

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 927 093**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.01.2018 PCT/EP2018/050917**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.07.2018 WO18130700**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2018 E 18702621 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2022 EP 3568442**

54 Título: **Composición acuosa de revestimiento para la protección contra la corrosión**

30 Prioridad:

**16.01.2017 EP 17151694**

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

**02.11.2022**

73 Titular/es:

**ALLNEX AUSTRIA GMBH (100.0%)  
Bundesstrasse 175  
8402 Werndorf, AT**

72 Inventor/es:

**LUNZER, FLORIAN;  
TEMEL, ARMIN;  
HOBISCH, GERALD y  
ETZ, OLIVER**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 927 093 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composición acuosa de revestimiento para la protección contra la corrosión

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición acuosa de revestimiento para la protección contra la corrosión, a un procedimiento para su preparación y a su uso en el revestimiento de metales.

**Antecedentes de la invención**

10 La mayoría de los metales, con la excepción de los metales nobles o aquellos metales que forman capas de óxido coherentes, como el aluminio, están provistos de películas de revestimiento cuando se exponen a las condiciones ambientales para evitar, o al menos retardar, la corrosión. La aplicación de una película de revestimiento sobre una superficie metálica proporciona una barrera entre el sustrato metálico y un entorno dañino si hay suficiente adhesión de la película de revestimiento al sustrato metálico y si la permeabilidad de la película de revestimiento al oxígeno y al agua es baja. Entre las películas de revestimiento, las pinturas en forma líquida o en polvo juegan un papel importante. Un aspecto que debe tenerse en cuenta al seleccionar un material de revestimiento es evitar los constituyentes de la composición de revestimiento que pueden reaccionar con la superficie metálica y, por lo tanto, posiblemente dañar el sustrato metálico, por ejemplo, los iones de cloruro que pueden proporcionar una semilla para un ataque corrosivo futuro.

20 Muchos polímeros orgánicos son adecuados para formar películas de revestimiento sobre una superficie metálica. Se desea que estas películas tengan una dureza suficiente, una adhesión suficiente como se indicó anteriormente, y también una elasticidad suficiente para permitir que la película de revestimiento siga las posibles deformaciones de los elementos metálicos revestidos. Las resinas epoxi son uno de los materiales más utilizados en la formulación de pinturas anticorrosivas (*High-Performance Coatings*, 2008, ed. A. S. Khanna, "la palabra epoxi se ha convertido en sinónimo de anticorrosión en el entorno industrial actual"). Los productos de reacción hechos de resinas epoxi y aminas se han convertido en el material estándar en el electrorrevestimiento catódico de carrocerías de vehículos.

25 En el documento WO 2015/093 299 A1, se describe una composición de resina acuosa (D) que se obtiene dispersando una resina de éster de vinilo (A) y una resina de uretano (B) que tiene un anillo aromático en un medio acuoso (C) y añadiéndole un agente de reticulación de carbodiimida (E). La resina de viniléster (A) se fabrica haciendo reaccionar un compuesto ácido etilénicamente insaturado polimerizable (a2) con al menos una resina epoxi (a1) seleccionada del grupo que consiste en una resina epoxi de tipo novolaca y una resina epoxi de tipo bisfenol. La resina de uretano (B) se obtiene haciendo reaccionar un poliol (b1-1) que tiene un anillo aromático y un poliol (b1-2) que tiene un grupo hidrofílico que es preferiblemente un grupo aniónico, con un poliisocianato (b2). El agente de reticulación carbodiimida (E) tiene preferiblemente dos o más grupos carbodiimida por molécula.

