(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 733 486**

(51) Int. CI.:

C09D 4/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2008 PCT/EP2008/058047**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2009 WO09013089**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2008 E 08761349 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2171004**

(54) Título: **Sistema de resina para revestimiento intumescente con adherencia metálica mejorada**

(30) Prioridad:

20.07.2007 DE 102007034458

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.11.2019

(73) Titular/es:

RÖHM GMBH (100.0%)
Dolivostrasse 17
64293 Darmstadt , DE

(72) Inventor/es:

SCHMITT, GÜNTER;
NEUGEBAUER, PETER;
SCHOLL, SYBILLE;
HEEB, HEIKE;
REINHARD, PETER y
KÜHL, GILBERT

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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

Sistema de resina para revestimiento intumescente con adherencia metálica mejorada

La invención según las reivindicaciones 1 a 12 se refiere a un sistema de resina para un revestimiento intumescente con adherencia metálica mejorada.

Los revestimientos intumescentes se utilizan para la protección de acero, o bien vigas de acero, ante daños provocados por incendio en sistemas convencionales utilizados en construcción, se dotan de diversos aditivos intumescentes que reaccionan entre sí bajo acción de calor y forman una espuma aislante, que presenta una baja conducción térmica. Esta espuma reduce el calentamiento de acero, y por consiguiente prolonga el tiempo antes de que el acero pierda su función de apoyo. Adicionalmente se gana en tiempo de evacuación. Los sistemas de revestimiento conocidos se basan en resinas termoplásticas de peso molecular elevado a base de acrilatos, metacrilatos y/o vinilos, y requieren una gran proporción de disolvente o agua para la aplicación sobre la correspondiente superficie metálica. Esto conduce a tiempos de secado parcialmente muy largos, en especial cuando se aplican capas muy gruesas. Por motivos de protección medioambiental se emplean en medida creciente revestimientos a base de agua que requieren, no obstante, tiempos de secado más largos, en especial en regiones con humedad del aire elevada.

El revestimiento intumescente se aplica habitualmente in situ durante la fase de construcción. No obstante, son preferentes aplicaciones en el comercio, ya que éstas se pueden efectuar bajo condiciones controladas. No obstante, en el caso de un secado lento resulta un tiempo de proceso impracticable, ya que los componentes no se pueden mover hasta secado completo.

Los revestimientos intumescente de base epoxi se emplean preferentemente en la industria marítima. Éstos se distinguen por una buena resistencia al envejecimiento y tiempos de secado relativamente cortos. Los sistemas de poliuretano se analizaron intensivamente. Éstos se distinguen igualmente por un tiempo de secado relativamente corto y una buena resistencia al agua. Sin embargo, en este caso los ensayos de incendio son negativos, ya que el revestimiento no presenta una buena adherencia al acero [Development of alternative technologies for off-site applied intumescent, Longdon, P. J., European Commission, [Report] EUR (2005), EUR 21216, 1-141].

Existía la tarea de poner a disposición una resina mejorada para un revestimiento intumescente.

Además existía la tarea de poner a disposición un procedimiento para la producción de resina.

La tarea se solucionó mediante un sistema de resina para un revestimiento intumescente según las reivindicaciones 1 a 8, que comprende (a) al menos un componente monomérico con insaturación etilénica; y (b) al menos un componente polimérico con beta-CEA o ácidos carboxílicos polifuncionalizados polimerizables, seleccionados a partir del grupo ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico; y (c) iniciadores AZO o peróxidos orgánicos.

Sorprendentemente se descubrió que el nuevo sistema de resina, como agente aglutinante para revestimientos intumescentes, presenta excelentes propiedades de adherencia a superficies metálicas, en especial a acero.

El sistema de resina es empleable también como revestimiento de madera.

Los revestimientos según la invención se pueden emplear tanto in situ, como también en el comercio.

Se descubrió que los revestimientos intumescentes que contienen las nuevas resinas se secan/endurecen muy rápidamente. Se obtienen tiempos de secado de aproximadamente 1 hora. Mediante la adición de más endurecedores se puede reducir adicionalmente el tiempo de endurecimiento. Por consiguiente, la aplicación en el comercio preferente se puede efectuar en tiempos de proceso aceptables.

Además se descubrió que las resinas de secado rápido y convenientemente adhesivas son apropiadas para revestimientos intumescentes, también para películas de revestimiento gruesas, a modo de ejemplo 1-5 mm.

Como reticulantes se emplean en especial metacrilatos polifuncionales, como metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,12-dodecanodiol, dimetacrilato de glicerol, trimetacrilato de trimetilolpropano.

