



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 293 093**

51 Int. Cl.:
C08G 59/14 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03808161 .8**
86 Fecha de presentación : **01.10.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1546231**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **29.06.2005**

54 Título: **Composición de recubrimiento a base de una resina epoxi y aminosilano modificada de dos componentes suspendida en un disolvente.**

30 Prioridad: **04.10.2002 US 416053 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2008

73 Titular/es:
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US

72 Inventor/es: **Rodrigues, Cesar, A.S.;**
Ferrari, Luis, Henrique, De Almeida;
Stamegna, Andrew, P. y
Gordin, Valentina

74 Agente: **Torner Lasalle, Nuria**

ES 2 293 093 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de recubrimiento a base de una resina epoxi y aminosilano modificada de dos componentes suspendida en un disolvente.

5

Antecedentes de la invención**1. Ámbito de la invención**

Esta invención está dirigida a una composición de recubrimiento, y en particular a una composición de recubrimiento que tiene excelente resistencia a la corrosión y buena adherencia a los sustratos de aluminio o de aleación de aluminio.

2. Descripción de la técnica anterior

15

Están descritas en la Patente US 4.520.144 concedida a nombre de Noren *et al.* el 28 de mayo de 1985 resinas epoxi modificadas que son reticuladas con aminosilanos y son usadas para formar sobre sustratos de aluminio recubrimientos de imprimación que presentan una mejorada flexibilidad y resistencia al fluido hidráulico Skydrol®. La mejorada flexibilidad del recubrimiento de imprimación es proporcionada por el prepolímero de polisiloxano con contenido de isocianato al que se hace reaccionar posteriormente con una resina epoxi de bajo peso molecular. Este paso de reacción posterior es un paso que consume una relativamente gran cantidad de tiempo y no proporciona el rápido curado a temperatura ambiente que se requiere actualmente en una típica y moderna operación en el mercado de las flotas de coches, camiones o autobuses o en las aplicaciones de los marquistas.

Hay necesidad de una composición de curado rápido que tenga una excelente adherencia a los sustratos de aluminio o de aleación de aluminio no tratados, proporcione un acabado flexible y tenga las propiedades que están en condiciones de satisfacer las actuales necesidades de la industria del transporte tanto en el mercado de las aplicaciones de los marquistas como en el mercado de las operaciones de reacabado que son efectuadas con posterioridad. La nueva composición de esta invención satisface estas necesidades.

30

Breve exposición de la invención

Composición de recubrimiento que comprende un aglutinante peliculígeno de

a. una resina poliepoxi modificada que comprende el producto de reacción de una resina poliepoxídica, ácidos grasos dímeros y un poliisocianato orgánico, teniendo la resina poliepoxídica modificada un peso molecular medio en peso de 1.000 a 50.000; y

b. al menos un agente reticulante de silano aminofuncional;

40

conteniendo la composición de recubrimiento preferiblemente pigmentos, teniendo la composición de recubrimiento una excelente resistencia a la corrosión, y siendo la composición de recubrimiento particularmente útil como imprimación para sustratos de aluminio y de aleación de aluminio.

Descripción detallada de la invención

La nueva composición de recubrimiento de esta invención preferiblemente es una composición que está suspendida en un disolvente y contiene un aglutinante peliculígeno de una resina poliepoxi modificada que es el producto de reacción de una resina poliepoxídica, ácidos grasos dímeros y un poliisocianato orgánico y al menos un agente reticulante de silano aminofuncional. La resina poliepoxídica modificada tiene un peso molecular medio en peso de 1.000 a 50.000 según determinación efectuada por cromatografía de infiltración sobre gel usando poliestireno como patrón. Preferiblemente, la composición de recubrimiento contiene pigmentos.

Una típica carrocería de coche, camión o autobús tiene una serie de elementos tales como elementos de garantía, llantas de rueda y elementos decorativos que están hechos de aluminio y aleaciones de aluminio. Estos elementos, particularmente cuando quedan en el exterior, requieren un recubrimiento protector para impedir la pérdida de lustre, la corrosión y la picadura que son ocasionadas por el medio ambiente, y por ejemplo por la lluvia ácida, por los típicos procesos de lavado mecánico o bien en las típicas condiciones de uso, por ejemplo cuando el elemento es manipulado repetidamente. La nueva composición de recubrimiento de esta invención tiene una excelente adherencia a los sustratos de aluminio y de aleación de aluminio y proporciona una excelente protección contra la corrosión, y, cuando está pigmentada, puede ser usada como imprimación sobre estos sustratos de aluminio y sobre otros sustratos metálicos, tales como los de acero. La nueva composición puede ser curada a temperaturas ambientes en un relativamente corto periodo de tiempo, lo cual hace que la misma sea particularmente útil en las aplicaciones de los marquistas dentro del ámbito de la fabricación de vehículos y piezas y útil en el reacabado de vehículos y piezas.

65

La nueva composición contiene una resina poliepoxi modificada en calidad del componente peliculígeno primario que es reticulado con al menos un silano aminofuncional, y opcionalmente se usan adicionales aminocompuestos.

ES 2 293 093 T3

La resina poliepoxi modificada es el producto de reacción de una resina poliepoxídica, ácidos grasos dímeros y un poliisocianato orgánico, y la resina epoxi modificada resultante tiene grupos epoxi terminales reactivos.

