

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 898 624**

51 Int. Cl.:

C09D 5/10 (2006.01)
C09D 5/24 (2006.01)
C09D 7/61 (2008.01)
C08K 7/28 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C09D 7/40 (2008.01)
C09D 7/48 (2008.01)
C09D 7/62 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.07.2013** **PCT/EP2013/064867**
87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014** **WO14032844**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2013** **E 13737225 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.09.2021** **EP 2890745**

54 Título: **Composiciones de revestimiento de imprimación anticorrosiva de zinc que comprenden esferas de vidrio huecas y un pigmento conductor**

30 Prioridad:

29.08.2012 EP 12182173

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.03.2022

73 Titular/es:

HEMPEL A/S (100.0%)
Lundtoftegårdsvej 91
2800 Kongens Lyngby, DK

72 Inventor/es:

COLOMINAS TUTUSAUS, SALVADOR;
ARIAS CODOLAR, SANTIAGO;
SCHANDEL, TORBEN;
ALHAMBRA REDONDO, TOMÁS y
PAULSEN, ANDREAS LUNDTANG

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 898 624 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

Composiciones de revestimiento de imprimación anticorrosiva de zinc que comprenden esferas de vidrio huecas y un pigmento conductor

Campo de la invención

- 5 La presente invención pertenece al campo de las composiciones de revestimiento anticorrosivas, en particular las composiciones de revestimiento para proteger estructuras de hierro y acero. En particular, la presente invención se refiere a composiciones de revestimiento que comprenden zinc en partículas, pigmentos conductores y microesferas de vidrio sin revestir, por ejemplo, revestimientos a base de resina epoxídica.

Antecedentes de la invención

- 10 Las imprimaciones de zinc, revestimientos tanto orgánicos como inorgánicos, se usan ampliamente en la industria marina y en alta mar y también se pueden especificar para, p. ej. puentes, contenedores, refinerías, industria petroquímica, centrales eléctricas, tanques de almacenamiento, grúas, molinos de viento y estructuras de acero que forman parte de estructuras civiles, p. ej., aeropuertos, estadios, edificios altos. Dichos revestimientos pueden basarse en varios sistemas aglutinantes, tales como sistemas aglutinantes a base de silicatos, resina epoxídica, poliuretanos, cauchos cicladados, resina fenoxi, éster epoxídico, uretano alquídico, etc.

- 15 En las imprimaciones de zinc, el zinc se usa como pigmento conductor para producir un revestimiento anódicamente activo. El zinc actúa como material anódico de sacrificio y protege el sustrato de acero, que se convierte en cátodo. La resistencia a la corrosión depende de la transferencia de corriente galvánica por la imprimación de zinc, pero mientras se mantenga la conductividad en el sistema y haya suficiente zinc para actuar como ánodo, el acero estará galvánicamente protegido. Por lo tanto, las partículas de pigmento de zinc en las imprimaciones de zinc se empaquetan muy juntas y las imprimaciones de zinc se formulan normalmente con cargas muy altas de polvo de zinc.

Se han usado varios enfoques para reducir las cargas de zinc en la técnica. En el documento US 4.621.024 se describen microesferas de revestimiento con un sustrato metálico, como zinc, lo que da como resultado una reducción global del componente metálico del revestimiento.

- 25 En el documento US 5.252.632 se describe el uso de microesferas de vidrio huecas sin revestir para mejorar la protección contra la corrosión de las composiciones de revestimiento a base de zinc, así como para disminuir la densidad de la composición. En los dos documentos US 5.580.907 y US 6.287.372 se describen esfuerzos adicionales para reducir la cantidad de polvo de zinc en las composiciones mediante la incorporación de microesferas. En el documento WO 2008/125610 se describe la inclusión de ciertas aleaciones de zinc para mejorar la protección contra la corrosión de las composiciones de revestimiento. Se describe además que los pigmentos conductores, como el negro de humo, pueden mejorar la inhibición de la corrosión.

En el documento WO 96/29372 se describen composiciones de revestimiento secas para disolver en un disolvente en el lugar, conteniendo dichas composiciones de revestimiento secas grafito para evitar alta sedimentación de las composiciones de revestimiento.

- 35 En el documento WO 99/58274 se describe una composición de revestimiento que contiene polvo de zinc modificado con carbono, polvo de zinc y esferas de vidrio huecas en una base de resina de éster epoxídico. El polvo de zinc modificado con carbono no es una simple mezcla de carbono y zinc.

Sin embargo, todavía existe la necesidad de mejorar la resistencia a la corrosión de las estructuras metálicas a base de acero, lo cual es rentable y limita la cantidad de zinc aplicada a los revestimientos protectores.

- 40 Para establecer una protección contra la corrosión suficiente y garantizar un rendimiento óptimo del revestimiento, es necesario especificar los requisitos del sistema de pintura de protección junto con las pruebas de rendimiento de laboratorio pertinentes para evaluar su probable durabilidad. El uso de nuevas tecnologías y formulaciones de pintura también significa que se están desarrollando revestimientos con poca o ninguna trayectoria previa. Esto ha dado lugar a que se ponga más énfasis en las pruebas de laboratorio aceleradas para evaluar el rendimiento del revestimiento.
- 45 Muchas de estas pruebas de exposición acelerada no mostrarán, dentro de su tiempo de exposición, los efectos negativos visualmente en superficies revestidas intactas. Por lo tanto, el comportamiento de los revestimientos alrededor de daños producidos artificialmente, p. ej., marcas, proporcionan consideraciones importantes y muchas pruebas de precalificación se basan, entre otras, en la fluencia del óxido y la formación de ampollas, así como en el desprendimiento desde las marcas, ISO 12944, NORSOK M-501, ISO 20340, NACE TM 0104, 0204, 0304, 0404, etc. (Weinell, CE y SN Rasmussen, «Advancement in zinc rich epoxy primers for corrosion protection», NACE International, documento n.º 07007 (2007)). Con estos métodos de desgaste acelerado se busca intensificar los efectos del medio ambiente para que la degradación de la película se produzca más rápidamente (Mitchell, M. J., «Progress in offshore coatings», NACE International, artículo número 04001 (2004)). Cuanto menor sea la fluencia del óxido, mejor rendimiento anticorrosivo general.

55

Sumario de la invención

La mayor resistencia a la corrosión de las estructuras metálicas a base de acero se logra con una composición de revestimiento que comprende:

- 5 a) un sistema aglutinante seleccionado entre sistemas aglutinantes a base de resina epoxídica que comprende uno o más agentes de curado seleccionados entre compuestos o polímeros que comprenden al menos dos átomos de hidrógeno reactivos unidos a nitrógeno, sistemas aglutinantes a base de polisiloxano, sistemas aglutinantes a base de poliuretano, sistemas aglutinantes a base de caucho ciclado y sistemas aglutinantes a base de resinas fenoxi,
- b) partículas de zinc,
- c) microesferas huecas de vidrio sin revestimiento, y
- 10 d) un pigmento conductor seleccionado del grupo que consiste en grafito, negro de humo, pigmentos de aluminio, óxido de hierro negro, óxido de estaño dopado con antimonio, mica revestida con óxido de estaño dopado con antimonio, óxido de indio y estaño, nanotubos de carbono, fibras de negro de humo, grafeno y cualquier mezcla de los mismos, en donde la composición comprende además un disolvente.

- 15 En una realización, que proporciona una resistencia a la corrosión particularmente buena, la composición de revestimiento según la presente invención contiene un pigmento conductor seleccionado entre negro de humo, grafito y cualquier mezcla de los mismos.

Descripción detallada de la invención

- 20 Debe entenderse que la presente invención, en principio, es aplicable a cualquier tipo de sistema aglutinante en el que se pueda incorporar zinc en polvo, p. ej., composiciones de revestimiento anticorrosivas del tipo convencional. Algunos ejemplos de las mismas son composiciones de revestimiento que comprenden un sistema aglutinante seleccionado entre sistemas aglutinantes a base de resina epoxídica, sistemas aglutinantes a base de polisiloxano, sistemas aglutinantes a base de poliuretano, sistemas aglutinantes a base de caucho ciclado y sistemas aglutinantes a base de resinas fenoxi. En una realización, la composición de revestimiento de la presente invención comprende un sistema aglutinante seleccionado entre sistemas aglutinantes a base de resina epoxídica, sistemas aglutinantes a base de poliuretano y sistemas aglutinantes a base de polisiloxano. En otra realización, la composición de revestimiento de la presente invención comprende un sistema aglutinante seleccionado entre sistemas aglutinantes a base de resina epoxídica y sistemas aglutinantes a base de polisiloxano. En otra realización más, dicho sistema aglutinante es un sistema aglutinante a base de resina epoxídica.

Sistema aglutinante a base de resina epoxídica

- 30 El término «sistema aglutinante a base de resina epoxídica» debe interpretarse como la combinación de una o más resinas epoxídicas, cualquier agente de curado, cualquier diluyente epoxídico reactivo, cualquier modificador epoxídico, cualquier resina extendedora, cualquier acelerador epoxídico y cualquier flexibilizador epoxídico.

- 35 Ejemplos de diluyentes epoxídicos reactivos adecuados comprenden, p. ej., glicidil éteres o ésteres de glicidilo monofuncionales de compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, p. ej., Araldite DY-E/BD, ej. Huntsman Advanced Materials - Alemania, Cardolite NC 513, ej. Cardanol Chemicals (EE.UU.) y Cardura E10P ej. Momentive - Países Bajos.

Ejemplos de modificadores epoxídicos adecuados comprenden, p. ej., aceites, derivados del aceite, aceites modificados tales como aceite de linaza y derivados del mismo, aceite de ricino y derivados del mismo, aceite de soja y derivados del mismo.

- 40 Los ejemplos de resinas de extensión adecuadas comprenden, p. ej., resinas de poliéster saturadas, acetato de polivinilo, butirato de polivinilo, copolímeros de acetato de vinilo y vinil isobutil éter, copolímeros de cloruro de vinilo y vinil isobutil éter, de polivinil metil éter, polivinil isobutil éter, polivinil etil éter, resinas hidrocarbonadas aromáticas modificadas; copolímeros de estireno tales como copolímeros de estireno-butadieno; resinas acrílicas; copolímeros de hidroxiacrilato; ácidos grasos; y cauchos ciclados.

- 45 El sistema aglutinante a base de resina epoxídica puede comprender una o más resinas epoxídicas seleccionadas de resinas epoxídicas aromáticas o no aromáticas (por ejemplo, resinas epoxídicas hidrogenadas) que contienen más de un grupo epoxi por molécula, que se coloca interna, terminalmente o en una estructura cíclica, junto con cualquier agente de curado adecuado para actuar como agente de reticulación. Se pueden incluir combinaciones con diluyentes reactivos como de las clases de glicidil éteres o ésteres glicídicos, monofuncionales, de compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos para reducir la viscosidad y para mejorar la aplicación y las propiedades físicas.
- 50

Se cree que los sistemas aglutinantes a base de resina epoxídica adecuados incluyen resinas epoxídicas y epoxídicas modificadas seleccionadas entre bisfenol A, bisfenol F, resinas epoxídicas novolaca, resinas epoxídicas no aromáticas, resinas epoxídicas cicloalifáticas, polisulfuros epoxidados y acrílicos con función epoxi o cualquier combinación de los mismos. Un sistema de aglutinante a base de resina epoxídica particular incluye bisfenol A. Los sistemas de

aglutinante a base de resina epoxídica pueden ser del tipo convencional, como resina epoxídica en suspensión en disolvente y en suspensión acuosa. Ejemplos de resinas epoxídicas en suspensión en disolvente adecuadas disponibles comercialmente son:

Epikote 828, ej. Momentive (EE.UU.), tipo bisfenol A

5 Araldite GY 250, ej. Huntsman Advanced Materials (Suiza), bisfenol A

Tipo Epikote 1004, ej. Momentive (EE.UU.), tipo bisfenol A

DER 664-20, ej. Dow Chemicals (Alemania), tipo bisfenol A

Epikote 1001 X 75, ej. Momentive (EE.UU.), tipo bisfenol A

Araldite GZ 7071X75BD, ej. Huntsman Advanced Materials (Alemania), tipo bisfenol A en xileno

10 Araldite GZ 7071X75CH, ej. Huntsman Advanced Materials (Suiza), tipo bisfenol A

DER 352, ej. Dow Chemicals (Alemania), mezcla de bisfenol A y bisfenol F

Epikote 235, ej. Momentive (EE.UU.), mezcla de bisfenol A y bisfenol F

Epikote 862, ej. Momentive (EE.UU.), tipo bisfenol F

DEN 438-X 80, ej. Dow Chemical Company (EE.UU.), resina epoxídica novolaca

15 Epikote 1009, ej. Momentive (EE.UU.), tipo bisfenol A

DER 684-EK40, ej. Dow Chemicals (Alemania), tipo bisfenol A Epikote 154, ej. Momentive (EE.UU.), resina epoxídica novolaca

Ejemplos de resinas epoxídicas en suspensión acuosa adecuadas disponibles comercialmente son:

Beckopox EP 385 W, ej. Cytex Surface Specialties (Alemania)

20 Epikote 3540 WY-55A, ej. Momentive (EE.UU.)

EPI-REZ DPW 6520, ej. Momentive (EE.UU.)

Beckopox VEP 2381 W, ej. Cytex Surface Specialties (Alemania)

El sistema aglutinante a base de resina epoxídica comprende uno o más agentes de curado seleccionados entre compuestos o polímeros que comprenden al menos dos átomos de hidrógeno reactivos unidos a nitrógeno.