Son conocidos sistemas de resina para el revestimiento de superficies metálicas. Se describen revestimientos intumescentes en especial en el documento WO 2005/000975. Se describen otras composiciones para el revestimiento en los documentos JP 02 151669 y WO2005/087875.

El revestimiento contiene preferentemente una resina polimérica termoplástica combinada con monómeros u oligómeros de bajo peso molecular con dobles enlaces con insaturación etilénica, a modo de ejemplo como grupos carboxilato con insaturación alfa-beta etilénica, como por ejemplo grupos metacrilato o acrilato.

En este caso, la notación (met)acrilato significa tanto metacrilato, como por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, etc, como también acrilato, como por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, etc, así como mezclas de ambos.

Un polímero termoplástico es preferentemente una resina de (met)acrilato como homopolímero, copolímero y/o terpolímero. De modo especialmente preferente, un componente polimérico es un polímero de (met)acrilato. Éste se puede sintetizar a través de la polimerización de uno o varios monómeros de metacrilato o acrilato, preferentemente a partir del grupo de (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y/o (met)acrilato de 2-etilhexilo. Los correactivos pueden ser estireno o viniltoluenos. Un polímero termoplástico especialmente preferente es un copolímero de metacrilato de butilo y metacrilato de metilo.

Un componente monomérico con insaturación etilénica contiene al menos una funcionalidad metacrilato o acrilato.

Un componente monomérico con insaturación etilénica se selecciona preferentemente a partir del grupo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y/o (met)acrilato de 2-etilhexilo.

Otra clase de resinas poliméricas termoplásticas comprende homopolímeros, copolímeros o terpolímeros de monómeros vinílicos, como por ejemplo estireno, viniltolueno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno y/o éster vinílico. Los correactivos pueden ser dienos, como por ejemplo butadieno.

Las resinas termoplásticas forman 10-60 % en peso del componente resínico de la mezcla de revestimientos.

Un componente polimérico puede contener (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y/o (met)acrilato de 2-etilhexilo.

Un componente polimérico puede contener también un producto de reacción de uno o varios dienos con al menos un estireno, viniltolueno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno y/o éster vinílico.

Al menos uno de los componentes monoméricos líquidos contiene funcionalidades metacrilato, de modo especialmente preferente metacrilato. En caso dado, también puede estar contenida una función acrilato, preferentemente éster de ácido acrílico.

Además, el componente monomérico es monofuncional, para que el producto de reacción con un peróxido orgánico sea termoplástico y se funda, y fluya hasta la temperatura de reacción de los aditivos intumescentes.

A modo de ejemplo se emplean (met)acrilatos seleccionados a partir del grupo de (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo y sus mezclas. Son especialmente preferentes metacrilato de metilo y acrilato de 2-etilhexilo.

El componente monomérico líquido forma 30-60 % en peso del componente resínico de la mezcla de revestimiento.

El componente de resina forma 10-60 % en peso, de modo especialmente preferente 25-50 % en peso de la mezcla de revestimiento.

Se emplean iniciadores para endurecer el revestimiento líquido. Se emplean iniciadores AZO o peróxidos orgánicos. Como iniciadores se emplean preferentemente peróxidos de dialquilo, cetoperóxidos, peroxiésteres, peróxidos de diacilo, hidroperóxidos y/o peroxicetales. El iniciador se emplea en cantidades de 0,5 a 5 %, de modo especialmente preferente 1-4 %, para la composición de resina total.

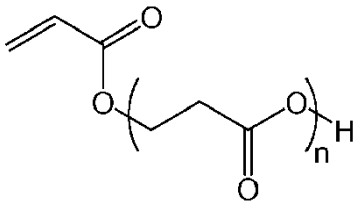
En el caso de empleo de peróxido de dibenzoilo como iniciador se añade preferentemente una amina terciaria para acelerar el endurecimiento. Son aminas terciarias preferentes N,N-dimetilanilina y N,N-dialquil-p-toluidinas.

La proporción de aminas terciarias en la mezcla de resina total se sitúa en 0,1-4 %, preferentemente en 0,25-3 %.

Son azoiniciadores preferentes dihidrocloruro de 2,2-azobis(amidinopropano), 2,2-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2-azobis(2-metilpropanonitrilo), 2,2-azobis(2,4-dimetilpentanitrilo) y sus mezclas.

Se consigue una mejora esencial de las propiedades de adherencia del revestimiento intumescente sobre superficies metálicas mediante la adición de β-CEA o de ácidos carboxílicos polifuncionalizados seleccionados a partir del grupo de ácidos itacónicos, ácidos fumáricos, ácidos maleicos.