Típicamente, la resina poliepoxi modificada es preparada haciendo que una resina epoxi tal como el éter diglicídico de fenol polihidroxfílico reaccione en presencia de un catalizador y disolvente con ácidos grasos dímeros, y a continuación se hace que la composición resultante reaccione con un poliisocianato orgánico. Típicamente, la relación molar de resina epoxi/ácido dímero está situada dentro de la gama de valores que va desde 1,3 hasta 2,0 o más si se usa resina epoxi de alto peso molecular que tenga por ejemplo un EEW (EEW = peso equivalente epoxi) de más de 400 g. El poliisocianato proporciona un incremento de la funcionalidad epoxi de la resina poliepoxi modificada resultante reaccionando con dos o más prepolímeros de resina epoxi/ácido dímero bifuncionales esencialmente lineales a través de los grupos OH. Estos grupos OH pueden ser el resultado de una apertura de un anillo epoxi y pueden también ser originarios de resinas epoxi de elevado peso molecular tales como la DER[®] 661 o la Epikote[®] 1001. La relación de grupos isocianato a grupos hidroxilo cuando se forma la resina poliepoxi modificada deberá ser mantenida a un nivel bajo, para que sea típicamente de entre 0,15 y 0,30, para mantener el contenido de uretano del polímero a un nivel bajo. Propiedades de la resina poliepoxi modificada tales como la solubilidad pueden verse negativamente afectadas por un alto contenido de uretano.

En la preparación de la resina poliepoxi modificada se hace que los susodichos constituyentes típicamente reaccionen por espacio de 0,5-5,0 horas a una temperatura de 60-175°C. La resina poliepoxi modificada resultante tiene típicamente un peso molecular medio en peso de 1.000 - 50.000, y preferiblemente de 2.000 - 20.000.

Los típicos catalizadores que pueden ser usados para formar la resina poliepoxi modificada incluyen dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dibromuro de dibutilestaño, trifenil-boro, titanato de tetraisopropilo, quelato de titanato de trietanolamina, dióxido de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, octoato de estaño, titanato de aluminio, quelatos de aluminio, quelato de circonio, halogenuros de fosfonio hidrocarbúricos tales como yoduro de etiltripenilfosfonio y otras sales de fosfonio de este tipo, y otros catalizadores o mezclas de los mismos que son conocidos para los expertos en la materia.

Las típicas resinas epoxi que son usadas son los éteres diglicídicos de un fenol polihidroxfílico. Éstos son habitualmente el producto de reacción de epiclorhidrina con el fenol polihidroxfílico tal como bisfenol A, bisfenol F, trihidroxidifenildimetilmetano, 4,4'-dihidroxibifenilo y compuestos similares. Son también útiles otros compuestos orgánicos polihídricos tales como el etilenglicol, el 2,3-butanodiol, el glicerol y compuestos similares. Las típicas resinas epoxi que son útiles, están disponibles comercialmente y pueden ser usadas son las llamadas Epon[®], Eponol[®] y Epikote[®], cada una de las cuales es vendida por la Shell Chemical Co., las llamadas D.E.R.[®], D.E.N.[®], D.E.H.[®], Tactix[®] y Quatex[®], cada una de las cuales es vendida por la Dow Chemical Co., la llamada Araldite[®], que es vendida por la CIBA-GEIGY Corp., las llamadas Epotuf[®] y Kelpoxy[®], cada una de las cuales es vendida por la Dainippon Ink and Chemicals, y la llamada Uno[®], que es vendida por la Union Carbide Co.

Son preferidos los éteres diglicídicos de bisfenol A que tienen un EEW (peso equivalente epoxi) de al menos 180, y en particular el producto llamado Epon[®] 828, que tiene un EEW de 185-192, y el producto llamado Epon[®] 1001, que tiene un EEW de 450-550. Más preferiblemente se usa una mezcla de Epon[®] 828 y Epon[®] 1001 en una proporción en peso de aproximadamente 1:2 a 2:1.

Otras resinas epoxi que pueden ser usadas son resinas novolac epoxi, resinas novolac fenólicas epoxi y resinas epoxi cicloalifáticas.

Los ácidos grasos dímeros que son usados para formar la resina poliepoxi modificada son dímeros de ácidos grasos superiores insaturados que son obtenidos a base de dimerizar ácidos grasos que tienen de 4 a 22 átomos de carbono y grupos carboxilo terminales. Estos ácidos grasos pueden sacarse de aceites vegetales naturales, como por ejemplo el aceite de cartamo, el aceite de soja, el aceite de linaza o el aceite de resina. Estos aceites típicamente contienen ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico y mezclas de estos ácidos. Otros ácidos dímeros que son útiles están descritos en la Patente US 5.942.329 de Nakayama *et al.*, col. 6, líneas 22-58, cuya descripción queda incorporada a la presente por referencia.

Típicamente, los ácidos dímeros son preparados polimerizando (dimerizando) ácidos grasos monoméricos bajo presión y retirando luego mediante destilación la mayor parte de los ácidos grasos monoméricos que no han reaccionado. El ácido dímero que es obtenido como producto final contiene de ordinario principalmente ácidos dímeros y algo de ácidos grasos monoméricos y algo de ácidos grasos trímeros y superiores. La relación de ácidos dímeros a ácidos superiores es variable y depende de las condiciones de elaboración y de los ácidos grasos monoméricos que se usen como material de alimentación. Los ácidos dímeros pueden ser elaborados adicionalmente por ejemplo por hidrogenación, la cual reduce el grado de insaturación y el color del ácido dímero, o por destilación para purificar el contenido de ácido dímero.