25 Se cree que los agentes de curado adecuados para resinas epoxídicas en suspensión en disolvente incluyen aminas o polímeros con funciones amina seleccionados entre aminas alifáticas y poliaminas (por ejemplo, aminas cicloalifáticas y poliaminas), poliamidoaminas, polioxialquilenaminas (por ejemplo, polioxialquilendiaminas), polialcoxiéteres aminados (por ejemplo, los que se venden comercialmente como «Jeffamine»), alquilenaminas (por ejemplo, alquilendiaminas), aralquilaminas, aminas aromáticas, bases de Mannich (por ejemplo, las vendidas comercialmente como «fenalcaminas»), siliconas o silanos con funciones amina, isocianatos, e incluyendo aductos de amina y derivados de los mismos. En una realización, los agentes de curado son poliamidoaminas.

Ejemplos de agentes de curado adecuados disponibles comercialmente son:

Jeffamine EDR-148 ej. Huntsman Corporation (EE.UU.), trietilenglicoldiamina

Jeffamine D-230 ej. Huntsman Corporation (EE.UU.), polioxipropilendiamina

35 Jeffamine D-400 ej. Huntsman Corporation (EE.UU.), polioxipropilendiamina

Jeffamine T-403 ej. Huntsman Corporation (EE.UU.), polioxipropilentriamina

Ancamine 1693 ej. Air Products (EE.UU.), aducto de poliamina cicloalifática

Ancamine X2280 ej. Air Products (EE.UU.), amina cicloalifática

Ancamine 2074 ej. Air Products (EE.UU.), aducto de poliamina cicloalifática

40 Ancamide 350 A ej. Air Products (EE.UU.), poliaminoamida

Sunmide CX-105X, ej. Air Products Inc., base de Mannich

- Agente de curado Epikure 3140, ej. Momentive (EE.UU.), poliamidoamina
- SIQ Amin 2030, ej. SIQ Kunstharze GmbH (Alemania), poliamidoamina
- Agente de curado Epikure 3115X-70, ej. Momentive (EE.UU.), poliamidoamina
- SIQ Amin 2015, ej. SIQ Kunstharze GmbH (Alemania), poliamidoamina
- 5 Polypox VH 40309/12, ej. Dow Chemicals (EE.UU.), polioxialquilenamina
- CeTePox 1490 H, ej. CTP Chemicals and Technologies for Polymers (Alemania), polioxialquilenamina
- Endurecedor epoxídico MXDA, ej. Mitsubishi Gas Chemical Company Inc (EE.UU.), aralquilamina
- Dietilaminopropilamina, ej. BASF (Alemania), amina alifática
- Gaskamine 240, ej. Mitsubishi Gas Chemical Company Inc (EE.UU.), aralquilamina
- 10 Cardolite Lite 2002, ej. Cardanol Chemicals (EE.UU.), base de Mannich
- Aradur 42 BD, ej. Huntsman Advanced Materials (Alemania), amina cicloalifática
- Isophorondiamin, ej. BASF (Alemania), amina cicloalifática
- Agente de curado Epikure 3090, ej. Momentive (EE.UU.), aducto de poliamidoamina con resina epoxídica
- Crayamid E260 E90, ej. Arkema (Francia), aducto de poliamidoamina con resina epoxídica
- 15 Crayamid 140, ej. Arkema (Francia), resina de aminopoliamida Aradur 943 CH,
- ej. Huntsman Advanced Materials (Suiza), aducto de alquilenamina con resina epoxídica
- Aradur 863 XW 80 CH, ej. Huntsman Advanced Materials (Suiza), aducto de amina aromática con resina epoxídica
- Cardolite NC-541, ej. Cardanol Chemicals (EE.UU.), base de Mannich
- Cardolite Lite 2001, ej. Cardanol Chemicals (EE.UU.), base de Mannich
- 20 Los agentes de curado adecuados para resinas epoxídicas en suspensión acuosa pueden incluir aductos de amina seleccionados entre:
- Beckopox Specialhärter EH 623W, ej. Cytex Surface Specialities (Alemania)
- Beckopox EH 613W, ej. Cytex Surface Specialities (Alemania)
- EPICURE DPC 6870, ej. Momentive (EE.UU.)
- 25 Epilink 660, ej. Air Products (Italia)
- Epilink 701, ej. Air Products (Reino Unido)
- En una realización, los sistemas aglutinantes a base de resina epoxídica comprenden a) una o más resinas epoxídicas seleccionadas entre bisfenol A, bisfenol F y novolaca; y b) uno o más agentes de curado seleccionados de bases de Mannich, poliamidoaminas, polioxialquilenaminas, alquilenaminas, aralquilaminas, poliaminas y aductos y derivados de los mismos. En una realización adicional, los sistemas aglutinantes a base de resina epoxídica pueden comprender tanto bisfenol A como poliamidoaminas.
- 30 En otra realización, la resina epoxídica puede tener un peso equivalente de epoxi de 100-9000, 100-2000, como 100-1500, p. ej., 150-1000, como 150-700.
- En otra realización más, los sistemas aglutinantes a base de resina epoxídica pueden comprender una o más resinas epoxídicas de bisfenol A que tienen un peso equivalente de epoxi de 150-700 y una o más poliamidoamina o aductos y derivados de las mismas.
- 35 En una realización, los sistemas aglutinantes a base de resina epoxídica son sistemas aglutinantes de curado ambiental.
- 40 Para algunos sistemas aglutinantes a base de resina epoxídica, la composición formará una película adecuada sin la adición de un agente de curado. Por tanto, en un ejemplo, no se añade ningún agente de curado a la composición de pintura.

En la composición de revestimiento, la cantidad total de sistema aglutinante a base de resina epoxídica puede estar en una realización en el intervalo del 15-80%, tal como del 20-65%, p. ej., del 30-50%, en volumen de sólidos de la composición de revestimiento.

5 Cuando se usa en la presente memoria, el término «equivalentes de hidrógeno» cubre solo átomos de hidrógeno reactivos unidos a nitrógeno.

10 El número de «equivalentes de hidrógeno» en relación con uno o más agentes de curado es la suma de la contribución de cada uno de esos agentes de curado. La contribución de cada uno de esos agentes de curado a los equivalentes de hidrógeno se define como gramos del agente de curado divididos por el peso equivalente de hidrógeno del agente de curado, donde el peso equivalente de hidrógeno del agente de curado se determina como gramos del agente de curado equivalente a 1 mol de hidrógeno activo. Para aductos con resinas epoxídicas, la contribución de los agentes reaccionantes antes de la aducción se usa para la determinación del número de «equivalentes de hidrógeno» en el sistema aglutinante a base de resina epoxídica.

15 El número de «equivalentes epoxi» en relación con una o más resinas epoxídicas es la suma de la contribución de cada una de esas resinas epoxídicas. La contribución de cada una de esas resinas epoxídicas a los equivalentes epoxi se define como gramos de la resina epoxídica divididos por el peso equivalente epoxi de la resina epoxídica, donde el peso equivalente de epoxi de la resina epoxídica se determina como gramos de la resina epoxídica equivalentes a 1 mol de grupos epoxi. Para los aductos con resinas epoxídicas, la contribución de los agentes reaccionantes antes de la formación de aducto se usa para la determinación del número de «equivalentes epoxi» en el sistema aglutinante a base de resina epoxídica.

20 La relación entre los equivalentes de hidrógeno de uno o más agentes de curado y los equivalentes epoxi de una o más resinas epoxídicas puede estar en el intervalo de 20:100 a 120:100, tal como en el intervalo de 60:100 a 110:100 o 70:100 a 100:110, o como 80:100 a 110:100.

25 Alternativamente, el sistema aglutinante de la composición de revestimiento se selecciona entre sistemas aglutinantes a base de polisiloxano, sistemas aglutinantes a base de poliuretano, sistemas aglutinantes a base de caucho ciclado y sistemas aglutinantes a base de resinas fenoxi. Ejemplos de tales composiciones de revestimiento comerciales son del tipo en el que se ha usado convencionalmente polvo de zinc. El sistema aglutinante puede necesitar o no, dependiendo del sistema aglutinante específico, un agente de curado. Por tanto, en una realización, el sistema aglutinante comprende uno o más agentes de curado. En otra realización, el sistema aglutinante no comprende ningún agente de curado.

30 Otros sistemas aglutinantes adecuados incluyen revestimientos de un componente, como sistemas aglutinantes a base de polímeros a base de vinilo; copolímeros de cloruro de vinilo y vinil isobutil éter; fenoxi; poliuretanos; cauchos ciclados incluidas resinas hidrocarbonadas aromáticas, como condensados de fracción de petróleo. Normalmente, no se añade ningún agente de curado a tales tipos de sistemas aglutinantes de un componente.

35 Ejemplos de resinas adecuadas disponibles comercialmente para revestimientos que contienen zinc de un componente son:

Alplex CK 450, Cytec (a base de caucho ciclado)

Fenoxi PKHH, InChem (a base de fenoxi)

Sistemas aglutinantes a base de polisiloxano

40 El término «sistema aglutinante a base de polisiloxano» debe interpretarse como un sistema aglutinante que comprende al menos un constituyente curable modificado con polisiloxano, en donde la mayor parte del sistema aglutinante consiste en restos de polisiloxano, es decir, al menos el 20% en volumen de sólidos, tal como al menos el 25% en volumen de sólidos, preferiblemente al menos el 35% en volumen de sólidos, p. ej. más del 50% en volumen de sólidos del sistema aglutinante está representado por restos polisiloxano.

45 Se debe interpretar que el resto polisiloxano incluye cualquier sustituyente orgánico colgante, como estructuras alquilo, fenilo y/o cíclicas saturadas y también puede comprender sustituyentes curables, ejemplos de los cuales son grupos alcoxi, grupos acrílicos insaturados, etc.

50 En una realización, el sistema aglutinante a base de polisiloxano es una combinación de uno o más compuesto(s) modificado(s) con silicona con funciones amina, una o más resinas epoxídicas, cualquier aglutinante de polisiloxano o constituyente aglutinante modificado con polisiloxano, cualquier aminosilano, cualquier diluyente epoxídico reactivo, cualquier modificador epoxídico, cualquier resina de extensión, cualquier acelerador epoxídico y cualquier flexibilizador epoxídico.

El término «compuesto modificado de silicona con funciones amina» debe entenderse en el sentido convencional, es decir, un compuesto de silicona, p. ej., un compuesto de silano o polisiloxano, que tiene grupos amino colgantes y/o

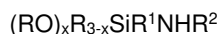
terminales. Ejemplos ilustrativos de compuestos de silicona con función amina son polisiloxanos y aminosilanos con función amina.

En una realización adicional de la invención, el/los compuesto(s) de silicona con función amina es/son polisiloxano(s) con función amina. El término «polisiloxano con función amina» significa un constituyente polimérico lineal o ramificado que tiene uno o más bloques de polisiloxano y que tiene funciones amina colgantes y/o terminales.

Las funciones amina pueden, por ejemplo, introducirse en el polisiloxano reactivo por medio de un aminosilano (es decir, un aminosilano como los definidos a continuación), cf. el documento US 4.857.608. También debe entenderse que el polisiloxano con función amina se puede preparar en el lugar. En algunos ejemplos, un polisiloxano con función hidroxilo o con función alcoxi se hace reaccionar con un aminosilano mediante lo cual se introducen funciones amina. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar un aminosilano con un α , ω -dihidroxipolidimetilsiloxano a una temperatura en el intervalo de 20-80°C, preferiblemente usando 0,4-5,0 grupos alcoxi del aminosilano por grupo silanol del polisiloxano. Si se usa un exceso de aminosilano, o si no se permite que la reacción se complete, puede quedar una pequeña cantidad de aminosilano en el producto. En una realización, al menos un polisiloxano con función amina es el producto de reacción de un polisiloxano y un aminosilano.

Ejemplos de polisiloxanos con funciones amina son polisiloxanos α , ω -diaminofuncionales (por ejemplo, fluidos de polisiloxano). Ejemplos ilustrativos de polisiloxanos con función amina disponibles comercialmente son SILRES HP 2000 (metil-fenil silicona con función amina) de por ej., Wacker Chemie - Alemania; SF1708 (fluido de polisiloxano con funciones amina) de por ej., General Electric Co.; etc.

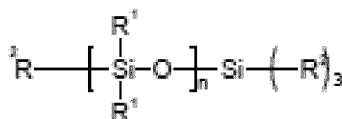
En otra realización, el/los compuesto(s) de silicio con funciones amina es/son aminosilano(s). En esta realización, preferiblemente está presente un aglutinante de polisiloxano o un constituyente aglutinante modificado con polisiloxano que actúa como un flexibilizador/coaglutinante reactivo. Los aminosilanos se definen frecuentemente como silanos de fórmula:



en donde cada R independientemente se selecciona de alquilo C₁₋₈ (por ejemplo, metilo, etilo, hexilo, octilo, etc.), alquil C₁₋₄-O-alquilo C₂₋₄; arilo (por ejemplo, fenilo) y aril-alquilo C₁₋₄ (por ejemplo, bencilo); R¹ se selecciona de -(CH₂)₂₋₄-, trimetileno sustituido con metilo, y -(CH₂)₂₋₃-O-(CH₂)₂₋₃; R² se selecciona entre hidrógeno y -(CH₂)₂₋₄-NH₂; x es un número entero de 0-3 como 0, 1, 2 o 3.