Beta-CEA es el producto de Michael de ácido acrílico, y es siempre una mezcla de:



Acrilato de beta-carboxietilo

con n = 1-20

Los ácidos carboxílicos polifuncionalizados polimerizables son integrante del componente polimérico de la resina. Estos ácidos carboxílicos polifuncionalizados polimerizables provocan adicionalmente una buena acción dispersante sobre los componentes intumescentes empleados.

La tarea se solucionó también mediante un procedimiento según las reivindicaciones 9 a 11 para el endurecimiento de revestimientos intumescentes que contienen sistemas de resina según la reivindicación 1, y mediante el empleo según el revestimiento intumescente conforme a la reivindicación 1, para el revestimiento de superficies metálicas y superficies de madera.

El revestimiento intumescente contiene sustancias especiales, que reaccionan entre sí bajo acción térmica y forman una espuma para el aislamiento. Éste está constituido preferentemente por 3 componentes, una fuente de ácido, una fuente de carbono y una fuente de gas.

El componente de resina comienza a fundirse bajo acción térmica. A temperaturas más altas, la fuente de ácido se activa y puede reaccionar con los demás componentes del revestimiento. Como fuente de ácido se emplean, a modo de ejemplo, polifosfatos amónicos o ácidos polifosfóricos, que reaccionan, a modo de ejemplo, con pentaeritritol (fuente de carbono) para dar polifosfato. La degradación de este éster conduce a compuestos de carbono, que forman la espuma deseada junto con agentes espumantes, como melamina.

El revestimiento intumescente contiene idealmente al menos una fuente de ácido, como por ejemplo polifosfato amónico, fosfato de melamina, sulfato de magnesio o ácido bórico.

La mezcla de revestimiento intumescente contiene una fuente de carbono, como por ejemplo pentaeritritol y dipentaeritritol, y sus mezclas. Son igualmente apropiados almidón y grafito expandible.

La mezcla de revestimiento intumescente contiene una fuente de gas, como por ejemplo melamina, fosfato de melamina, borato de metlamina, melamina-formaldehído, cianurato de melamina, isocianurato de tris-(hidroxietilo), polifosfato amónico o parafina clorada. Adicionalmente pueden estar contenidos agentes de nucleación. Éstos pueden ser, a modo de ejemplo, dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de aluminio, silicio, silicatos, óxidos de metales pesados, como óxido de cerio, óxido de lantano y óxido de circonio, mica o arcilla.

En la mezcla de revestimiento intumescente pueden estar contenidos otros aditivos (por ejemplo borato de cinc, bolas de vidrio, materiales fibrosos, etc).

La proporción de componentes intumescentes en la mezcla de revestimiento se sitúa en 40-85 %, preferentemente en 50-75 %.

Se pueden añadir aditivos tixótropos para la mejora de la reología, para posibilitar revestimientos en un paso de aplicación. Éstos se añaden en cantidades de 0-2 %, preferentemente 0,05-1 %, referido a la cantidad total de revestimiento.

Asimismo se pueden añadir aditivos humectantes o dispersantes.

Antes de la aplicación del revestimiento sobre la superficie metálica se añade el peróxido orgánico. De este modo se inicia la reacción radicalaria, en la que se endurece el revestimiento líquido. El tiempo de endurecimiento asciende habitualmente a 30 minutos. Esto puede variar mediante la cantidad de iniciador y acelerador.

El revestimiento se puede aplicar por medio de técnica de pulverización, pincel, rodillo, espátula o procedimientos de inmersión. Alternativamente, también se puede emplear un sistema de pulverización multicomponente.

La superficie metálica se purifica habitualmente antes de la aplicación del revestimiento para eliminar residuos de elaboración, entre otros. Parcialmente se aplican también imprimadores.

Del mismo modo se puede aplicar un barniz cubriente, a modo de ejemplo para superficies metálicas expuestas. Sin embargo, el grosor se debe situar solo entre 15 y 250 µm, para no inhibir la reacción de intumescencia.

Mediante las excelentes propiedades de adherencia, el sistema de resina según la invención para revestimientos intumescentes se puede aplicar también sobre otras superficies que requieran un revestimiento intumescente. A modo de ejemplo, también se pueden revestir superficies de madera.

Ejemplos

Ejemplo 1

El sistema de resina según la invención se elabora con un sistema de spray Graco Extreme Mix Plural Component. Este sistema de spray sin aire emplea 2 bombas, que pulverizan la mezcla a través de una tobera con aproximadamente 19,3 MPa con una presión de entrada de 0,35 MPa. El tamaño de tobera asciende aproximadamente a 525-675 µm en diámetro.