Son preferidos los ácidos dímeros de treinta y seis carbonos (C36) que son obtenidos mediante la dimerización de ácidos insaturados de C18 tales como el ácido oleico, el ácido linoleico y mezclas de los mismos, y p. ej. el ácido graso de aceite de resina. Tales ácidos dímeros tienen como componente principal un ácido dicarboxílico de C36, y típicamente tienen un índice de ácido que está situado dentro de la gama de valores de 180-215, un índice de

ES 2 293 093 T3

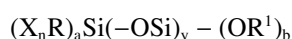
saponificación que está situado dentro de la gama de valores de 190-205 y un equivalente neutro de 265-310. Estos ácidos dímeros son suministrados comercialmente en forma de los productos llamados Empol® 1014, Empol® 1016 y Empol® 1018, de la Emery Industries, Inc., de Cincinnati, Ohio. Hay que tener presente que los ácidos dímeros que están disponibles comercialmente contienen todos ellos o en su mayoría cierta proporción de ácidos trímeros y posiblemente de ácidos superiores, por ejemplo en cantidades de un 5-10% en peso, pero en algunos casos en cantidades de hasta un 30%, y pueden también contener pequeñas proporciones de ácidos monocarboxílicos. En el sentido en el que se la utiliza en la presente, la expresión "ácido dímero" incluye tales cantidades de estos materiales.

Los poliisocianatos orgánicos que son típicamente útiles y pueden ser usados son poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos cicloalifáticos y poliisocianatos aromáticos.

Los ejemplos de adecuados poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos que pueden ser usados incluyen di-, tri- o tetra-isocianatos alifáticos o cicloalifáticos tales como diisocianato de 1,2-propileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de 2,3-butileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de omega-dipropiléter, diisocianato de 1,3-ciclopentano, diisocianato de 1,2-ciclohexano, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de isoforona, 4-metil-1,3-diisocianato-ciclohexano, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetildiciclohexilmetano 4,4'-diisocianato, poliisocianatos que tienen unidades estructurales de isocianurato, tales como el isocianurato de diisocianato de hexametileno y el isocianurato de diisocianato de isoforona, el aducto de 2 moléculas de un diisocianato, tal como diisocianato de hexametileno, uretidionas de diisocianato de hexametileno, uretidionas de diisocianato de isoforona y un diol tal como etilenglicol, el aducto de 3 moléculas de diisocianato de hexametileno y 1 molécula de agua, alofanatos, trímeros y biurets de diisocianato de hexametileno, alofanatos, trímeros y biurets de diisocianato de isoforona y el isocianurato de diisocianato de hexano. Un poliisocianato preferido es el diisocianato de isoforona. Pueden usarse aductos con funcionalidad de isocianato, tales como un aducto de un poliisocianato alifático y un poliol. Asimismo, cualesquiera de los poliisocianatos anteriormente mencionados pueden ser usados con un poliol para formar un aducto. Pueden usarse polioles tales como trimetilolalcanos, y particularmente trimetilolpropano o trimetiloletano.

Pueden usarse poliisocianatos aromáticos tales como diisocianato de tolueno, diisocianato de xileno y difenildiisocianato de metileno, pero los mismos no son en general adecuados para las resinas que se usan en recubrimientos o imprimaciones puesto que los poliisocianatos aromáticos tienden a reducir la solubilidad de la resina poliepoxi modificada.

La nueva composición contiene un agente de curado o agente reticulante de silano aminofuncional habitualmente en una cantidad de un 0,1 a un 20% en peso, sobre la base del peso del aglutinante, y preferiblemente se usa un 0,5-3,5% en peso de silano. Los silanos aminofuncionales que son típicamente útiles tienen la fórmula siguiente:



donde X es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de $-NH_2$ y $-NHR^2$, n es un entero de 1-5, R es un grupo hidrocarburo que contiene 1 - 22 átomos de carbono, R^1 es un grupo alquilo que contiene 1-8 átomos de carbono, a es al menos 1, y es de 0-20, b es al menos 2, y R^2 es un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono.

Los silanos aminofuncionales que son típicamente útiles son el aminometiltrietoxisilano, el gamma-aminopropiltrimetoxisilano, el gamma-aminopropiltriethoxisilano, el gamma-aminopropilmetildietoxisilano, el gamma-aminopropilmetildietoxisilano, el delta-aminobutiltrietoxisilano, el delta-aminobutildietoxisilano y el dietileno triamino propilaminotrimetoxisilano. Son preferidos el N-beta(aminoetil)gamma-aminopropiltrimetoxisilano, que es vendido comercialmente como Silquest® A 1120, y el dietileno triamino propilaminotrimetoxisilano, que es vendido comercialmente como Silquest® A 1130. Estos silanos son ambos vendidos por la OSi Specialties, Inc., de Danbury, Connecticut.

Pueden ser añadidos adicionales agentes de curado aminofuncionales tales como aminas primarias, secundarias y terciarias que son perfectamente conocidas en la técnica. Típicamente pueden añadirse aminas alifáticas que contengan un grupo amina primaria, tal como dietilenotriamina y trietilenotetramina. Pueden ser también usadas aminas terciarias tales como tris-(dimetilaminometil)-fenol.

Cualesquiera de los disolventes orgánicos conocidos pueden ser usados para formar la resina poliepoxi modificada y para formar la composición de recubrimiento. Los disolventes típicos incluyen hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno; cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutylcetona y diisobutylcetona; ésteres tales como acetato de etilo, acetato de n-butilo y acetato de isobutilo; y alcoholes tales como etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, butanol terciario y diacetona alcohol.

La nueva composición tiene típicamente un contenido de sólidos de un 30 a un 70% en peso y preferiblemente de un 40 a un 60% en peso. La nueva composición puede llegar a un 100% de sólidos usando una resina poliepoxi modificada de bajo peso molecular y opcionalmente diluyentes reactivos.

Una ventaja de la nueva composición de recubrimiento de esta invención es la de que la misma tiene un bajo VOC (VOC = contenido de compuestos orgánicos volátiles) y puede ser fácilmente formulada para que tenga un VOC de

ES 2 293 093 T3

menos de 334 g/l (2,8 libras por galón), y en particular puede ser formulada para que tenga VOC de menos de 240 g/l (2 libras por galón), que es un contenido de compuestos orgánicos volátiles que cumple con la actual legislación gubernamental relativa a la contaminación del aire.