Ejemplos ilustrativos de aminosilanos son (CH₃O)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH₂; (CH₃CH₂OCH₂CH₂O)₃Si(CH₂)₂NH₂; (C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃NH₂; (CH₃OCH₂CH₂O)₃Si(CH₂)₃NH₂; (C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃O(CH₂)₃NH₂; (C₂H₅O)₂C₆H₅Si(CH₂)₃NH₂; (C₂H₅O)₃SiCH₂O(CH₂)₂NH₂; (C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃O(CH₂)₂NH₂; y (C₂H₅O)₂CH₃Si(CH₂)₃NH₂. Ejemplos ilustrativos de aminosilanos disponibles comercialmente son Dynasilan AMEO (3-aminopropiltriethoxisilano) de p. ej., Degussa Hüls; KBM603 (N-β-aminoetil-γ-aminopropiltrimetoxisilano) de p. ej., Shin Etsu; etc.

Ejemplos de «aglutinante de polisiloxano o aglutinante modificado con polisiloxano» incluyen polisiloxanos que tienen la fórmula:



en donde n es un número entero de 3-50, cada R¹ se selecciona independientemente de alquilo C₁₋₆ (por ejemplo, metilo, etilo, etc.); hidroxialquilo C₁₋₆ (por ejemplo, hidroximetilo, hidroxietilo, etc.); alcoxi C₁₋₆ (por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, etc.) y cada R² se selecciona independientemente de silanol, alquilo C₁₋₆ (por ejemplo, metilo, etilo, etc.); hidroxialquilo C₁₋₆ (por ejemplo, hidroximetilo, hidroxietilo, etc.); alcoxi C₁₋₆ (por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, etc.). En una realización, el aglutinante de polisiloxano o el aglutinante modificado con polisiloxano es un aglutinante de polisiloxano que incluye grupos metoxi.

En otra realización más, el/los compuesto(s) de silicio con función amina es/son la combinación de polisiloxano(s) con función amina y aminosilano(s), es decir, la fase aglutinante comprende uno o más polisiloxanos con función amina, así como uno o más aminosilanos. Esta combinación se puede lograr añadiendo un polisiloxano con función amina (como se describió anteriormente) y un aminosilano (como se definió anteriormente), o usando un producto de reacción entre un aminosilano y un polisiloxano en el que una porción del aminosilano permanece sin reaccionar.

Las «una o más resinas epoxídicas» son similares a las resinas epoxídicas descritas en la sección anterior del sistema aglutinante a base de resina epoxídica.

Ejemplos de resinas epoxídicas adecuadas disponibles comercialmente comprenden, p. ej., resina Adeka EP-4080E ADEKA Corporation - Japón (resina epoxídica alifática) y Epikote 828, ej. Momentive (EE.UU.), tipo bisfenol A.

Otros sistemas aglutinantes a base de polisiloxano adecuados se describen, p. ej., en los documentos WO 96/16109, WO 01/51575 y WO 2009/823691.

Sistema aglutinante a base de poliuretano

- 5 El término «sistema aglutinante de poliuretano» significa un sistema aglutinante que tiene como componentes primarios uno o más componentes di- o poliisocianato y un componente con función hidroxilo que contiene dos o más grupos hidroxilo (sistemas de dos componentes) o que tiene como componentes primarios uno o más prepolímeros de isocianato (normalmente sistemas de un componente).

La reacción (curado) del/de los componente(s) de isocianato y del/de los componente(s) con función hidroxilo da como resultado la formación de una función uretano.

- 10 Un tipo de sistema aglutinante a base de poliuretano contiene

- a) un componente de poliisocianato y
- b) un componente con función hidroxilo que comprende al menos dos grupos hidroxilo

La reticulación que tiene lugar se basa en una reacción entre el componente a) de poliisocianato y el componente b) con función hidroxilo.

- 15 Los poliisocianatos adecuados para su uso como componente a) de poliisocianato en la composición incluyen los poliisocianatos conocidos de la química del poliuretano. Ejemplos de poliisocianatos de bajo peso molecular adecuados que tienen un peso molecular de 168 a 300 incluyen diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno, diisocianato de dodecametileno, 2,4-diisocianato-1-metil-benceno (diisocianato de tolueno, TDI), 2,4-diisocianato-1-metilbenceno, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4'- y/o 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, 2,4- y/o 4,4'-diisocianato-difenilmetano y mezclas de estos isómeros con sus homólogos superiores que se obtienen de manera conocida mediante la fosgenación de condensados de anilina/formaldehído, 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno y cualquier mezcla de estos compuestos.
- 20

- 25 En una realización, uno o más poliisocianatos se seleccionan de poliisocianatos alifáticos, p. ej. diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno, diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4'- y/o 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano y 2,4- y/o 4,4'-diisocianato-difenilmetano.

- 30 En algunas variantes de la misma, la composición de revestimiento también comprende uno o más catalizadores, p. ej., uno o más seleccionados de tetrametilbutanodiamina (TMBA), N-alquilmorfolinas, trietilamina (TEA), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno-7 (DBU), pentametildietilen-triamina (PMDETA), octoato de zinc, dilaurato de dioctilestaño, dilaurato de dibutilestaño y óxido de dibutilestaño, en particular de dilaurato de dioctilestaño, dilaurato de dibutilestaño y óxido de dibutilestaño. En otras variantes, la composición de revestimiento carece de tales catalizadores.

- 35 En una realización, uno o más poliisocianatos se seleccionan de poliisocianatos aromáticos, p. ej. 2,4-diisocianato-1-metil-benceno (diisocianato de tolueno, TDI), 2,4-diisocianato-1-metil-benceno y mezclas de estos isómeros con sus homólogos superiores que se obtienen de manera conocida por fosgenación de anilina/condensados de formaldehído, 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno y cualquier mezcla de estos compuestos.

Sin embargo, se prefiere usar derivados de estos poliisocianatos monoméricos, como es convencional en la tecnología de los revestimientos. Estos derivados incluyen poliisocianatos que contienen grupos biuret.

- 40 Los poliisocianatos modificados son particularmente preferidos: N, N', N"-tris-(6-isocianatohehexil)-biuret y mezclas de los mismos con sus homólogos superiores y N, N', N"-tris-(6-isocianatohehexil)-isocianurato y mezclas de los mismos con sus homólogos superiores que contienen más de un anillo de isocianurato.

Ejemplos de resinas de poliisocianato adecuadas disponibles comercialmente son:

Desmodur N3900 (anteriormente VP2410), ej. Bayer (Alemania), poliisocianato alifático

Desmodur N3600, ej. Bayer (Alemania), poliisocianato alifático

- 45 Desmodur N3800, ej. Bayer (Alemania), poliisocianato alifático

Tolonato HDT-LV2, ej. Rhodia (Francia), poliisocianato alifático

Desmodur N3390, ej. Bayer (Alemania), poliisocianato alifático

Tolonato HDT90, ej. Rhodia (Francia), poliisocianato alifático

Basonat HI 190 B/S, ej. BASF (Alemania), poliisocianato alifático

Desmodur N75, ej. Bayer (Alemania), poliisocianato alifático

Bayhydur VP LS 2319, ej. Bayer (Alemania), poliisocianato alifático

Tolonato IDT 70B, ej. Rhodia (Francia), poliisocianato alifático

Desmodur H, ej. Bayer (Alemania).

- 5 Basonat HB 175 MP/X BASF - Alemania, poliisocianato alifático

Ejemplos de resinas de poliisocianato aromáticas adecuadas disponibles comercialmente son:

Desmodur L67 BA (Bayer Material Science)

Desmodur E21 (Bayer Material Science)

Desmodur VL (Bayer Material Science)

- 10 Voratron EC 112 (Dow Chemicals)

Desmodur E23 (Bayer Material Science)

Desmodur E 1660 (Bayer Material Science)

Suprasec 2495 (Huntsman Advanced Materials).

- 15 Los prepolímeros y semiprepolímeros que contienen grupos isocianato a base de los poliisocianatos monoméricos simples o modificados ejemplificados anteriormente y los compuestos polihidroxicos orgánicos también se prefieren para su uso como componente a) de poliisocianato. Estos prepolímeros y semiprepolímeros tienen generalmente un contenido de isocianato del 0,5-30% en peso, preferiblemente del 1-20% en peso, y se preparan de manera conocida mediante la reacción de los materiales de partida mencionados anteriormente en una relación de equivalentes NCO/OH de 1,05:1 a 10:1, preferiblemente de 1,1:1 a 3:1, siendo seguida esta reacción opcionalmente por la eliminación por destilación de cualquier poliisocianato de partida volátil sin reaccionar todavía presente.
- 20

- 25 Los prepolímeros y semiprepolímeros pueden prepararse adecuadamente a partir de compuestos polihidroxicos de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de 62 a 299, tales como etilenglicol, propilenglicol, trimetilolpropano, 1,6-dihidroxihexano; ésteres de bajo peso molecular que contienen hidroxilo de estos polioles con ácidos dicarboxílicos del tipo ejemplificado a continuación; productos de etoxilación y/o propoxilación de bajo peso molecular de estos polioles; y mezclas de los alcoholes polivalentes modificados o no modificados precedentes.

Sin embargo, los prepolímeros y semiprepolímeros se preparan preferiblemente a partir de compuestos polihidroxicos de peso molecular relativamente alto.

Estos compuestos polihidroxicos tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula (y generalmente tienen un contenido de grupos hidroxilo del 0,5-17% en peso, preferiblemente del 1-5% en peso).

- 30 Los ejemplos de compuestos polihidroxicos de peso molecular relativamente alto adecuados que pueden usarse para la preparación de los prepolímeros y semiprepolímeros incluyen los polioles de poliéster a base del peso molecular bajo descrito anteriormente.

Ejemplos de polioles de poliéster disponibles comercialmente incluyen:

Desmophen 651 MPA, ej. Bayer (Alemania)

- 35 Desmophen VP LS 2089, ej. Bayer Material Science (Alemania)

Los poliéter polioles, que se obtienen de manera conocida por alcoxilación de moléculas de partida adecuadas, también son adecuados para la preparación de prepolímeros y semiprepolímeros que contienen grupos isocianato. Los ejemplos de moléculas de partida adecuadas para los poliéter polioles incluyen los polioles monoméricos descritos anteriormente, agua y cualquier mezcla de estas moléculas de partida. El óxido de etileno y/o el óxido de polileno son óxidos de alquilenos particularmente adecuados para la reacción de alcoxilación. Estos óxidos de alquilenos pueden introducirse en la reacción de alcoxilación en cualquier secuencia o como una mezcla.

- 40 Los ejemplos de poliéter polioles disponibles comercialmente incluyen:

Desmophen 1380 BT 03/2008 (anteriormente Desmophen 550 U), ej. Bayer Material Science (Alemania)

Voranol CP 450 Poliol, ej. Dow Chemicals (Alemania)

También son adecuados para la preparación de los prepolímeros y semiprepolímeros los policarbonatos que contienen grupos hidroxilo que pueden prepararse mediante la reacción de los dioles monoméricos descritos anteriormente con fosgeno y carbonatos de diarilo tales como carbonato de difenilo.

- 5 El componente b) se basa total o parcialmente en compuestos orgánicos polihidroxílicos conocidos de la química del poliuretano e incluye tanto los compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular como los compuestos polihidroxílicos de peso molecular relativamente alto expuestos anteriormente para la preparación de los prepolímeros y semiprepolímeros adecuados para su uso como componente a) de poliisocianato.

- 10 Los compuestos con funciones hidroxilo reactivos con isocianato particularmente preferidos que pueden usarse como componente b) son los poliácridatos con funciones hidroxilo conocidos para su uso en revestimientos de poliuretano. Estos compuestos son copolímeros que contienen hidroxilo de compuestos olefinicamente insaturados que tienen un peso molecular promedio numérico (Mn) determinado por presión de vapor u osmometría de membrana de 800-50.000, preferiblemente 1000-20.000 y más preferiblemente 5000-10.000, y que tienen un contenido de grupos hidroxilo del 0,1-12% en peso, preferiblemente del 1-10% en peso y lo más preferiblemente del 2-6% en peso. Los copolímeros se basan en monómeros olefinicos que contienen grupos hidroxilo y monómeros olefinicos que están libres de grupos hidroxilo. Los ejemplos de monómeros adecuados incluyen monómeros de vinilo y vinilideno tales como estireno, α -metilestireno, o- y p-cloroestireno, o-, m- y p-metilestireno, p-terc-butilestireno; ácido acrílico; (met)acrilonitrilo; ésteres de ácido acrílico y metacrílico de alcoholes que contienen de 1 a 8 átomos de carbono tales como acrilato de etilo, acrilato de metilo, acrilato de n- e isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de iso-octilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo y metacrilato de iso-octilo; diésteres de ácido fumárico, ácido itacónico o ácido maleico que tienen de 4 a 8 átomos de carbono en el componente de alcohol; amida de ácido (met)acrílico; ésteres vinílicos de ácidos alcanomonocarboxílicos que tienen de 2 a 5 átomos de carbono tales como acetato de vinilo o propionato de vinilo; y ésteres de hidroxialquilo de ácido acrílico o ácido metacrílico que tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo tales como 2-hidroxietil-, 2-hidroxipropil-, 4-hidroxibutil-acrilato y metacrilato y trimetilol-propano-mono- o pentaeritritomonoacrilato o metacrilato. También se pueden usar mezclas de los monómeros ejemplificados anteriormente para la preparación de los poliácridatos con funciones hidroxilo. Como componente b) se pueden utilizar mezclas de los compuestos polihidroxílicos previamente descritos.

