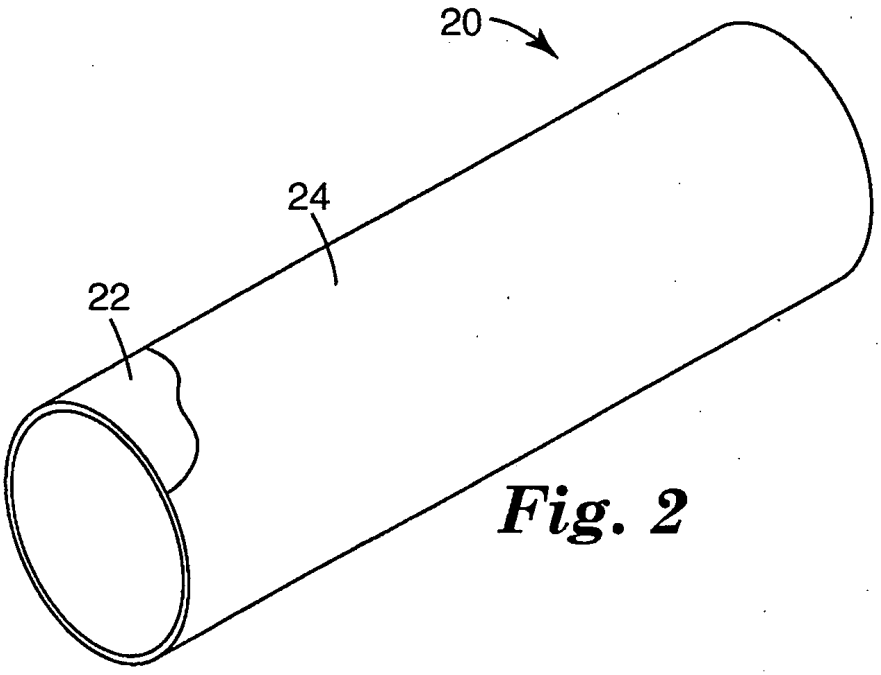

Fig. 2

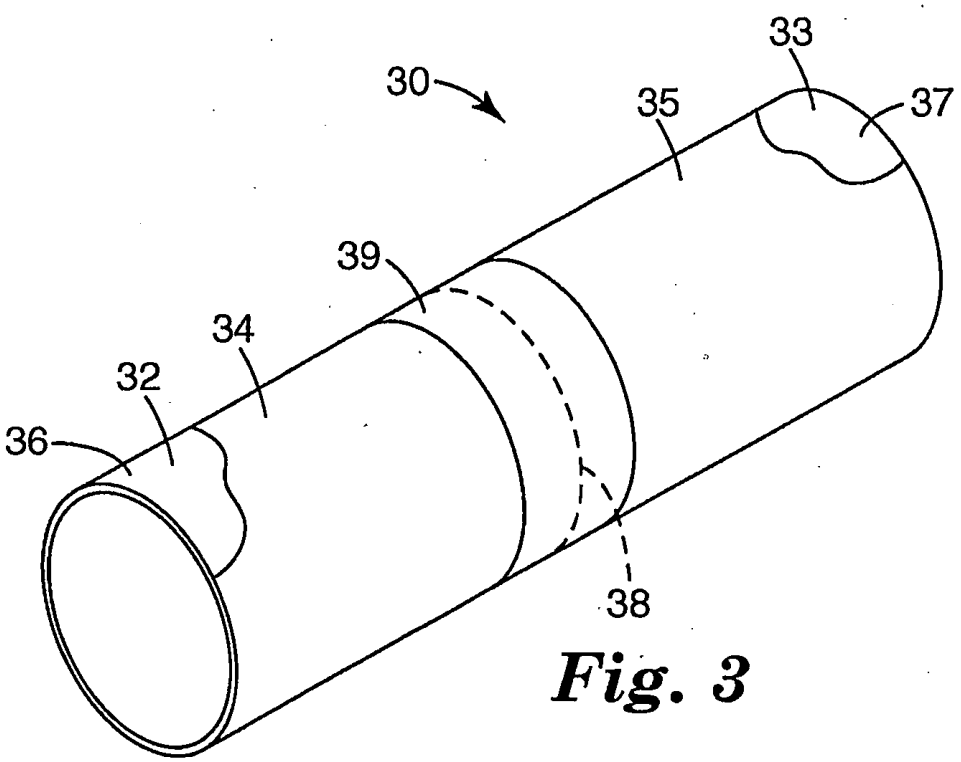

Fig. 3

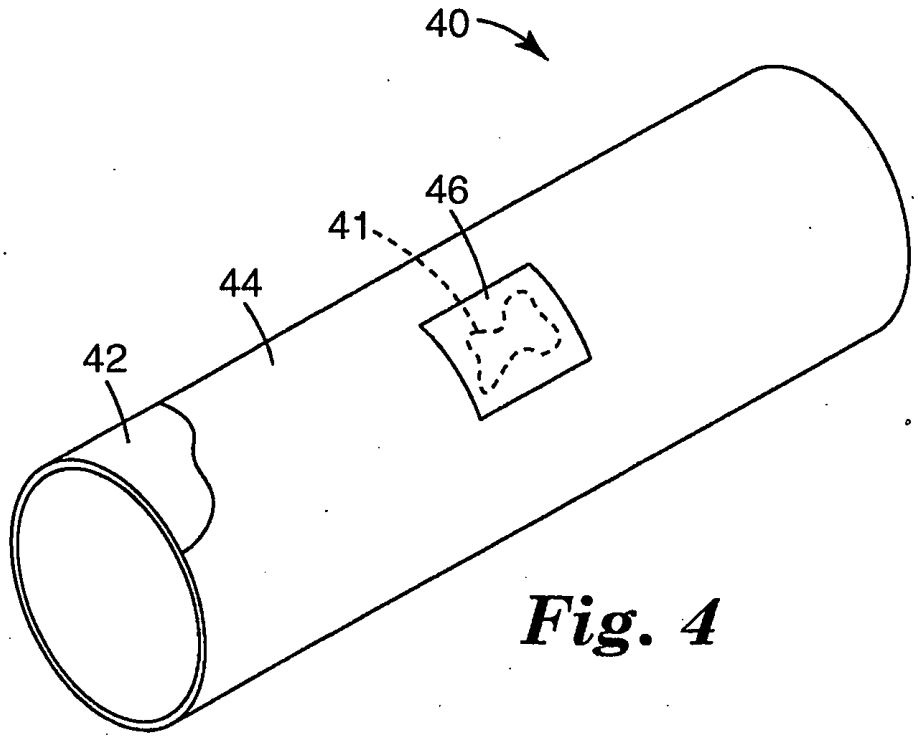