5 Típicamente, la composición contiene pigmentos en una relación de pigmento a aglutinante de 1/100 a 300/100. Cuando la composición es usada como imprimación, se usan pigmentos de imprimación convencionales en una relación de pigmento a aglutinante de 50/100 a 250/100. Son típicos de tales pigmentos el dióxido de titanio, el fosfato de cinc, el óxido de hierro, el negro de carbón, la sílice amorfa, la sílice de gran superficie específica, el sulfato de bario, los pigmentos de cromato para impartir resistencia a la corrosión, tales como el cromato cálcico, el cromato de estroncio, el cromato de cinc, el cromato de magnesio y el cromato de bario; las escamas metálicas y los polvos metálicos tales como las escamas de aluminio y los polvos de aluminio; y pueden también usarse pigmentos de los que imparten efectos especiales, tales como las escamas de mica recubierta y los pigmentos de color de escamas de aluminio recubierto.

15 Si la nueva composición de recubierto debe ser usada como recubrimiento exterior que quedará expuesto a la intemperie, puede mejorarse la resistencia del recubrimiento a la intemperie mediante la adición de un estabilizador ultravioleta o de una combinación de estabilizadores ultravioleta en una cantidad de un 0,1% a un 10% en peso, sobre la base del peso del aglutinante. Tales estabilizadores incluyen absorbedores de la luz ultravioleta, protectores contra la luz ultravioleta, atenuadores de la luz ultravioleta y fotoestabilizadores de aminor impeditas especificadas. Puede añadirse también un antioxidante, en una cantidad de un 0,1% a un 5% en peso, sobre la base del peso del aglutinante.

20 Los típicos estabilizadores ultravioleta que son útiles incluyen benzofenonas, triazoles, triazinas, benzoatos, aminor impeditas y mezclas de los mismos. Ejemplos específicos de estabilizadores ultravioleta están descritos en la Patente U.S. 4.591.533, cuya descripción queda incorporada en su totalidad a la presente por referencia. Para lograr una buena durabilidad se prefiere una mezcla de Tinuvin® 928 y Tinuvin® 123 (fotoestabilizadores de aminor impeditas), que son ambos suministrados comercialmente por la Ciba Specialty Chemicals, de Tarrytown, Nueva York.

30 La nueva composición de recubrimiento puede también incluir otros aditivos de los que se utilizan en las formulaciones convencionales, tales como agentes mojanter, agentes igualadores y de control de la fluencia, como por ejemplo el Resiflow®S (polibutilacrilato), el BYK® 320 y 325 (poliacrilatos de alto peso molecular) y el BYK® 347 (siloxano modificado con poliéter) y agentes de control de la reología, tales como la sílice ahumada.

35 La composición de recubrimiento es típicamente una composición de dos componentes, y los dos componentes son mezclados entre sí poco antes de la aplicación. El primer componente contiene la resina poliepoxi modificada y pigmentos. Los pigmentos son dispersados en la resina epoxi modificada y en los disolventes opcionales utilizando técnicas de dispersión convencionales tales como la de molienda en molino de bolas, la de molienda en molino de arena, la de molienda en moledora y técnicas similares. El segundo componente contiene el agente reticulante de silano aminofuncional y opcionalmente adicionales disolventes y agentes de curado de aminor.

40 La composición de recubrimiento puede ser aplicada mediante técnicas convencionales tales como las de pulverización, pulverización electrostática, inmersión, aplicación con brocha y aplicación por fluencia. Típicamente, el recubrimiento aplicado produce un espesor de película en seco de 5-500 micras, y preferiblemente de 5 a 40 micras, y más preferiblemente, de 15 a 25 micras. El recubrimiento puede ser curado a temperaturas ambientes, y puede ser sometido a curado forzado a elevadas temperaturas de 50-150°C para así reducir el tiempo de curado.

45 Las particulares ventajas de la nueva composición de recubrimiento de esta invención son las de que la misma forma acabados que tienen un alto nivel de flexibilidad y buena adherencia a los sustratos metálicos y en particular a los sustratos de aluminio y aleaciones de aluminio sin tratar, constituye un buen relleno que corrige las imperfecciones superficiales, y proporciona una excelente protección contra la corrosión filiforme y una mejorada resistencia al ataque ácido, es decir que proporciona protección contra la corrosión superficial química que es ocasionada por la lluvia ácida. Asimismo, la composición de recubrimiento tiene una buena respuesta al curado a temperaturas ambientes y una excelente respuesta al curado en condiciones de curado a elevada temperatura.

55 **Procedimientos de ensayo utilizados en los ejemplos**

Brillo a 20° - método de ensayo ASTM D523 - una clasificación de al menos 80 es un mínimo aceptable.

60 DOI - nitidez de imagen - método de ensayo ASTM D5767 - una clasificación de al menos 80 es un mínimo aceptable.

Espesor de Película en Seco - método de ensayo ASTM D4138 - de 0,6 a 1,0 mils (mils = milésimas de pulgada) (de 15 a 25 micras) para imprimación, de 1,8 a 2,2 mils (de 45 a 55 micras) para capa final, de 2,4 a 3,2 mils (de 60 a 80 micras) para espesor de película total.

65 Determinación de la Adherencia Mediante Rayado Cruzado y Cinta Adhesiva - método de ensayo ASTM D3359 - método B, determina las condiciones de realización del ensayo de determinación de la adherencia inicial mediante rayado cruzado y cinta adhesiva (clasificación de 0-5, indicando el 0 que ha fallado por completo la adherencia del

ES 2 293 093 T3

recubrimiento, e indicando el 5 que no ha habido pérdida de adherencia). La mínima clasificación aceptable para la adherencia es la de 3.