- 30 En este tipo de sistema aglutinante a base de poliuretano, los componentes a) y b) se usan en cantidades suficientes para proporcionar una relación equivalente de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato (hidroxilo) de 0,8:1 a 20:1, preferiblemente 0,8:1 a 2:1, más preferiblemente 0,8:1 a 1,5:1, incluso más preferiblemente 0,8:1 a 1,2:1 y lo más preferiblemente aproximadamente 1:1. El compuesto b) con función hidroxilo está presente en una cantidad tal que estén presentes hasta 20 grupos hidroxilo; preferiblemente, la relación de equivalentes de grupos hidroxilo a grupos amino secundarios es de 10:1 a 1:10.

Ejemplos de resinas con función hidroxilo (reactivas con isocianato) adecuadas disponibles comercialmente incluyen:

- 35 Synocure 878 N 60, ej. Arkem (España), resina acrílica con funciones hidroxilo en hidrocarburo aromático.

Synthalat A 0 77, ej. Synthopol Chemie (Alemania)

Synthalat A 045, ej. Synthopol Chemie (Alemania)

Synthalat A 088 MS, ej. Synthopol Chemie (Alemania)

Synthalat A 141 HS 05, ej. Synthopol Chemie (Alemania)

- 40 Synthalat A 060, ej. Synthopol Chemie (Alemania)

Desmophen A XP 2412, ej. Bayer Material Science (Alemania)

Synthalat A-TS 1603, ej. Synthopol Chemie (Alemania)

Acrylamac 332-2629, ej. Momentive (Alemania)

- 45 Un sistema de revestimiento de poliuretano del tipo descrito anteriormente se suministra normalmente como un sistema de dos componentes, donde un paquete comprende el/los componente(s) que contiene(n) hidroxilo, cualquier pigmento, disolvente y aditivo y otro paquete comprende el compuesto que contiene poliisocianato y disolventes exentos de humedad. Las partículas de zinc, el/los pigmento(s) conductor(es) y las microesferas de vidrio huecas se añaden normalmente al paquete que contiene hidroxilo. En la tabla 9 se proporciona un ejemplo de tal revestimiento.

- 50 Otro tipo de sistemas de revestimiento de poliuretano es un sistema de un componente, donde todos los componentes se suministran en el mismo recipiente y la pintura se cura con humedad (normalmente a temperatura ambiente y condiciones ambientales o bajo temperaturas ligeramente mayores, por ejemplo, 60-100°, opcionalmente con la presencia de un acelerador, por ejemplo, un acelerador que comprende estaño. Un ejemplo de tal revestimiento se proporciona en la tabla 8.

En una realización, el sistema aglutinante a base de poliuretano curado con humedad contiene uno o más prepolímeros de isocianato, p. ej., prepolímero de poliisocianato a base de diisocianato de tolueno (TDI, por sus siglas en inglés).

Ejemplos de prepolímeros de isocianato adecuados disponibles comercialmente incluyen:

Desmodur E21 (Bayer Material Science)

5 Desmodur E1361 (Bayer Material Science)

Desmodur E14 (Bayer Material Science)

Desmodur E23 (Bayer Material Science)

Desmodur E 1660 (Bayer Material Science)

Voratron EC 112 (Dow Chemicals)

10 Un sistema de revestimiento de poliuretano del tipo descrito anteriormente se suministra normalmente como un sistema de un componente, donde el paquete comprende uno o más prepolímeros de isocianato, pigmento(s) conductor(es), partículas de zinc, microesferas de vidrio huecas y cualquier pigmento no conductor, carga, disolvente, aditivo, etc.

Las partículas de zinc

15 El material denominado «partículas de zinc» es un material en forma de partículas con un alto contenido de zinc, tal como al menos el 90% en peso de zinc.

El término «material en forma de partículas» abarca tanto partículas finas esféricas o de forma algo irregular como otras formas tales como escamas, discos, esferas, agujas, plaquetas, fibras y varillas. El material en forma de partículas puede ser un polvo o un polvillo.

20 La distribución del tamaño de partícula del material en forma de partículas tiene cierta importancia en las aplicaciones de pintura. Por ejemplo, los materiales en forma de partículas demasiado gruesos provocarían que las partículas se adhirieran a la película de pintura seca. Por lo tanto, en una realización, se usan materiales en forma de partículas con un D_{50} (tamaño medio de partícula) menor que $50\text{ }\mu\text{m}$. En otra forma de realización, se usa un D_{50} menor que $20\text{ }\mu\text{m}$, en otra realización más, se usa un D_{50} menor que $15\text{ }\mu\text{m}$, y en una realización adicional más se usa un D_{50} menor que $12\text{ }\mu\text{m}$.

Además de las observaciones anteriores, las partículas más gruesas de $100\text{ }\mu\text{m}$ deben evitarse tanto como sea posible, ya que pueden sobresalir de la película de pintura. Esto conduciría a defectos en la película de pintura y deterioraría el efecto barrera y las propiedades anticorrosión. Por lo tanto, es útil descartar, p. ej., tamizando, cualquier partícula mayor que $100\text{ }\mu\text{m}$. En la práctica, un D_{99} menor que $100\text{ }\mu\text{m}$ se considera adecuado.

30 La distribución del tamaño de partícula de los materiales puede, p. ej. medirse usando un aparato de difracción láser Helos® Sympatec GmbH. Los parámetros D_{50} y D_{99} son diámetros de partícula equivalentes para los cuales la distribución acumulativa de volumen, Q_3 , asume valores del 50 y el 99%, respectivamente.

35 Los materiales en forma de partículas se pueden fabricar mediante atomización de gas clásica de un correspondiente material de zinc grueso. Como los materiales en forma de partículas obtenidos directamente de tal procedimiento todavía incluyen partículas gruesas, que son incompatibles con la aplicación prevista, se debe realizar una operación de tamizado o de clasificación.

Las partículas de zinc comprendidas en la presente invención también se pueden obtener comercialmente de manera directa. Los proveedores incluyen Purity Zinc Metals, Horsehead Corporation, Umicore, US Zinc, Jiashan Baiwei y Garrison Minerals, entre muchos otros, p. ej., ZMP 4P16, Umicore (Bélgica).

40 En una realización, las partículas de zinc están presentes en la composición de revestimiento de la presente invención en una cantidad de aproximadamente el 10 al 55% en volumen de sólidos, tal como en la cantidad de aproximadamente el 15 al 50% en volumen de sólidos, p. ej., en la cantidad de aproximadamente el 18 al 40% en volumen de sólidos, más particularmente en la cantidad de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 36% en volumen de sólidos, incluso más particularmente en la cantidad de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 30% en volumen de sólidos de la composición de revestimiento mixta. En otra realización, las partículas de zinc están presentes en la composición de revestimiento de la presente invención en una cantidad de aproximadamente el 30 al 50% en volumen de sólidos, tal como en la cantidad del 35 al 45% en volumen de sólidos de la composición de revestimiento mixta.

Microesferas de vidrio huecas

Las microesferas de vidrio huecas sin revestimiento pueden adquirirse comercialmente. Los proveedores incluyen 3M Corporation, Minerals i Derivats SA y Potter Industries.

5 Potter Industries vende sus microesferas huecas de vidrio bajo la marca comercial SPHERICEL®. SPHERICEL® está disponible en varios tamaños, denominados 110P8, 60P18, 45P25, 34P30 y 25P45. Las microesferas 110P8 son ligeramente más pesadas que el agua (en términos de gravedad específica) y tienen una densidad real de 1,1 g/ml, mientras que las densidades de 60P18, 45P25, 34P30 y 25P45 son 0,60 g/ml; 0,45 g/ml; 0,34 g/ml y 0,25 g/ml, respectivamente. Tienen una presión de trabajo máxima de: 68,95 MPa (10.000 psi); 55,16 MPa (8.000 psi); 27,58 MPa (4.000 psi); 20,68 MPa (3000 psi); 5,17 MPa (750 psi), respectivamente.

10 Las microesferas suministradas por Minerals i Derivats SA (producidas por Larand Chem Corp, EE.UU.) bajo el nombre ESFERIGLASS-U6 son esferas de vidrio esféricas, blancas, de densidad ultrabaja con una densidad real de 0,224 g/cm³, una densidad aparente de 0,16 g/cm³ y una absorción de aceite de 38 g/100 cm³. El tamaño de partícula de estas microesferas es tal que el 10% son menores que 15 µm, el 50% son menores que 25 µm y el 90% son menores que 40 µm.

15 Las microesferas de vidrio huecas revestidas se pueden preparar a partir de las microesferas de vidrio huecas no revestidas según el método descrito en el documento US 4.621.024. Sin embargo, las microesferas de vidrio huecas comprendidas en la composición de revestimiento de la invención no están revestidas.

La densidad de las microesferas de vidrio huecas puede influir en el comportamiento de la composición de revestimiento. Así, en una realización actualmente preferida, la densidad real de las microesferas huecas de vidrio es de aproximadamente 0,05 a 0,75; p. ej., 0,1 a 0,5; tal como aproximadamente 0,2 a 0,4 g/cm³.

20 En una realización adicional de la composición de revestimiento de la presente invención, las microesferas de vidrio huecas no están revestidas y tienen una densidad real de aproximadamente 0,05 a 0,75; p. ej. 0,1 a 0,5; tal como aproximadamente 0,2 a 0,4 g/cm³.

25 En otra realización más de la composición de revestimiento de la presente invención, las microesferas de vidrio huecas tienen un tamaño de partícula tal que el 90% tiene un diámetro menor que 120 µm, tal como menor que 100 µm, p. ej., menor que 60 µm, más particularmente menor que 50 µm.

En otra realización más de la composición de revestimiento de la presente invención, las microesferas de vidrio huecas tienen un tamaño de partícula medio tal que el 50% tiene un diámetro menor que 80 µm, tal como menor que 70 µm, p. ej., menor que 60 µm o menor que 50 µm, más particularmente menor que 45 µm.

30 Las microesferas de vidrio huecas están presentes en la composición de revestimiento de la presente invención en una cantidad adecuada para lograr una mayor resistencia a la corrosión. Así, en una realización, las microesferas de vidrio huecas están presentes en una cantidad de entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos de la composición de pintura mezclada, tal como entre el 15 y el 25% en volumen de sólidos, p. ej., entre el 18 y el 24% en volumen de sólidos. En otra realización, las microesferas de vidrio huecas no están revestidas y están presentes en una cantidad de entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos, tal como entre el 15 y el 25% en volumen de sólidos, p. ej., entre el 18 y el 24% en volumen de sólidos. En otra realización más, las microesferas de vidrio huecas no están revestidas, están presentes en una cantidad de entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos, tal como entre el 15 y el 25% en volumen de sólidos, p. ej., entre el 18 y el 24% en volumen de sólidos, y el 90% tiene un diámetro menor que 120 µm, tal como menor que 100 µm, p. ej., menor que 60 µm, más particularmente menor que 50 µm. Más específicamente, en esta realización adicional, las microesferas de vidrio huecas no están revestidas, están presentes en una cantidad de entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos y el 90% tienen un diámetro menor que 120 µm; las microesferas de vidrio huecas no están revestidas, están presentes en una cantidad de entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos y el 90% tienen un diámetro menor que 100 µm; las microesferas de vidrio huecas no están revestidas, están presentes en una cantidad de entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos y el 90% tienen un diámetro menor que 60 µm; las microesferas de vidrio huecas no están revestidas, están presentes en una cantidad de entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos y el 90% tienen un diámetro menor que 50 µm; las microesferas de vidrio huecas no están revestidas, están presentes en una cantidad de entre aproximadamente el 15 y el 25% en volumen de sólidos y el 90% tienen un diámetro menor que 120 µm; las microesferas de vidrio huecas no están revestidas, están presentes en una cantidad entre aproximadamente el 15 y el 25% en volumen de sólidos y el 90% tienen un diámetro menor que 100 µm; las microesferas de vidrio huecas no están revestidas, están presentes en una cantidad entre aproximadamente el 15 y el 25% en volumen de sólidos y el 90% tienen un diámetro menor que 60 µm; las microesferas de vidrio huecas no están revestidas, están presentes en una cantidad entre aproximadamente el 15 y el 25% en volumen de sólidos y el 90% tienen un diámetro menor que 50 µm; las microesferas de vidrio huecas no están revestidas, están presentes en una cantidad entre aproximadamente el 18 y el 24% en volumen de sólidos y el 90% tienen un diámetro menor que 120 µm; las microesferas de vidrio huecas no están revestidas, están presentes en una cantidad entre aproximadamente el 18 y el 24% en volumen de sólidos y el 90% tienen un diámetro menor que 100 µm; las microesferas de vidrio huecas no están revestidas, están presentes en una cantidad entre aproximadamente el 18 y el 24% en volumen de sólidos y el 90% tienen un diámetro menor que 60 µm; las

microesferas de vidrio huecas no están revestidas, están presentes en una cantidad entre aproximadamente el 18 y el 24% en volumen de sólidos y el 90% tienen un diámetro menor que 50 µm.