Por cada proceso de revestimiento se aplican habitualmente 300 µm a 2000 µm. En estos ensayos se aplicaron 6 procesos de revestimiento, en cada caso con aproximadamente 1000 µm de grosor, sobre el sustrato. Se revistió acero de construcción Swedish standard Sa 2 ½.

Adherencia al acero

Con un aparato de medición PAT (precision adhesion testequipment, hydraulic adhesion tester) se determinó la adherencia del revestimiento al acero de construcción.

Se midió una adhesión de un promedio de 6,9 MPa.

Este valor cumple los requisitos de un revestimiento de acero de construcción empleable industrialmente.

Ejemplo comparativo

Se elabora un sistema de resina convencional con un sistema de spray Graco Extreme Mix Plural Component. Este sistema de spray sin aire emplea 2 bombas, que pulverizan la mezcla a través de una tobera con aproximadamente 19,3 MPa con una presión de entrada de 0,35 MPa. El tamaño de tobera asciende aproximadamente a 525-675 µm en diámetro.

Por cada proceso de revestimiento se aplican habitualmente 300 µm a 2000 µm. En estos ensayos se aplicaron 6 procesos de revestimiento, en cada caso con aproximadamente 1000 µm de grosor, sobre el sustrato. Se revistió acero de construcción Swedish standard Sa 2 ½.

Adherencia al acero

Con un aparato de medición PAT (precision adhesion testequipment, hydraulic adhesion tester) se determinó la adherencia del revestimiento al acero de construcción.

Se midió una adhesión de un promedio de 1,38 MPa.

Este valor no cumple los requisitos de un revestimiento de acero de construcción empleable industrialmente.

REIVINDICACIONES

1.- Sistema de resina para un revestimiento intumescente, que comprende

(a) al menos un componente monomérico con insaturación etilénica; y

(b) al menos un componente polimérico con beta-CEA o ácidos carboxílicos polifuncionalizados polimerizables, seleccionados a partir del grupo ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico; y

(c) iniciadores AZO o peróxidos orgánicos.

2.- Sistema de resina para un revestimiento intumescente según la reivindicación 1, seleccionándose un componente polimérico a partir del grupo de resinas termoplásticas.

3.- Sistema de resina para un revestimiento intumescente según la reivindicación 2, seleccionandose un componente polimérico a partir del grupo de homopolímeros, copolímeros y/o terpolímeros de una resina (met)acrílica.

4.- Sistema de resina para un revestimiento intumescente según la reivindicación 1, conteniendo un componente polimérico un copolímero de (met)acrilato.

5.- Sistema de resina para un revestimiento intumescente según la reivindicación 1, conteniendo un componente polimérico un (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y/o (met)acrilato de 2-etilhexilo.

6.- Sistema de resina para un revestimiento intumescente según la reivindicación 1, conteniendo un componente polimérico un producto de reacción a partir de uno o varios dienos con al menos un estireno, viniltolueno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno y/o éster vinílico.

7.- Sistema de resina para un revestimiento intumescente según la reivindicación 1, conteniendo un componente monomérico con insaturación etilénica una funcionalidad metacrilato o acrilato.

8.- Sistema de resina para un revestimiento intumescente según la reivindicación 7, conteniendo un componente monomérico con insaturación etilénica (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y/o (met)acrilato de 2-etilhexilo.

9.- Procedimiento para el endurecimiento de un revestimiento intumescente que contiene un sistema de resina según la reivindicación 1, polimerizándose al menos un componente monomérico con insaturación etilénica y al menos un componente polimérico con beta-CEA o ácidos carboxílicos poliinsaturados polimerizables, seleccionados a partir del grupo ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, y los habituales iniciadores AZO o peróxidos orgánicos como adyuvantes y aditivos de intumescencia por medio de polimerización radicalaria libre.

10.- Procedimiento para el endurecimiento de un revestimiento intumescente según la reivindicación 9, empleándose peróxidos orgánicos como adyuvantes y aditivos.

11.- Procedimiento para el endurecimiento de un revestimiento intumescente según la reivindicación 10, empleándose como iniciadores peróxidos de dialquilo, cetoperóxidos, peroxiésteres, diacilperóxidos, hidroperóxidos y/o peroxicetales.

12.- Empleo del revestimiento intumescente según la reivindicación 1 para el revestimiento de superficies metálicas y superficies de madera.