5 Gravelómetro - método de ensayo ASTM SALJ400/D3170, se acondiciona un panel por espacio de 1 hora a -17,8°C antes de proceder al ensayo (clasificación de 1-10, significando el 1 que la pintura se ha desconchado por completo y significando la clasificación de 10 que no es perceptible que se haya desconchado parte alguna de la pintura; siendo los tamaños de los desconchones clasificados de la manera siguiente: A < 1 mm, B 1-3 mm, C 3-6 mm, D > 6 mm). El panel debe tener una clasificación de 5A/6B para ser aceptable.

10 Prueba de la Humedad - evaluación de la adherencia y la vesiculación con sometimiento a la humedad - método de ensayo ASTM D2247, D3359, D1654, D714. Las chapas recubiertas son expuestas a la humedad por espacio de 1000 horas y verificadas tras haber transcurrido cada periodo de 250 horas. Las clasificaciones que se usan para la adherencia están descritas en ASTM D3359 (Método B). Se usa el mismo método de clasificación y el mismo nivel de aceptación como para la susodicha adherencia inicial. Las clasificaciones para la vesiculación que se utilizan están descritas en ASTM D714 (clasificación y frecuencia de las vejigas). Tamaño de las vejigas - escala numérica de 10 a 0, representando el 10 la ausencia de vesiculación, representando el 8 la vejiga del tamaño más pequeño que puede ser vista fácilmente a simple vista, y representando el 6, el 4 y el 2 vejigas de tamaños progresivamente mayores. La frecuencia de vejigas se describe según los cuatro niveles siguientes: Muy Apretadas (D), Bastante Apretadas (MD), Presentes en Cantidad Mediana (M), y Pocas (F).

20 Prueba de la Neblina Salina - método de ensayo ASTM D3359, B117, D1654, D714. Las chapas recubiertas son rayadas en el centro de la chapa y expuestas por espacio de 1000 horas a una neblina salina y verificadas tras haber transcurrido cada periodo de 250 horas. Las clasificaciones que se usan están descritas en ASTM D1654 y clasifican el avance progresivo por corrosión de la pérdida de adherencia del recubrimiento desde el rayado (clasificación de 0-10, indicando el 10 la pérdida de adherencia junto al rayado, e indicando el 0 el fallo completo del recubrimiento). El desprendimiento por corrosión lenta y progresiva junto al rayado está definido como "unilateral", es decir, desde la línea de rayado original hasta el frente del desprendimiento por corrosión lenta y progresiva. La clasificación del fallo junto al rayado se mide en milímetros, siendo las clasificaciones de 10 (desprendimiento por corrosión lenta y progresiva de 0 mm), 9 (0-0,5 mm), 8 (0,5-1,00 mm), 7 (1,0-2,0 mm), 6 (2,0-3,0 mm), 5 (3,0-5,0 mm), 4 (5,0-7,0 mm), 3 (7,00-10,0 mm), 2 (10,0-13,0 mm), 1 (13,0-16,0 mm) y 0 (16,0 mm y más). La mínima clasificación aceptable es la de 5. Las clasificaciones para la vesiculación son en cuanto al tamaño y a la frecuencia las mismas como las que han sido expuestas en la prueba de la humedad anteriormente descrita.

35 Los ejemplos siguientes ilustran la invención. Todas las partes y todos los porcentajes son en peso, a no ser que se indique otra cosa. Los pesos moleculares son determinados por GPC (GPC = Cromatografía por Infiltración sobre Gel) usando poliestireno como patrón. El VOC de la composición de recubrimiento es determinado según el procedimiento de EPA Método 24.

Ejemplos

40 Ejemplo 1

45 Fue preparada una resina epoxi modificada a base cargar los constituyentes que se indican a continuación en el interior de un reactor de 12 litros equipado con un embudo de adición, doble tubo de destilación de Claisen, una fuente de caldeo, una entrada de nitrógeno y un termostato.

Descripción del Material

Partes en Peso

Parte 1

50 Epon® 1001 (resina epoxi de la Shell Chemical Company de éter diglicídilico de bisfenol A que tiene un EEW* de 450-550) 1972,10

55 Epon® 828 (resina epoxi de la Shell Chemical Company del éter diglicídilico de bisfenol A que tiene un EEW* de 185-192) 2504,20

60 Catalizador (yoduro de etiltrifenilfosfonio) 13,80

65 Ciclohexanona 1992,40

ES 2 293 093 T3

5	<u>Parte 2</u>	
	Empol® 1016 (ácido graso dimerizado de una mezcla de ácido	1490,90
	carboxílico de C18 de un 76-78% de ácido dímero, un 13-18%	
	de ácido trímero y un 0-6% de ácido monomérico)	
10	<u>Parte 3</u>	
	Metiletilcetona	569,50
15	<u>Parte 4</u>	
	Dilaurato de dibutylestaño	0,60
	Tolueno	61,40
20	<u>Parte 5</u>	
	Metilisobutilcetona	50,00
25	<u>Parte 6</u>	
	Diisocianato de isoforona	257,90
	Metilisobutilcetona	621,00
30	<u>Parte 7</u>	
	Metilisobutilcetona	50,00
35	<u>Parte 8</u>	
	Isopropanol	<u>16,20</u>
	Total	9600,00
40	*EEW - peso equivalente epoxi	