5 En una realización adicional, las microesferas de vidrio huecas están presentes en una cantidad menor que el 5,9% en peso de la composición, tal como menor que el 5,5% en peso, p. ej., en el intervalo del 0,1 al 5,0% en peso, del 0,2 al 4,5% en peso, del 0,5 al 4,0% en peso o del 1,0 al 3,0% en peso de la composición.

En una realización actualmente preferida, las microesferas de vidrio huecas no se añaden a los componentes restantes hasta después de cualquier trituración final.

Pigmentos conductores

10 El pigmento conductor comprendido en la composición de revestimiento de la presente invención puede seleccionarse del grupo que consiste en grafito, negro de humo, pigmentos de aluminio, óxido de hierro negro, óxido de estaño dopado con antimonio, óxido de indio y estaño, mica revestida con óxido de estaño dopado con antimonio, nanotubos de carbono, fibras de negro de humo, grafeno y cualquier mezcla de los mismos. En una realización, el pigmento conductor se selecciona de grafito, negro de humo, pigmentos de aluminio, óxido de estaño dopado con antimonio, nanotubos de carbono, negro de humo y cualquier mezcla de los mismos. En una realización adicional, el pigmento conductor se selecciona entre grafito, negro de humo, nanotubos de carbono y cualquier mezcla de los mismos. En otra realización, el pigmento conductor es grafito. En otra realización más, el pigmento conductor es negro de humo.

En el contexto de la presente invención, cuando se hace referencia a «grafito», el término se usa en el sentido de que todavía puede lo reconocer el experto en la materia como grafito *per se* y no que de alguna manera se incorpore a otros materiales, en particular zinc, mediante enlaces químicos o de otro modo.

20 En la composición de revestimiento de la presente invención, el pigmento conductor, como el grafito o el negro de humo, siendo actualmente más preferido el grafito, está presente en una realización en una cantidad entre aproximadamente el 0,5 y el 5,0% en volumen de sólidos, como aproximadamente del 0,5 al 4,0% en volumen de sólidos, p. ej. de aproximadamente el 1,0 al 3,0% en volumen de sólidos, más particularmente de aproximadamente el 1,5 al 2,5% en volumen de sólidos de la composición de revestimiento.

25 En una realización adicional, la composición de revestimiento de la invención comprende grafito en una cantidad menor que el 4% en peso de la composición total, tal como aproximadamente del 0,1 al 3,8% en peso de las composiciones totales, p. ej., del 0,5 al 3,5% en peso de la composición total.

Los pigmentos conductores comprendidos en la presente invención pueden obtenerse comercialmente de manera directa.

30 Ejemplos de pigmentos conductores adecuados son:

Graphit AF96/97 Graphitwerk Kropfmühl AG - Alemania (grafito)

Cond 8/96, Graphite Týn, spol, s.r.o. - República Checa (grafito micronizado)

DonaCarbo S-241, Osaka Gas Chemicals Co, Ltd - Japón (fibra de carbono)

Minatec 40 cm, Merck KGaA - Alemania (mica revestida con óxido de estaño dopado con antimonio)

35 Raven 1000, ej. Columbian Carbon - EE.UU. (negro de humo)

Negro de humo Powercarbon 4300F, ej. Yongfeng Chemicals - China

Lamp black 103, ej. Degussa AG - Alemania (negro de humo)

Special Black 1000, ej. Orion Engineered Carbons GmbH - Alemania (negro de humo)

Otros constituyentes

40 La composición de pintura puede comprender plastificantes. Ejemplos de plastificantes son resinas hidrocarbonadas, ftalatos y alcohol bencílico. En una realización, la composición de pintura comprende una resina hidrocarbonada como plastificante.

45 La composición de pintura puede comprender otros constituyentes de pintura como resultará evidente para el experto en la técnica. Ejemplos de tales constituyentes de pintura son pigmentos no conductores, p. ej. TiO₂, óxidos de hierro amarillos o rojos, azul de cobalto, vanadatos de bismuto y pigmentos orgánicos; rellenos, p. ej., silicatos de Al/K/Na (p. ej., silicato MN/SA 15 12/2009. Minerals I Derivats SA, España), talco, mica y BaSO₄; aditivos (por ejemplo, agentes humectantes, agentes dispersantes, eliminadores, agentes reológicos, agentes espesantes, agentes desespumantes y agentes tixotrópicos (como bentonitas)).

En la composición de pintura, la cantidad total de rellenos y pigmentos no conductores puede estar en el intervalo de del 0-50%, como del 0-40%, del 0-30% o del 0-25% en volumen de sólidos de la composición de pintura mezclada. Como alternativa, la cantidad total de cargas y pigmentos no conductores puede estar en el intervalo del 5-40% en volumen de sólidos, tal como en el intervalo del 10-35% en volumen de sólidos.

- 5 En la composición de pintura, la cantidad total de aditivos puede estar en el intervalo del 0-10%, tal como del 0,1-8% en volumen de sólidos de la composición de pintura mezclada.

En una realización, la composición de revestimiento de la invención tiene un contenido menor que el 10% en peso de CaSiO_3 modificado con relleno, también conocida como «wollastonita».

- 10 En otra realización, la composición de pintura comprende uno o más aditivos seleccionados del grupo de agentes humectantes y agentes dispersantes. Los agentes humectantes y dispersantes ayudan a lograr una dispersión homogénea del material de zinc en forma de partículas. Ejemplos de agentes humectantes y agentes dispersantes adecuados son:

Cargill Lecikote 20 ej. Cargill Foods (Bélgica)

Lipotin 100 ej. Degussa Texturant Systems (Alemania)

- 15 Nuosperse 657 ej. Elementis Specialties (Países Bajos)

Anti Terra U ej. BYK Chemie (Alemania)

Disperbyk 164 ej. BYK Chemie (Alemania)

Anti Terra 204 ej. BYK Chemie (Alemania)

- 20 La composición de pintura puede comprender aceleradores epoxídicos. Los ejemplos son fenoles sustituidos tales como 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, p-terc-butilfenol, nonilfenol, etc. o ácido salicílico. Los ejemplos incluyen Ancamine K54 de Air Products Plc. (Reino Unido). Los aceleradores epoxídicos se pueden incluir en una cantidad del 0 al 7% en volumen de sólidos, tal como aproximadamente del 0,5 al 6% en volumen de sólidos, p. ej., aproximadamente del 1 al 5% en volumen de sólidos, más específicamente aproximadamente del 2 al 4% en volumen de sólidos.

- 25 Ejemplos de modificadores epoxídicos adecuados comprenden, p. ej., aceites, derivados del aceite, aceites modificados tales como aceite de linaza y derivados del mismo, aceite de ricino y derivados del mismo, aceite de soja y derivados del mismo.

- 30 La composición de pintura también puede comprender diluyentes epoxídicos reactivos, tales como diluyentes de las clases de glicidil éteres monofuncionales de compuestos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Los ejemplos incluyen Cardolite NC 513 de Cardanol Chemicals (EE.UU.), Araldite DY-E/BD, ej. Huntsman Advanced Materials - Alemania y Cardura E10P ej. Momentive - Países Bajos. Los diluyentes epoxídicos se pueden incluir en una cantidad del 0 al 9% en volumen de sólidos, tal como aproximadamente del 2,5 al 8% en volumen de sólidos, p. ej. aproximadamente del 3 al 7% en volumen de sólidos, más particularmente aproximadamente del 4 al 6% en volumen de sólidos.

La composición de pintura también puede comprender flexibilizadores epoxídicos.

- 35 La composición de pintura según la invención comprende un disolvente o disolventes. Ejemplos de disolventes son agua; alcoholes, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol o alcohol bencílico; mezclas de alcohol/agua, como mezclas de etanol/agua; hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, tales como trementina mineral, ciclohexano, tolueno, xileno y nafta disolvente; cetonas, tales como metil etil cetona, acetona, metil isobutil cetona, metil isoamil cetona, alcohol de diacetona y ciclohexanona; éter alcoholes, tales como 2-butoxietanol, éter monometílico de propilenglicol y butildiglicol; ésteres, tales como acetato de metoxipropilo, acetato de n-butilo y acetato de 2-etoxietilo; y mezclas de los mismos.

- 40 Dependiendo de la técnica de aplicación, es deseable que la pintura comprenda disolvente(s) de modo que la relación de volumen de sólidos (RVS - relación entre el volumen de constituyentes sólidos y el volumen total) - también denominada VS% - esté en el intervalo del 30-100%, como del 50-100%, en particular del 55-100% p. ej., del 60-100%.

La RVS se determina según ISO 3233 o ASTM D 2697 con la modificación de que el secado se realiza a 20°C y un 60% de humedad relativa durante 7 días en lugar de secar a temperaturas más altas.

Kit de partes

- 50 Como se mencionó anteriormente, el sistema aglutinante comprendido en la composición de revestimiento de la invención, a base de resina epoxídica o de otro tipo, puede contener uno o más agentes de curado. La persona experta reconocerá que el agente de curado se puede mezclar ventajosamente con los componentes restantes del sistema

aglutinante, p. ej., una resina epoxídica, en el lugar poco antes de su aplicación. Dichos componentes restantes del sistema aglutinante se denominan a menudo «componente base» y en el contexto de la presente invención el término «componente base» significa los componentes del sistema aglutinante distintos de dicho o dichos agentes de curado.

- 5 Por tanto, otro aspecto de la invención se refiere a un kit de partes que contiene una composición de revestimiento como se define en la presente memoria que comprende dos o más recipientes, en donde un recipiente contiene uno o más agentes de curado y otro recipiente contiene el componente base.

10 Los componentes de la composición de revestimiento de la invención tal como se define en la presente memoria distintos del sistema aglutinante y el agente de curado pueden estar contenidos en cualquiera de los dos recipientes del kit de partes o, posiblemente, en uno o más recipientes adicionales. Normalmente, dichos componentes estarán presentes en el recipiente que contiene dicho componente base. Así, en una realización, los componentes de la composición de revestimiento de la invención distintos del agente de curado están contenidos en el recipiente que contiene el componente base.

15 En una realización particular del kit de partes según la presente invención, un sistema aglutinante modificado con polisiloxano comprende una parte de resina epoxídica y una parte aglutinante de polisiloxano y polisiloxano (modificado) con funciones amino, que se mantienen en dos recipientes separados y se mezclan justo antes de su uso. Así, en una realización, el pigmento conductor y las microesferas de vidrio huecas se añaden a la parte de resina epoxídica mientras que las partículas de zinc se añaden a la parte que contiene resina de polisiloxano.

Realizaciones específicas

20 Para cada uno de los componentes a), b), c) y d) como se describe en la presente memoria para la composición de pintura de la invención, se han descrito varias realizaciones específicas. Se contempla seriamente combinar cada una de dichas realizaciones específicas para el componente a) con cada una de dichas realizaciones específicas para el componente b), cada una de dichas realizaciones específicas para el componente c), y cada una de dichas realizaciones específicas para el componente d).

Más específicamente, una realización de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

- 25 a) un sistema aglutinante a base de resina epoxídica,
- b) partículas de zinc con un D_{50} menor que $20\ \mu\text{m}$ presentes en una cantidad de aproximadamente el 10 al 55% en volumen de sólidos,
- c) microesferas de vidrio huecas sin revestimiento presentes en una cantidad entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos, y teniendo el 90% un diámetro menor que $50\ \mu\text{m}$, y
- 30 d) un pigmento conductor seleccionado del grupo que consiste en grafito, negro de humo, nanotubos de carbono y cualquier mezcla de los mismos.

Otra realización de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

- a) un sistema aglutinante a base de resina epoxídica,
- 35 b) partículas de zinc con un D_{50} menor que $20\ \mu\text{m}$ presentes en una cantidad de aproximadamente el 10 al 55% en volumen de sólidos,
- c) microesferas de vidrio huecas sin revestimiento presentes en una cantidad entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos, y teniendo el 90% un diámetro menor que $50\ \mu\text{m}$, y
- d) grafito.

Otra realización más de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

- 40 a) un sistema aglutinante a base de resina epoxídica,
- b) partículas de zinc con un D_{50} menor que $20\ \mu\text{m}$ presentes en una cantidad de aproximadamente el 10 al 55% en volumen de sólidos,
- c) microesferas de vidrio huecas no revestidas presentes en una cantidad entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos, y teniendo el 90% un diámetro menor que $120\ \mu\text{m}$, y
- 45 d) un pigmento conductor seleccionado del grupo que consiste en grafito, negro de humo, nanotubos de carbono y cualquier mezcla de los mismos.

Otra realización más de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

- a) un sistema aglutinante a base de resina epoxídica,

b) partículas de zinc con un D_{50} menor que 20 μm presentes en una cantidad de aproximadamente el 10 al 55% en volumen de sólidos,

c) microesferas de vidrio huecas no revestidas presentes en una cantidad entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos, y teniendo el 90% un diámetro menor que 120 μm , y

5 d) grafito.

Una realización adicional de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

a) un sistema aglutinante a base de resina epoxídica,

b) partículas de zinc con un D_{50} menor que 20 μm presentes en una cantidad de aproximadamente el 18 al 40% en volumen de sólidos,

10 c) microesferas de vidrio huecas sin revestimiento presentes en una cantidad entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos, y teniendo el 90% un diámetro menor que 50 μm , y

d) un pigmento conductor seleccionado del grupo que consiste en grafito, negro de humo, nanotubos de carbono y cualquier mezcla de los mismos.