Fig. 4

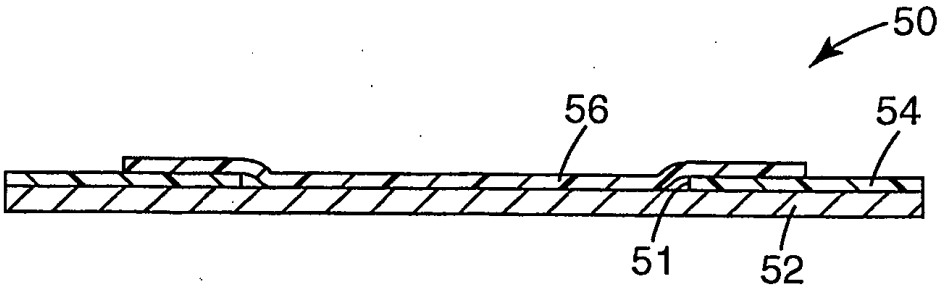

Fig. 5

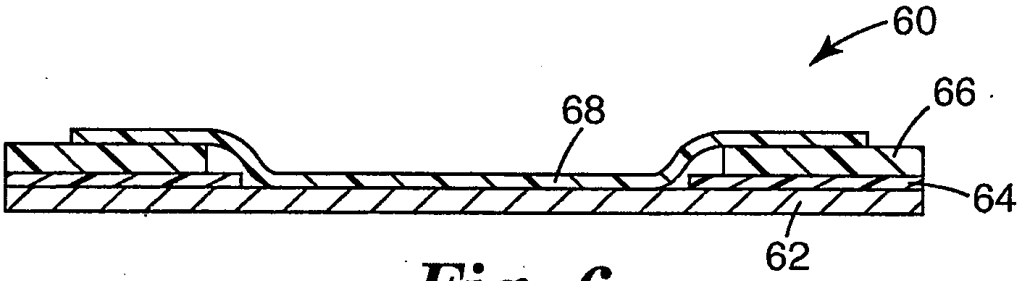

Fig. 6