La Parte 1 fue introducida en el reactor y calentada hasta una temperatura de 119-121°C usando el termostato, y fue mantenida a esta temperatura hasta haber quedado completamente fundidos todos los sólidos. La Parte 2 fue introducida en el reactor y calentada lentamente hasta una temperatura de 149-151°C por espacio de 1 hora, y se comprobó su viscosidad y su número de ácido y siguieron efectuándose las comprobaciones cada 30 minutos hasta haber sido alcanzada una viscosidad constante y un número de ácido de menos de 1 con un 75% de sólidos en el reactor. Fue introducida en el reactor la Parte 3, y el reactor fue enfriado hasta una temperatura de 84-86°C. La Parte 4 fue premezclada e introducida en el reactor, que estaba siendo mantenido a la temperatura anteriormente indicada. La Parte 5 fue usada para enjuagar el reactor y efectuar un barrido del mismo. La Parte 6 fue premezclada y aportada al reactor a lo largo de un periodo de tiempo de 60 minutos a razón de 14,65 g/min. mientras el reactor era mantenido a una temperatura de 84-86°C, y la mezcla de reacción resultante fue mantenida a esta temperatura por espacio de 30 minutos y se verificó su viscosidad, y dicha mezcla de reacción siguió siendo mantenida a esta temperatura hasta que la viscosidad llegó a estar situada dentro de la gama de valores de Y-Z1 (Viscosidad Gardner Holdt). La Parte 7 fue usada para enjuagar el reactor y efectuar un barrido del mismo y el reactor fue enfriado hasta una temperatura de 79-81°C, y se procedió entonces a añadir la Parte 8.

La solución de polímero epoxi modificado resultante tiene un contenido en peso de sólidos de 65,34, una Viscosidad Gardner Holdt de Y+1/2, un Color de 4, una Turbidez de 4,34, un EEW de 898 y un Peso por Galón (libras/galón) de 8,62.

Se preparó una composición de recubrimiento de dos componentes a base de formar primeramente los Componentes A y B y de mezclar luego los componentes entre sí para formar la composición.

65

ES 2 293 093 T3

La composición de recubrimiento AB preparada como se ha indicado anteriormente fue aplicada por pulverización a una chapa 1 de acero laminado en frío sin pintar y a una chapa 2 de sustrato de aluminio sin pintar, y el recubrimiento fue curado a una temperatura ambiente. El espesor de película en seco resultante estaba situado dentro de la gama de valores de 0,6-1,0 mils (15-25 micras). Un recubrimiento de capa final monoetápico Imron® 5000 (uretano acrílico) (que tenía un VOC de 3,5 libras/galón) fue aplicado por pulverización a las chapas recubiertas 1 y 2 anteriormente descritas, y fue estufado por espacio de 30 min. a 180°F (83°C). El espesor de película en seco resultante era de 1,8-2,2 mils (45-55 micras). Se efectuaron ensayos con cada una de las chapas, y los resultados de los ensayos están indicados en la Tabla 1.

La Chapa de Control 3 (de acero laminado en frío) y la Chapa de Control 4 (de aluminio sin pintar) fueron preparadas aplicando por pulverización a cada una de las chapas una pintura de imprimación de aparejo de reacabado comercial (que se describe más adelante), y el recubrimiento resultante fue curado a una temperatura ambiente. El espesor de película en seco resultante estaba situado dentro de la gama de valores que va desde 0,6 hasta 1,0 mils (de 15 a 25 micras). Un recubrimiento de capa final monoetápico Imron® 5000 (uretano acrílico) (que tenía un VOC de 3,5 libras/galón) fue aplicado por pulverización a las susodichas Chapas de Control recubiertas 3 y 4 y fue estufado por espacio de 30 min. a 180°F (83°C). El espesor de película en seco resultante era de 1,8-2,2 mils (45-55 micras). Se efectuaron ensayos con cada una de las chapas, y los resultados de los ensayos están indicados en la Tabla 1.

Pintura de imprimación de aparejo de reacabado comercial - hecha a base de mezclar el 615S (componente pigmentado) y el 616S (componente reductor) en una relación volumétrica de 1/1 (relación en peso de 120 g de 615S/80 g de 616S) para formar una composición que tiene un contenido de sólidos totales de un 28,43%, un contenido de sólidos de aglutinante de un 8,39%, una relación de pigmento a aglutinante de 239/100, un VOC (libras/galón) de 5,891 y un peso por galón (libras/galón) de 5,42. El aglutinante de la imprimación es una combinación de resina fenólica/polivinilbutiral/nitrocelulosa. La parte del pigmento del 615S contiene pigmento de cromato de cinc en una cantidad de un 5,3% sobre la base de la composición de la fórmula total en peso. El reductor (616S) contiene ácido fosfórico en una cantidad de un 2,2% en peso sobre la base del peso de la fórmula total.

Ejemplo 2

Fue preparada una composición de recubrimiento de dos componentes a base de formar primeramente los Componentes C y D y mezclar luego los componentes entre sí para formar la composición.

Preparación del Componente C (Composición Pigmentada)

<u>Descripción del Material</u>	<u>Partes en Peso</u>
Resina Epoxi Modificada (preparada como se ha indicado anteriormente)	22,72
Plastificante de BBP (ftalato de butilbencilo)	3,28
Anti-Terra U-80 (Descrito en el Ejemplo 1)	0,59
Acetona	22,72
Metilamilcetona	6,91
Pigmento de dióxido de titanio	5,47
Pigmento de fosfato de cinc	16,16
Pigmento de óxido de hierro	4,26
Pigmento de negro de carbón	0,02
Sílice amorfa	0,34
Pigmento de silicato de aluminio	8,52
Pigmento de sulfato de bario	<u>9,01</u>
Total	100,00

ES 2 293 093 T3

Los componentes anteriormente indicados son introducidos en un molino de arena y molidos para formar una dispersión de pigmento. La composición resultante tiene un contenido de sólidos totales de un 64,57%, un contenido de sólidos de aglutinante de un 20,8%, una relación de pigmento a aglutinante de 211/100, un VOC (libras/galón) de 2,309 y un peso por galón (libras/galón) de 11,15.