Otra realización de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

15 a) un sistema aglutinante a base de resina epoxídica,

b) partículas de zinc con un D_{50} menor que 20 μm presentes en una cantidad de aproximadamente el 18 al 40% en volumen de sólidos,

c) microesferas de vidrio huecas sin revestimiento presentes en una cantidad entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos, y teniendo el 90% un diámetro menor que 50 μm , y

20 d) grafito.

Otra realización más de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

a) un sistema aglutinante a base de resina epoxídica,

b) partículas de zinc con un D_{50} menor que 20 μm presentes en una cantidad de aproximadamente el 18 al 40% en volumen de sólidos,

25 c) microesferas de vidrio huecas no revestidas presentes en una cantidad entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos, y teniendo el 90% un diámetro menor que 120 μm , y

d) un pigmento conductor seleccionado del grupo que consiste en grafito, negro de humo, nanotubos de carbono y cualquier mezcla de los mismos.

Otra realización más de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

30 a) un sistema aglutinante a base de resina epoxídica,

b) partículas de zinc con un D_{50} menor que 20 μm presentes en una cantidad de aproximadamente el 18 al 40% en volumen de sólidos,

c) microesferas de vidrio huecas no revestidas presentes en una cantidad entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos, y teniendo el 90% un diámetro menor que 120 μm , y

35 d) grafito.

Las realizaciones específicas también pueden comprender sistemas aglutinantes a base de polisiloxano. Por tanto, una realización de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

a) un sistema aglutinante a base de polisiloxano,

40 b) partículas de zinc con un D_{50} menor que 20 μm presentes en una cantidad de aproximadamente el 10 al 55% en volumen de sólidos,

c) microesferas de vidrio huecas sin revestimiento presentes en una cantidad entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos, y teniendo el 90% un diámetro menor que 50 μm , y

d) un pigmento conductor seleccionado del grupo que consiste en grafito, negro de humo, nanotubos de carbono y cualquier mezcla de los mismos.

Otra realización de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

- a) un sistema aglutinante a base de polisiloxano,
- b) partículas de zinc con un D_{50} menor que $20\ \mu\text{m}$ presentes en una cantidad de aproximadamente el 10 al 55% en volumen de sólidos,
- 5 c) microesferas de vidrio huecas sin revestimiento presentes en una cantidad entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos, y teniendo el 90% un diámetro menor que $50\ \mu\text{m}$, y
- d) grafito.

Otra realización más de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

- a) un sistema aglutinante a base de polisiloxano,
- 10 b) partículas de zinc con un D_{50} menor que $20\ \mu\text{m}$ presentes en una cantidad de aproximadamente el 10 al 55% en volumen de sólidos,
- c) microesferas de vidrio huecas no revestidas presentes en una cantidad entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos, y teniendo el 90% un diámetro menor que $120\ \mu\text{m}$, y
- 15 d) un pigmento conductor seleccionado del grupo que consiste en grafito, negro de humo, nanotubos de carbono y cualquier mezcla de los mismos.

Otra realización más de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

- a) un sistema aglutinante a base de polisiloxano,
- b) partículas de zinc con un D_{50} menor que $20\ \mu\text{m}$ presentes en una cantidad de aproximadamente el 10 al 55% en volumen de sólidos,
- 20 c) microesferas de vidrio huecas no revestidas presentes en una cantidad entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos, y teniendo el 90% un diámetro menor que $120\ \mu\text{m}$, y
- d) grafito.

Una realización adicional de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

- a) un sistema aglutinante a base de polisiloxano,
- 25 b) partículas de zinc con un D_{50} menor que $20\ \mu\text{m}$ presentes en una cantidad de aproximadamente el 18 al 40% en volumen de sólidos,
- c) microesferas de vidrio huecas sin revestimiento presentes en una cantidad entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos, y teniendo el 90% un diámetro menor que $50\ \mu\text{m}$, y
- 30 d) un pigmento conductor seleccionado del grupo que consiste en grafito, negro de humo, nanotubos de carbono y cualquier mezcla de los mismos.

Otra realización de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

- a) un sistema aglutinante a base de polisiloxano,
- b) partículas de zinc con un D_{50} menor que $20\ \mu\text{m}$ presentes en una cantidad de aproximadamente el 18 al 40% en volumen de sólidos,
- 35 c) microesferas de vidrio huecas sin revestimiento presentes en una cantidad entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos, y teniendo el 90% un diámetro menor que $50\ \mu\text{m}$, y
- d) grafito.

Otra realización más de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

- a) un sistema aglutinante a base de polisiloxano,
- 40 b) partículas de zinc con un D_{50} menor que $20\ \mu\text{m}$ presentes en una cantidad de aproximadamente el 18 al 40% en volumen de sólidos,
- c) microesferas de vidrio huecas no revestidas presentes en una cantidad entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos, y teniendo el 90% un diámetro menor que $120\ \mu\text{m}$, y

d) un pigmento conductor seleccionado del grupo que consiste en grafito, negro de humo, nanotubos de carbono y cualquier mezcla de los mismos.

Otra realización más de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

- a) un sistema aglutinante a base de polisiloxano,
- 5 b) partículas de zinc con un D_{50} menor que 20 μm presentes en una cantidad de aproximadamente el 18 al 40% en volumen de sólidos,
- c) microesferas de vidrio huecas no revestidas presentes en una cantidad entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos, y teniendo el 90% un diámetro menor que 120 μm , y
- d) grafito.

10 Las realizaciones específicas también pueden comprender sistemas aglutinantes a base de poliuretano. Por tanto, una realización de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

- a) un sistema aglutinante a base de poliuretano,
- b) partículas de zinc con un D_{50} menor que 20 μm presentes en una cantidad de aproximadamente el 10 al 55% en volumen de sólidos,
- 15 c) microesferas de vidrio huecas sin revestimiento presentes en una cantidad entre aproximadamente el 10 y el 30% en volumen de sólidos, y teniendo el 90% un diámetro menor que 50 μm , y
- d) un pigmento conductor seleccionado del grupo que consiste en grafito, negro de humo, nanotubos de carbono y cualquier mezcla de los mismos.

Otra realización de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

- 20 a) un sistema aglutinante a base de poliuretano,
- b) partículas de zinc con un D_{50} menor que 20 μm presentes en una cantidad de aproximadamente el 10 al 55% en volumen de sólidos,
- c) microesferas huecas de vidrio no revestidas presentes en una cantidad entre aproximadamente el 0,2 y el 4,5% en peso y teniendo el 90% un diámetro menor que 50 μm , y
- 25 d) grafito.

Otra realización más de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

- a) un sistema aglutinante a base de poliuretano,
- b) partículas de zinc con un D_{50} menor que 20 μm presentes en una cantidad de aproximadamente el 10 al 55% en volumen de sólidos,
- 30 c) microesferas huecas de vidrio no revestidas presentes en una cantidad entre aproximadamente el 0,2 y el 4,5% en peso y teniendo el 90% un diámetro menor que 120 μm , y
- d) un pigmento conductor seleccionado del grupo que consiste en grafito, negro de humo, nanotubos de carbono y cualquier mezcla de los mismos.

Otra realización más de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

- 35 a) un sistema aglutinante a base de poliuretano,
- b) partículas de zinc con un D_{50} menor que 20 μm presentes en una cantidad de aproximadamente el 10 al 55% en volumen de sólidos,
- c) microesferas huecas de vidrio no revestidas presentes en una cantidad entre aproximadamente el 0,2 y el 4,5% en peso y teniendo el 90% un diámetro menor que 120 μm , y
- 40 d) grafito.

Una realización adicional de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

- a) un sistema aglutinante a base de poliuretano,

b) partículas de zinc con un D_{50} menor que 20 μm presentes en una cantidad de aproximadamente el 18 al 40% en volumen de sólidos,

c) microesferas huecas de vidrio no revestidas presentes en una cantidad entre aproximadamente el 0,2 y el 4,5% en peso y teniendo el 90% un diámetro menor que 50 μm , y

5 d) un pigmento conductor seleccionado del grupo que consiste en grafito, negro de humo, nanotubos de carbono y cualquier mezcla de los mismos.

Otra realización de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

a) un sistema aglutinante a base de poliuretano,

10 b) partículas de zinc con un D_{50} menor que 20 μm presentes en una cantidad de aproximadamente el 18 al 40% en volumen de sólidos,

c) microesferas huecas de vidrio no revestidas presentes en una cantidad entre aproximadamente el 0,2 y el 4,5% en peso y teniendo el 90% un diámetro menor que 50 μm , y

d) grafito.

Otra realización más de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

15 a) un sistema aglutinante a base de poliuretano,

b) partículas de zinc con un D_{50} menor que 20 μm presentes en una cantidad de aproximadamente el 18 al 40% en volumen de sólidos,

c) microesferas huecas de vidrio no revestidas presentes en una cantidad entre aproximadamente el 0,2 y el 4,5% en peso y teniendo el 90% un diámetro menor que 120 μm , y

20 d) un pigmento conductor seleccionado del grupo que consiste en grafito, negro de humo, nanotubos de carbono y cualquier mezcla de los mismos.

Otra realización más de la invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende:

a) un sistema aglutinante a base de poliuretano,

25 b) partículas de zinc con un D_{50} menor que 20 μm presentes en una cantidad de aproximadamente el 18 al 40% en volumen de sólidos,

c) microesferas huecas de vidrio no revestidas presentes en una cantidad entre aproximadamente el 0,2 y el 4,5% en peso y teniendo el 90% un diámetro menor que 120 μm , y

d) grafito.

Sistemas de revestimiento

30 El término «aplicar» se usa en su sentido normal en la industria de la pintura. Así, la «aplicación» se lleva a cabo mediante cualquier medio convencional, p. ej. con brocha, con rodillo, mediante pulverización sin aire, mediante pulverización con aire, por inmersión, etc. La forma comercialmente más interesante de «aplicar» la composición de revestimiento es mediante pulverización. La pulverización se efectúa mediante un equipo de pulverización convencional conocido por el experto en la técnica. El revestimiento se aplica normalmente en un espesor de película seca de 5-300 μm , tal como 5-125 μm o 25-300 μm .

En una realización particular de la invención, se aplica posteriormente una composición de revestimiento exterior sobre dicho revestimiento que contiene zinc. El revestimiento exterior es normalmente de una composición de revestimiento seleccionada entre composiciones de revestimiento a base de resina epoxídica, composiciones de revestimiento a base de poliuretano, composiciones de revestimiento de base acrílica, composición de revestimiento a base de poliurea, composiciones de revestimiento a base de polisiloxano y composiciones de revestimiento a base de polímero fluorado. Además, el revestimiento exterior se aplica normalmente en un espesor de película seca de 30-300 μm , tal como 30-200 μm o 35-300 μm .

En una variante particular de la misma, en primer lugar se aplica posteriormente una composición de revestimiento intermedio sobre dicho revestimiento que contiene zinc, después de lo cual se aplica el revestimiento exterior sobre el revestimiento intermedio. El revestimiento intermedio es normalmente de una composición de revestimiento seleccionada entre composiciones de revestimiento a base de resina epoxídica, composiciones de revestimiento de base acrílica y composiciones de revestimiento a base de poliuretano. Además, el revestimiento intermedio se aplica normalmente en un espesor de película seca de 50-200 μm . En una realización, se aplica un primer revestimiento a base de resina epoxídica según la presente invención, seguido de un revestimiento exterior que contiene resina a base de poliuretano.

- Por lo tanto, la presente invención también proporciona una estructura revestida que comprende una estructura metálica que tiene un primer revestimiento de la composición de revestimiento que contiene zinc definida en la presente memoria aplicada sobre al menos una parte de la estructura metálica en un espesor de película seca de 5-100 μm o 5-300 μm , como 25-300 μm ; y un revestimiento exterior aplicado sobre dicho revestimiento que contiene zinc en un espesor de película seca de 30-300 μm , tal como 30-200 μm . Preferiblemente, el revestimiento exterior es de una composición de revestimiento seleccionada entre composiciones de revestimiento a base de resina epoxídica, composiciones de revestimiento a base de poliuretano, composiciones de revestimiento de base acrílica, composición de revestimiento a base de poliurea, composiciones de revestimiento a base de polisiloxano y composiciones de revestimiento a base de polímeros fluorados.
- En una variante interesante de la misma, se ha aplicado un revestimiento intermedio sobre dicho revestimiento que contiene zinc en un espesor de película seca de 50-200 μm antes de la aplicación de la composición de revestimiento exterior. Preferiblemente, el revestimiento intermedio es una composición de revestimiento seleccionada entre composiciones de revestimiento a base de resina epoxídica, composiciones de revestimiento de base acrílica y composiciones de revestimiento a base de poliuretano.
- La estructura se selecciona normalmente de equipos marinos fijos o flotantes, p. ej. para la industria del petróleo y el gas, como plataformas petrolíferas, puentes, contenedores, refinerías, industria petroquímica, centrales eléctricas, tanques de almacenamiento, grúas, molinos de viento, estructuras de acero que forman parte de estructuras civiles, p. ej., aeropuertos, estadios y edificios altos.
- La estructura es de metal, en particular acero.
- Preparación de la composición de la pintura
- La pintura se puede preparar mediante cualquier técnica adecuada que se use comúnmente en el campo de la producción de pintura. Así, los diversos componentes pueden mezclarse usando un dispersor de alta velocidad, un molino de bolas, un molino de perlas, un molino de tres rodillos, etc. Las pinturas según la invención se pueden filtrar usando filtros de mangas, filtros patrón, filtros de separación de alambre, filtros de alambre de cuña, filtros de borde metálico, filtros de limpieza de turno EGLM (ej. Cuno), filtros de deformación DELTA (ej. Cuno) y filtros de colador Jenag (ej. Jenag), o por filtración por vibración.
- Normalmente, los componentes sólidos de la composición de pintura se mezclan y se trituran. Sin embargo, ventajosamente las microesferas de vidrio huecas no se incluyen hasta después de que haya tenido lugar la trituración. Así, en una realización, las microesferas de vidrio huecas se incluyen en la composición de pintura de la invención después del triturado de los componentes de pintura restantes. En una realización adicional, la invención comprende una composición de pintura que se puede obtener incluyendo las microesferas de vidrio huecas después del triturado de los componentes de pintura restantes.
- La composición de pintura se puede preparar como pintura de un componente o mezclando dos o más componentes, p. ej., dos premezclas, una premezcla que comprende una o más resinas y una premezcla que comprende uno o más agentes de curado. O como un sistema de tres componentes donde una premezcla comprende una o más resinas, y una premezcla comprende uno o más agentes de curado y un tercer recipiente comprende las partículas de zinc.
- Las microesferas de vidrio huecas y el pigmento conductor pueden añadirse, juntos o por separado, a cualquiera de los componentes en una composición de pintura preparada a partir de dos o más componentes.
- Debe entenderse que cuando se hace referencia a la composición de pintura, es la composición de pintura mixta. Además, todas las cantidades indicadas como porcentaje en volumen de sólidos de la pintura deben entenderse como porcentaje en volumen de sólidos de la composición de pintura mezclada, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de paneles de prueba