5

Preparación de la Composición del Componente D (activador y reductor)

<u>Descripción del Material</u>	<u>Partes en Peso</u>
Isobutanol	28,06
Dimetilaminoetilfenol	7,91
Éter metílico de propilenglicol	14,82
Isopropanol	29,65
Metilamiloetona	2,96
Silano aminofuncional (descrito en el Ejemplo 1)	11,66
Nafta VM & P	<u>4,94</u>
Total	100,00

30

Los componentes anteriormente indicados fueron mezclados entre sí, y la composición resultante tiene un contenido de sólidos totales de un 19,22%, un contenido de sólidos de aglutinante de un 19,22%, un VOC (libras/galón) de 5,687 y un peso por galón de 7,04.

35

Fue preparada una composición de recubrimiento CD mezclando 82,804 partes de Componente C con 17,196 partes de Componente D. La composición de recubrimiento resultante tiene un contenido de sólidos totales de un 55,61%, un contenido de sólidos de aglutinante de un 20,05%, un contenido de pigmento total de un 35,56%, una relación de pigmento a aglutinante de 177/100, un VOC (libras/galón) de 3,498 y un peso por galón según cálculo de 9,99 libras.

40

La composición de recubrimiento CD preparada como se ha indicado anteriormente fue aplicada por pulverización a una chapa 5 de acero laminado en frío sin pintar y a una chapa 6 de sustrato de aluminio sin pintar, y el recubrimiento fue curado a una temperatura ambiente. El espesor de película en seco resultante estaba situado dentro de la gama de valores de 0,6-1,0 mils (15-25 micras). Como en el Ejemplo 1, un recubrimiento de capa final monoetápico Imron® 5000 (uretano acrílico) fue aplicado por pulverización a las chapas recubiertas 5 y 6 anteriormente mencionadas, y fue estufado por espacio de 30 min. a 180°F (83°C). El espesor de película en seco resultante era de 1,8-2,2 mils (45-55 micras). Fueron efectuados ensayos con cada una de las chapas, y los resultados de los ensayos están indicados en la Tabla 1.

50

TABLA 1

55

Ensayos	Chapas ½ Ej. 1 de la invención (Acero/Al)	Chapas ¾ Control (Acero/Al)	Chapas 5/6 Ej. 2 de la invención (Acero/Al)
Brillo a 20°	89/89	86/86	85/85
DOI	87/87	86/86	87/87
Determinación de la adherencia mediante rayado cruzado y			

65

ES 2 293 093 T3

	cinta adhesiva			
	Inicial	5/5	5/4	5/5
	(1000 h de humedad)	5/5	4/0	4/5
5	Gravelómetro	5C/9A	4C/7B	6B/9 ^a
	Neblina Salina			
	(adherencia con			
	rayado)			
10	(250 h)			
	(1000 h)	7/9	2/3	5/9
	Vesiculación	5/8	0/0	3/6
	(1000 h)			
15		10/10	4(D)/10	4(MD)/10
	Humedad			
	Vesiculación (1000 h)	10/10	10/4(D)	10/10

Resumen de los datos de la Tabla 1: Todas las Chapas 1-6 tenían un brillo aceptable y una aceptable DOI (nitidez de imagen). Las Chapas 1, 2, 5 y 6, que representan a los Ejemplos 1 y 2 (de la invención) tienen una aceptable adherencia inicial determinada mediante rayado cruzado y cinta adhesiva. Las Chapas de Control 3 y 4 también tienen una aceptable adherencia inicial determinada mediante rayado cruzado y cinta adhesiva. Tras 1000 horas de exposición a la humedad, la Chapa de Control 4 (sustrato de aluminio) presenta una inaceptable adherencia determinada mediante rayado cruzado y cinta adhesiva tanto con respecto a la adherencia como con respecto a la vesiculación. Para la prueba del Gravelómetro, las Chapas 2, 5 y 6 (de la invención) y la Chapa 4 (de control) arrojaron resultados aceptables, mientras que la Chapa 1 (de la invención) y la Chapa 3 (de control) no arrojaron aceptables resultados de la prueba del Gravelómetro. En la prueba de la Neblina Salina tras 250 horas, las Chapas 1, 2, 5 y 6 (de la invención) arrojaron resultados aceptables, mientras que las Chapas 3 y 4 (de control) no arrojaron resultados aceptables. Tras 1000 horas de exposición a las condiciones de ensayo de la prueba de la Neblina Salina, las Chapas 1, 2 y 6 (de la invención) arrojaron resultados aceptables, mientras que la Chapa 5 (de la invención) arrojó resultados inaceptables. Las Chapas 3 y 4 (de control) presentaron un fallo total. La Chapa de Acero 3 (de control) y la Chapa 5 (de la invención) presentan vesiculación en la zona del rayado.

Las composiciones de la invención (AB del Ejemplo 1 y CD del Ejemplo 2) proporcionaron una superior protección contra la corrosión para el sustrato de aluminio no tratado, lo cual es difícil de lograr. Las composiciones de la invención pueden ser usadas sobre sustratos de acero no tratados, pero el comportamiento en ciertas condiciones no es tan bueno como el que se observa sobre aluminio, especialmente para las composiciones que no tienen pigmentos con contenido de cromo como se ilustra en el Ejemplo 2 (composición CD). Las composiciones de la invención pueden ser usadas como recubrimiento de tratamiento previo sobre sustratos de acero y aluminio.

En las Chapas de Control 3 y 4 se usó un producto comercial llamado 615S/616S, que es una composición de recubrimiento que contiene cromo. Una comparación entre la composición de recubrimiento AB (de la invención) del Ejemplo 1 y el 615S/616S sobre sustratos tanto de aluminio como de acero pone de manifiesto la superior actuación de la composición de recubrimiento AB (de la invención) para la determinación de la adherencia mediante rayado cruzado y cinta adhesiva, tanto en cuanto a la adherencia inicial como en cuanto a la adherencia tras 1000 horas de exposición a la humedad, una superior adherencia en el ensayo del desprendimiento por corrosión lenta y progresiva junto al rayado con exposición a Neblina Salina, tras 250 horas y 1000 horas de exposición, y una superior vesiculación por exposición a la humedad tras 1000 horas de exposición.