- Los paneles de acero se revisten con 1x70 μm de la pintura que hay que probar. Los paneles de acero (10 x 15 cm x 1,6 mm) son de acero dulce laminado en frío, granallado a Sa 3 (ISO 8501-1), con un perfil de superficie equivalente a BN 9 (Rugotest número 3). Una vez revestidas las muestras, los paneles se acondicionan a una temperatura de 23 $\pm$ 2°C y 50 $\pm$ 5% de humedad relativa durante un período de 7 días.

Prueba de niebla salina, según la norma ISO 9227, niebla salina neutra

- Este método se realiza para evaluar la resistencia a la corrosión de un sistema de revestimiento mediante la reproducción de la corrosión que se produce en una atmósfera que contiene niebla salina o salpicaduras.

Las condiciones de funcionamiento de la prueba de niebla salina son una pulverización constante con una solución de NaCl al 5% a 35°C.

Una vez finalizada la exposición, se evalúan las ampollas y el óxido en ambos paneles y alrededor de la marca (en milímetros desde el centro), según ISO 4628-2 e ISO 4628-3, respectivamente. El agrietamiento se evalúa según ISO 4628-4.

La adherencia se evalúa según la norma ISO 4624 (pruebas de arranque).

- 5 Después de eliminar el revestimiento en una marca mediante un método adecuado (limpieza mecánica o química), el ancho de la corrosión se mide en nueve puntos. La fluencia del óxido, M , se calcula a partir de la ecuación $M = (C - W)/2$, donde C es el promedio de las nueve medidas de ancho y W es el ancho original del trazo (0,5 mm).

Preparación de composiciones de revestimiento

El componente 1 se preparó de la siguiente manera:

- 10 La(s) resina(s) epoxídica(s), el relleno, el agente humectante, el agente dispersante, el eliminador, el agente reológico y el espesante y el 60% de los disolventes (xileno:n-butanol 3:1 en peso) se mezclaron previamente en un mezclador de alta velocidad equipado con un disco impulsor (90 mm de diámetro) en una lata de 2,5 litros durante 15 minutos a 105 rad/s (1000 rpm). A continuación, se añadieron las partículas de zinc y se mezclaron durante aproximadamente 15 minutos a 209 rad/s (2000 rpm). Se añadieron microesferas con agitación lenta junto con el 30% de los disolventes.
- 15 Luego se añadió el 10% restante de disolvente.

El componente 2 se preparó de la siguiente manera:

- La poliaminoamida y el diluyente epoxídico reactivo se mezclaron con un 50% de disolvente. Después de un mínimo de 16 horas, se premezclaron el acelerador epoxídico, el relleno, el grafito, el antiespumante y el agente tixotrópico en un mezclador de alta velocidad equipado con un disco impulsor (90 mm de diámetro) en una lata de 2,5 litros durante 15 minutos a 105 rad/s (1000 rpm). Luego se mezclaron alcohol bencílico y el 50% restante de disolvente.
- 20

Justo antes de la aplicación, se añadió el componente 2 al componente 1 y la composición de pintura se mezcló hasta obtener una mezcla homogénea.

Tabla 1. Formulación básica de pinturas a base de resina epoxídica

Tabla 1	Pintura modelo A	Pintura modelo B	Pintura modelo C	Pintura modelo D	Pintura modelo E	Pintura modelo F	Pintura modelo G
Componente 1:	% VS	% VS	% VS	% VS	% VS	% VS	% VS
Compuesto con función epoxi							
Resina epoxídica (aglutinante epoxídico bisfenol A glicidil éter, Araldite GZ 7071X75CH, ej. Huntsman Advanced Materials - Suiza)	17	17	17	17	16	24	24
Resina epoxídica (bisfenol A-epiclorhidrina, Araldite DY-E/BD, ej. Huntsman Advanced Materials - Alemania)	8	8	8	8	8	4	4
Partículas de zinc, ZMP 4P16, Umicore - Bélgica	22	22	22	22	34	34	43
Sienita nefelínica, silicato de Al/K/Na, relleno - silicato MN/SA 15 12/2009, Minerals i Derivats SA - España	11	32	13	34		3	3
Aditivos ¹⁾	3	3	3	3	3	4	4
Disolventes:							
Xileno							
Butanol							
Esferas de vidrio de aluminosilicato sin revestimiento (Esferiglass-U6, Minerals i Derivats SA - España)	21		21		23	9	
Componente total 1:	82	82	84	84	84	78	78
Componente 2:							
Poliaminoamida (Crayamid 140, Arkema - Italia)	8	8	8	8	8	13	13
Diluyente epoxídico reactivo (Cardolite NC 513, Cardanol Chemicals - EE.UU.)	5	5	5	5	4	5	5

Acelerador epoxídico (ancamine K54, Air Products Plc - Reino Unido)	3	3	3	3	2	3	3
Grafito macrocristalino, Graphit AF 96/97, Graphitwerk Kropfmühl AG - Alemania	2	2			2		
Aditivos ²⁾	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Alcohol bencílico							
Componente total 2:	18	18	16	16	16	21	21
Total de los componentes 1 y 2:	100	100	100	100	100	100	100
CVP,% ³⁾	57,6	57,6	57,6	57,6	58,9	51,3	51,3
RVS,%	72,1	72,1	72,1	72,1	77,3	61,4	61,4
RVS,% Componente 1	72,8	72,8	72,8	72,8	79,5	61,7	61,7
RVS,% Componente 2	69,1	69,1	69,1	69,1	68,5	60,2	60,2
Relación de mezcla en volumen, componente 1/2	3:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1	4:1

¹⁾ Agentes humectantes/dispersantes/eliminadores/reológicos/espesantes

²⁾ Antiespumantes/tixotrópicos

³⁾ CVP: Concentración volumétrica de pigmento. La relación entre el volumen de pigmento y el volumen de material no volátil total.

5 Resultados

Tabla 2: Resultados de fluencia del óxido, M

Composición de pintura	Fluencia máxima relativa de óxido 924 h, SST*	Fluencia de óxido promedio relativa 924 h, SST*
Pintura modelo A	100	100
Pintura modelo B	213	643
Pintura modelo C	213	657
Pintura modelo D	287	943

* Fluencia del óxido en relación con la composición según la invención. Cuanto menor sea la fluencia relativa del óxido, mejor será el rendimiento.

Tabla 3: Resultados de fluencia del óxido, M

Composición de pintura	Fluencia del óxido promedio relativa 6000 h, SST*
Pintura modelo E	100
Pintura modelo F	188
Pintura modelo G	200

10 * Fluencia de óxido en relación con la composición según la invención. Cuanto menor sea la fluencia del óxido relativa, mejor será el rendimiento.

De la tabla 2 y 3 es evidente que las pinturas modelo A y E comprendidas por la presente invención muestran una mejora significativa en la fluencia del óxido en comparación con las pinturas modelo comparativas B, C, D, F y G.

Ejemplo 2

15 Preparación de paneles de prueba

Los paneles de acero se revisten con 1x80 µm de la pintura que hay que probar. Los paneles de acero (75x150x10 mm) son de acero dulce laminado en frío, granallado a Sa2 ½ (ISO 8501-1), con un perfil de superficie equivalente a BN 9 (Rugotest número 3). Una vez revestidas las muestras, los paneles se acondicionan a una temperatura de 23±2°C y 50±5% de humedad relativa durante un período de 7 días.

20 Prueba de niebla salina, según la norma ISO 4628-3: 2003, niebla salina neutra

Este método se realiza para evaluar la resistencia a la corrosión de un sistema de revestimiento mediante la reproducción de la corrosión que se produce en una atmósfera que contiene niebla salina o salpicaduras.

Las condiciones de funcionamiento de la prueba de niebla salina son una pulverización constante con una solución de NaCl al 5% a 35°C.

La SST se evaluó por la norma ISO 4628-3: 2003 con la que se mide el estado de oxidación en un panel revestido.

Preparación de composiciones de revestimiento

5 El componente 1 se preparó de la siguiente manera:

La(s) resina(s) epoxídica(s) alifática(s), el pigmento extensor/relleno, el agente humectante y dispersante, el agente reológico y espesante y el agente antiespumante, el grafito se mezclaron previamente en un mezclador de alta velocidad equipado con un disco impulsor (90 mm de diámetro) en una lata de 2 litros durante 15 minutos a 157 rad/s (1500 rpm). Se añadieron microesferas con agitación lenta a 63 rad/s (600 rpm) junto con el 10% de los disolventes.

10 A continuación, se añadió el 90% restante de disolvente.

El componente 2 se preparó de la siguiente manera:

La resina de siloxano con funciones amino y el polisiloxano, el agente antiespumante, el agente tixotrópico, el agente humectante y dispersante se mezclaron previamente en un mezclador de alta velocidad equipado con un disco impulsor (90 mm de diámetro) en una lata de 2 litros durante 15 minutos a 126 rad/s (1200 rpm). Se añadieron las partículas de zinc con un 10% de disolvente y se mezclaron durante aproximadamente 15 minutos a 209 rad/s (2000 rpm). A continuación, se añadió el 90% restante de disolvente.

15

Al preparar las pinturas del modelo comparativo se omitió el paso de agregar grafito y/o esferas de vidrio.

Justo antes de la aplicación, se añadió el componente 2 al componente 1 y la composición de pintura se mezcló hasta obtener una mezcla homogénea.

20

Tabla 4. Formulación básica de pinturas a base de polisiloxano

Tabla 4	Pintura modelo A	Pintura modelo B	Pintura modelo C	Pintura modelo D
Componente 1:	% VS	% VS	% VS	% VS
Resina epoxídica alifática (resina Adeka EP-4080E ADEKA Corporation - Japón)	21,8	20,3	20,4	21,9
Carbonato de calcio, recubierto con ácido esteárico, pigmento extensor	2,8	17,9	19,3	4,2
Grafito macrocristalino, pigmento negro 10	1,9	1,8	-	-
Aditivos ¹⁾	1,3	1,3	1,2	1,3
Disolventes:				
Xileno				
Butanol				
Acetato de butilo				
Esferas de vidrio de aluminosilicato,	19,8	-	-	19,9
Componente total 1:	47	41	41	47
Componente 2:				
Solución de resina de siloxano con funciones amina (SILRES HP 2000, Wacker Chemie GmbH - Alemania)	19,8	18,4	18,5	19,9
Polisiloxano con grupos metoxi	11,1	10,3	10,4	11,1
Polvo de zinc, pigmento metálico	20,3	28,8	28,9	20,4
Aditivos ²⁾	1,3	1,1	1,2	1,3
Disolventes:				
Xileno				
Componente total 2:	53	59	59	53
Total de los componentes 1 y 2:	100	100	100	100

CVP, %	46	49,7	49,4	45,8
RVS, %	88	88,7	88,7	88

¹⁾ Agentes humectantes y dispersantes/reológicos y espesantes/antiespumantes

²⁾ Agentes antiespumantes/tixotrópicos/humectantes y dispersantes

Tabla 5: Resultados de la SST

La pintura modelo A es una composición de revestimiento según la invención. Las pinturas modelo B, C y D son composiciones de referencia.

	Resultados de la SST después de 275 h		Resultados de la SST después de 500 h		Resultados de la SST después de 1000 h	
Composición de pintura	panel 1	panel 2	panel 1	panel 2	panel 1	panel 2
Pintura modelo A	Ri1	Ri1	Ri1	Ri1	Ri2	Ri2
Pintura modelo B	Ri3	Ri2	Ri4	Ri3	Ri4	Ri4
Pintura modelo C	Ri2	Ri3	Ri2	Ri3	Ri3	Ri3
Pintura modelo D	Ri3	Ri3	Ri3	Ri3	Ri4	Ri4

* El resultado de la SST se evalúa mediante una escala de aspecto, comienza desde Ri0 = muy bien, a Ri5 = muy mal

Ejemplo 3

Pruebas según la norma ISO 20340

Los paneles se exponen según la norma ISO 20340 Procedimiento A: procedimiento estándar con exposición a baja temperatura (choque térmico).

El ciclo de exposición usado en este procedimiento dura una semana completa (168 h) e incluye 72 h de QUV, 72 h de prueba de niebla salina (SST) y 24 h de choque térmico (-20°C)

- La exposición de la cámara QUV es según ISO 11507, desgaste acelerado, por exposición a luz ultravioleta (UV) fluorescente y condensación para simular el deterioro causado por la luz solar y el agua en forma de lluvia o rocío. Ciclo QUV: 4 horas de luz UV a 60±3°C con lámparas UVA-340 y 4 horas de condensación a 50±3°C.
- La exposición a la SST es según ISO 7253, exposición a pulverización constante con una solución de NaCl al 5% a 35°C.
- La exposición al choque térmico consiste en colocar los paneles en un congelador, a -20±2°C.

Periodo total de exposición: 25 ciclos equivalentes a 4200 horas.

Antes de que los paneles se inicien en el ciclo climático, se les proporciona una marca de 2 mm de ancho colocada horizontalmente, a 20 mm del fondo y los lados.

Cuando se detiene la prueba, se quita la película de pintura de la marca y se evalúa el ancho de la oxidación. Después de retirar el revestimiento mediante un método adecuado, se mide el ancho de la corrosión en nueve puntos (el punto medio de la línea de trazo y otros cuatro puntos, separados 5 mm, a cada lado del punto medio). La fluencia del óxido, M , se calcula a partir de la ecuación $M = (C - W)/2$, donde C es el promedio de las nueve medidas de ancho y W es el ancho original del trazo.

Preparación de paneles de prueba para pruebas según ISO 20340

Los paneles de acero usados para la prueba (7 x 15 cm x 5 mm) son de acero dulce laminado en frío, granallado con abrasivo a Sa 3 (ISO 8501-1), con un perfil de superficie equivalente a BN 9 (Rugotest número 3).

El sistema de revestimiento completo que se aplicó a los paneles de acero se muestra a continuación:

- Primera capa: pintura para modelos con un espesor de película de 60 µm
- Segunda capa: revestimiento de resina epoxídica intermedio, Hempadur 45880, con un espesor de película de 140 µm

- Tercera capa: acabado de poliuretano, Hempatano 55610, con un espesor de película de 80 µm

Se usó un período de secado durante la noche entre las capas de revestimiento.

Una vez revestidas las muestras, los paneles se acondicionan a una temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa durante un período de 7 días.

5 Preparación de composiciones de revestimiento

La pintura modelo de la primera capa se preparó de la misma manera que las pinturas modelo del ejemplo 1.

Tabla 6	Pintura modelo 1	Pintura modelo 2	Pintura modelo 3	Pintura modelo 4
Componente 1:	% VS	% VS	% VS	% VS
Compuesto con función epoxi				
Resina epoxídica (bisfenol A-epiclorhidrina, Araldite DY-E/BD, ej. Huntsman Advanced Materials - Alemania)	28,0	29,1	28,5	30,4
Diluyente epoxídico reactivo, monoglicidil éter alifático (C ₁₂ -C ₁₄)	4,0	4,0	3,8	4,0
Polvo de zinc, pigmento metálico, 95-97% de tamaño de partícula fina de Zn	39,6	39,8	49,5	52,2
Burbujas de vidrio Scotchlite S38, 3M - Francia. Vidrio de borosilicato sodocálcico, microesferas con propiedades aislantes.	11,1	11,1	-	-
Aditivos ¹⁾	4,9	5,1	3,8	4,0
Disolventes: xileno, butanol, isopropanol, disolvente hidrocarbonado aromático de punto medio de ebullición, propilenglicol monoetil éter.				
Pigmento negro 10, grafito macrocristalino, pigmento antiestático y resistente al calor	4,6	-	-	-
Pigmento negro 6/7, negro de humo	-	3,0	5,6	-
Componente total 1:	92,1	92,1	91,1	90,5
Componente 2:				
Endurecedor epoxídico, Hempadur 98382, Hempel	7,9	7,9	8,9	9,5
Componente total 2:	7,9	7,9	8,9	9,5
Total de los componentes 1 y 2:	100	100	100	100
CVP,% ²⁾	58,2	56,8	57,9	55,1
RVS	60	60	60	57

¹⁾ Agente humectante y dispersante/agente espesante/modificador reológico

²⁾ CVP: Concentración volumétrica de pigmento. La relación entre el volumen de pigmento y el volumen de material no volátil total.

Resultados

Tabla 7: Resultados de la fluencia del óxido, M

Composición de pintura	Fluencia del óxido, SST *
Pintura modelo 1	100
Pintura modelo 2	97
Pintura modelo 3	134
Pintura modelo 4	159

* Fluencia de óxido en relación con la pintura modelo 1 según la invención. Cuanto menor sea la fluencia relativa del óxido, mejor será el rendimiento.

De la tabla 7 es evidente que las pinturas modelo 1 y 2 comprendidas por la presente invención muestran una mejora significativa en la fluencia del óxido en comparación con las pinturas modelo 3 y 4 comparativas.

Este ejemplo muestra que aunque la cantidad de zinc es menor en las composiciones según la presente invención que en las composiciones comparativas, la inhibición de la corrosión ha mejorado.

Ejemplo 4

5 Tabla 8. Formulación básica de pintura de curado por humedad monocomponente a base de poliuretano. Los componentes se mezclan al vacío.

Tabla 8	Pintura modelo
	% VS
Prepolímero de isocianato a base de diisocianato de difenilmetano (MDI), Desmodur MT ej. Bayer MaterialScience - Alemania	8
Prepolímero de poliisocianato a base de diisocianato de tolueno (TDI), Desmodur E 14 ej. Bayer Material Science - Alemania	8
Prepolímero de poliisocianato aromático a base de diisocianato de difenilmetano (MDI) Desmodur E 21 de Bayer Material Science - Alemania	22
Resina hidrocarbonada aromática modificada K064, Novares LA 700 ej. Rütgers Novares, Alemania	4
Aditivos ¹	5
Grafito macrocristalino, Graphit AF 96/97, Graphitwerk Kropfmühl AG - Alemania	2
Partículas de zinc, ZMP 4P16, Umicore - Bélgica	45
Disolventes:	
Hidrocarburo aromático	
Acetato de metoxipropilo	
Microesferas de vidrio huecas, Scotchlite Glass Bubbles S38 ej. 3M - Francia	6
Componente total:	100
CVP, %	56
RVS, %	67

¹⁾ Plastificante/humectante/eliminador/reológico/agente(s) espesante(s)

Ejemplo 5

Preparación de composiciones de revestimiento

El componente 1 se preparó de la siguiente manera:

- 10 La solución de resina acrílica hidroxifuncional, el agente humectante y dispersante, el agente antiespumante, el agente espesante, el relleno, el grafito y el 75% de los disolventes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad equipado con un disco impulsor (90 mm de diámetro) en una lata de 2 litros durante 15 minutos a 126 rad/s (1200 rpm). A continuación, se añadieron las partículas de zinc y se mezclaron durante aproximadamente 15 minutos a 209 rad/s (2500 rpm). Se añadió un catalizador disuelto en disolvente con agitación como reducción. Se añadieron
- 15 microesferas con agitación lenta a 63 rad/s (600 rpm) junto con el 5% de los disolventes. A continuación, se añadió el 20% restante de disolvente.

El componente 2 se preparó de la siguiente manera:

- La resina de isocianato alifático polifuncional se mezcló con un 70% de disolvente en un mezclador de alta velocidad equipado con un disco impulsor (90 mm de diámetro) en una lata de 5 litros durante 15 minutos a 105 rad/s (1000 rpm). Se mezcló el 30% restante de disolvente.
- 20

Justo antes de la aplicación, se añadió el componente 2 al componente 1 y la composición de pintura se mezcló hasta obtener una mezcla homogénea.

Tabla 9. Formulación básica de pintura de dos componentes a base de poliuretano

Tabla 9	Pintura modelo 1	Pintura modelo 2	Pintura modelo 3	Pintura modelo 4
Componente 1:	% VS	% VS	% VS	% VS
Solución de resina acrílica hidroxifuncional en hidrocarburo aromático, Synocure 878 N 60, Arkema - España	32,7	32,7	32,7	32,7
carbonato de calcio, revestido con ácido esteárico, pigmento extensor	26,0	11,5	23,7	9,6
Polvo de zinc, pigmento metálico, 95-97% de tamaño de partícula fina de Zn	31,2	22,0	31,2	21,7
Esferas de vidrio de aluminosilicato	-	23,7	-	23,6
Aditivos ¹⁾	1,3	1,3	1,3	1,3
Disolventes: acetato de éster butílico, xileno, disolvente hidrocarbonado aromático.				
Pigmento negro 10, grafito macrocristalino, pigmento antiestático y resistente al calor	-	-	2,3	2,3
Componente total 1:	91,1	91,2		
Componente 2:				
Resina de isocianato alifático polifuncional (Basonat HB 175 MP/X BASF - Alemania)	8,9	8,9	8,9	8,9
Componente total 2:	8,9	8,9	8,9	8,9
Total de los componentes 1 y 2:	100	100	100	100
CVP,% ²⁾	57,6	57,6	57,6	57,6
RVS	63,5	63,5	63,5	72,1

Ejemplo 6

- 5 Se probaron varios tipos de microesferas de vidrio huecas según el ejemplo 1. Las microesferas de vidrio huecas que tenían densidades reales de 0,2; 0,2; 0,3; 0,38 y 0,40 g/cm³, respectivamente, dieron todos resultados cualitativamente similares.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento que comprende:

a) un sistema aglutinante seleccionado de sistemas aglutinantes a base de resina epoxídica que comprende uno o más agentes de curado seleccionados de compuestos o polímeros que comprenden al menos dos átomos de hidrógeno reactivos unidos a nitrógeno, sistemas aglutinantes a base de polisiloxano, sistemas aglutinantes a base de poliuretano, sistemas aglutinantes a base de caucho ciclado y sistemas aglutinantes a base de resinas fenoxi,

b) partículas de zinc,

c) microesferas huecas de vidrio sin revestimiento,

d) un pigmento conductor seleccionado del grupo que consiste en grafito, negro de humo, pigmentos de aluminio, óxido de hierro negro, óxido de estaño dopado con antimonio, mica revestida con óxido de estaño dopado con antimonio, óxido de indio y estaño, nanotubos de carbono, fibras de negro de humo, grafeno, y cualquier mezcla de los mismos,

en donde la composición comprende además un disolvente.

2. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en donde el pigmento conductor se selecciona de negro de humo, nanotubos de carbono, grafito y cualquier mezcla de los mismos.

3. La composición de revestimiento según la reivindicación 2, en donde el pigmento conductor es grafito.

4. La composición de revestimiento según la reivindicación 2, en donde el pigmento conductor es negro de humo.

5. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho sistema aglutinante es un sistema aglutinante a base de resina epoxídica, un sistema aglutinante a base de poliuretano o un sistema aglutinante a base de polisiloxano.

6. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho sistema aglutinante es un sistema aglutinante a base de resina epoxídica o un sistema aglutinante a base de polisiloxano.

7. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho sistema aglutinante es un sistema aglutinante a base de resina epoxídica.

8. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el pigmento conductor está presente en una cantidad entre el 0,5 y el 5,0% en volumen de sólidos, tal como del 0,5 al 4,0% en volumen de sólidos, preferiblemente del 1,0 al 3,0% en volumen de sólidos, lo más preferiblemente del 1,5 al 2,5% en volumen de sólidos de la composición de revestimiento.

9. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el pigmento conductor es grafito presente en una cantidad menor que el 4% en peso de la composición total, tal como del 0,1 al 3,8% en peso de las composiciones totales, p. ej. del 0,5 al 3,5% en peso de la composición total.

10. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las microesferas de vidrio huecas están presentes en una cantidad menor que el 5,9% en peso, tal como menor que el 5,5% en peso, p. ej., en el intervalo del 0,1 al 5,0% en peso, del 0,2 al 4,5% en peso, del 0,5 al 4,0% en peso o del 1,0 al 3,0% en peso de la composición.

11. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde las microesferas huecas de vidrio están presentes en una cantidad entre el 10 y el 30% en volumen de sólidos, tal como entre el 15 y el 25% en volumen de sólidos, preferiblemente entre el 18 y el 24% en volumen de sólidos.

12. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la microesfera de vidrio hueca tiene una densidad real de 0,05 a 0,75 g/cm³.

13. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende uno o más agentes de curado.

14. Un kit de partes que contiene una composición de revestimiento como se define en la reivindicación 13, que comprende dos o más recipientes, en donde un recipiente contiene uno o más agentes de curado y otro recipiente contiene los componentes restantes de la parte a) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

15. El kit de partes según la reivindicación 14, en donde los componentes b) y c) según se definen en la reivindicación 1 están contenidos en el mismo recipiente que los componentes de la parte a) distintos del agente o los agentes de curado, y en donde el componente d) está contenido en el mismo recipiente que el agente o los agentes de curado.

16. Una estructura revestida que comprende una estructura metálica que tiene un revestimiento de la composición de revestimiento definida en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 aplicada sobre al menos una parte de la estructura metálica.

- 5 17. Un método para revestir una estructura metálica, que comprende los pasos de aplicar a al menos una parte de la estructura de la misma una capa de una composición de revestimiento como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.