La composición del Ejemplo 2 (recubrimiento CD), que no contenía pigmentos de cromo para refuerzo para la corrosión, presentó un excelente comportamiento sobre el sustrato de aluminio. Comparando los datos de la prueba de la Neblina Salina para 250 horas de exposición para la Chapa 5 del sustrato de acero recubierto con la composición CD del Ejemplo 2 con la Chapa 3, la chapa de acero recubierto con 615S/616S presentó un fallo de esta composición de 615S/616S, mientras que la Chapa 5, con la composición (CD) del Ejemplo 2 sin pigmentos de cromo, seguía proporcionando una aceptable protección contra la corrosión.

ES 2 293 093 T3

REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento que comprende un aglutinante peliculígeno de

5 a. una resina poliepoxi modificada que comprende el producto de reacción de una resina poliepoxídica, ácidos grasos dímeros y un poliisocianato orgánico, teniendo la resina poliepoxi modificada un peso molecular medio en peso de 1.000 a 50.000; y

10 b. al menos un agente reticulante de silano aminofuncional.

2. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, que contiene hasta un 70% en peso de disolvente.

15 3. La composición de recubrimiento de la reivindicación 2, en la que la resina poliepoxídica es una resina de éter hidroxílico poliepoxi que tiene un peso equivalente epoxi de promedio de al menos 180.

4. La composición de recubrimiento de la reivindicación 2, en la que los ácidos grasos dímeros comprenden ácidos grasos superiores insaturados dimerizados que tienen 4-22 átomos de carbono.

20 5. La composición de recubrimiento de la reivindicación 4, en la que los ácidos grasos superiores insaturados son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de ácidos grasos insaturados de aceite de cartamo, aceite de soja, aceite de linaza, aceite de resina y mezclas de los mismos.

25 6. La composición de recubrimiento de la reivindicación 2, en la que el poliisocianato es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos cicloalifáticos y poliisocianatos aromáticos.

7. La composición de recubrimiento de la reivindicación 6, en la cual el poliisocianato consta de diisocianato de isofoforona.

30 8. La composición de recubrimiento de la reivindicación 2, en la que el silano aminofuncional tiene la fórmula siguiente:



35 donde X es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de $-NH_2$ y $-NHR^2$, n es un entero de 1-5, R es un grupo hidrocarburo que contiene 1 - 22 átomos de carbono, R^1 es un grupo alquilo que contiene 1-8 átomos de carbono, a es al menos 1, y es de 0-20, b es al menos 2, y R^2 es un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono.

40 9. La composición de recubrimiento de la reivindicación 8, en la que el silano aminofuncional es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxisilano y dietileno triamino propilaminotrimetoxi silano.

45 10. La composición de recubrimiento de la reivindicación 8, que contiene al menos un adicional compuesto aminofuncional seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de aminas primarias, aminas secundarias y aminas terciarias.

50 11. La composición de recubrimiento de la reivindicación 2, que contiene pigmentos en una relación de pigmento a aglutinante de 1/100 a 300/100.

55 12. La composición de recubrimiento de la reivindicación 11, en la que los pigmentos son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de dióxido de titanio, óxido de hierro, sílice, negro de carbón, barita, óxido de cinc, silicato de aluminio, sulfato de bario, fosfato de cinc, silicato de plomo, arcilla y cualesquiera mezclas de los mismos.

13. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, que comprende de un 30 a un 70% en peso de disolvente orgánico y pigmentos en una relación de pigmento a aglutinante de 50/100 a 200/100;

60 siendo la resina poliepoxídica una resina de éter hidroxílico poliepoxi que tiene un peso equivalente epoxi de al menos 180;

comprendiendo los ácidos grasos dímeros ácidos grasos superiores insaturados dimerizados que tienen 4-22 átomos de carbono;

65 siendo el poliisocianato seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de diisocianatos alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos y diisocianatos aromáticos;

ES 2 293 093 T3

teniendo el silano aminofuncional la fórmula siguiente:



5

donde X es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de $-NH_2$ y $-NHR^2$, n es un entero de 1-5, R es un grupo hidrocarburo que contiene 1 - 22 átomos de carbono, R^1 es un grupo alquilo que contiene 1-8 átomos de carbono, a es al menos 1, y es de 0-20, b es al menos 2, y R^2 es un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono; y

10

conteniendo dicho silano aminofuncional al menos un adicional compuesto aminofuncional seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de aminas primarias, aminas secundarias y aminas terciarias.

15

14. Sustrato recubierto que consta de un sustrato recubierto con una capa de la composición de recubrimiento de la reivindicación 1.

15. El sustrato recubierto de la reivindicación 14, en el que el sustrato es aluminio.

20

16. El sustrato recubierto de la reivindicación 15, que comprende una capa de recubrimiento final seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de una capa base pigmentada/capa transparente y una capa final pigmentada.

17. Composición de recubrimiento de dos componentes que comprende:

25

el Componente A, que es una resina poliepoxi modificada que comprende el producto de reacción de una resina poliepoxídica, ácidos grasos dímeros y un poliisocianato orgánico, teniendo la resina poliepoxi modificada un peso molecular medio en peso de 1.000 a 50.000; y

el Componente B, que es al menos un agente reticulante de silano aminofuncional;

30

siendo los Componentes A y B mezclados a fondo entre sí antes de su aplicación a un sustrato.

35

40

45

50

55

60

65