35 En el documento US 2010/0 129 659 A1, se describe un producto revestido fabricado mediante un procedimiento de 3 capas y 1 horneado; incluyendo el procedimiento las etapas de formar una película de revestimiento curada (A1) a partir de una composición de revestimiento por electrodeposición catiónica (A) sobre un objeto de metal a revestir; formar una primera película de revestimiento coloreada (B1) aplicando sobre ella una primera composición de revestimiento acuosa coloreada (B); formar una segunda película de revestimiento coloreada (C1) revistiendo una segunda composición de revestimiento acuosa coloreada (C) sobre una primera película revestida coloreada sin curar (B1); formar una película de revestimiento transparente (D1) aplicando una composición de revestimiento transparente (D) sobre la segunda película de revestimiento coloreada sin curar (C1); y curar simultáneamente la primera película revestida de color sin curar (B1), la segunda película de revestimiento de color sin curar (C1) y la película de revestimiento transparente sin curar (D1). La composición de revestimiento por electrodeposición catiónica (A) contiene una resina epoxi modificada que contiene un grupo amino catiónico (a1) donde la modificación se realiza mediante la adición de una resina de xileno formaldehído que se obtiene condensando xileno y fenoles con formaldehído en presencia de un catalizador ácido, cuya modificación confiere plasticidad e hidrofobicidad a la resina epoxi. La composición acuosa de revestimiento (B) se prepara preferiblemente a partir de una resina base como resina acrílica, resina de poliéster, resina alquídica, que tienen un grupo funcional reticulable como hidroxilo, carboxilo, carbonilo, amino, en mezcla con un agente de reticulación tal como resina de melamina, resina de urea, compuestos de poliisocianato (bloqueados), compuestos de carbodiimida. La composición acuosa de revestimiento (C) se compone preferentemente de una resina base como resina de poliéster, resina acrílica, resina alquídica, resina de uretano, resina epoxi, que tienen un grupo funcional reticulable como carboxilo, hidroxilo, carbonilo, amino y un agente de reticulación tal como compuestos de poliisocianato que pueden bloquearse, resina de melamina, resina de urea, compuesto de carbodiimida, hidrazida, semicarbazida, resina epoxi. La composición de revestimiento transparente (D) puede ser a base de disolvente o acuosa, y se prepara mezclando una resina base que es preferiblemente una resina acrílica, una resina de poliéster, una resina alquídica, una resina de uretano o una resina epoxi, que tienen un grupo funcional reticulable tal como hidroxilo, carboxilo, epoxi, y como agentes de reticulación, una resina de melamina, una resina de urea, un compuesto de poliisocianato que puede bloquearse, un compuesto o resina que contiene carboxilo, un compuesto o resina que contiene epoxi.

En el documento WO 2013/191 826 A1, se describe una mezcla acuosa que comprende una dispersión poliolefínica

acuosa que comprende el producto de mezcla en estado fundido de uno o más polímeros base y uno o más agentes estabilizantes en presencia de agua y opcionalmente uno o más agentes neutralizantes, donde la dispersión poliolefinica tiene un volumen medio de diámetro de tamaño de partícula en el intervalo de 400 nm a 1500 nm, y un intervalo de pH de 8 a 11; y uno o más agentes de reticulación seleccionados del grupo que consiste en resinas de fenol-formaldehído, resinas de hidroxialquilamida, resinas de amino-formaldehído, resinas que contienen grupos epoxi y combinaciones de los mismos, donde dichos agentes de reticulación están presentes en la dispersión con fracciones de masa de 0,1% a 50 %, con respecto a la masa de sólidos de la dispersión; donde dicha composición de mezcla de base acuosa tiene una fracción de masa de sólidos en el intervalo de 15 % a 70 %, con respecto a la masa de la composición de mezcla de base acuosa, donde la fracción de masa de uno o más polímeros base en los sólidos de dicha composición de la mezcla es de hasta 99,9 %, con respecto a la masa de sólidos de la composición de la mezcla de base acuosa, y un pH en el intervalo de 8 a 11. Los agentes de reticulación acuosos que tienen grupos epóxido son glicidil éteres de alcoholes, se mencionan éter poliglicidílico de sorbitol, éter triglicidílico de glicerol, éter poliglicidílico de poliglicerol, éter triglicidílico de trimetilolpropano, éter diglicidílico de poli(etilenglicol), éter diglicidílico de poli(propilenglicol), éter glicidílico de fenol etoxilado y éter glicidílico de alcohol laurílico etoxilado. Otros compuestos con funcionalidad epóxido mencionados son una resina epoxi soluble en agua obtenida por reacción de un compuesto carboxi, que se obtiene mediante una reacción entre un compuesto de polioxietileno poliol y un compuesto de anhídrido ácido, y una resina epoxi que tiene dos o más grupos epoxi en sus moléculas; y una composición de resina epoxi autoemulsionable obtenida mezclando la resina epoxi soluble en agua y la resina epoxi que tiene dos o más grupos epóxido en sus moléculas. Dichas resinas se pueden obtener, por ejemplo, con los nombres comerciales XZ 92533.00, XZ 92598.00 y XZ 92446.00 de la empresa The Dow Chemical Company.

En las aplicaciones de revestimiento de latas se utilizaron pinturas diluibles en agua, a base de productos de condensación de resinas epoxi bisfenol A tipo 7 y novolacas a base de fenol, las cuales fueron metiloladas y luego reaccionaron con monocloroacetato de sodio y luego se dispersaron en agua. Véase el documento US 5.177.161 A. Los restos de resina epoxi y novolaca están conectados a través de un enlace éter.

Se conocen otras resinas de revestimiento de latas diluibles con agua que se basan en productos de adición de novolacas A carboxiladas y resinas epoxi B a partir del documento DE 197 56 749 B4. Estos productos de adición tienen al menos un grupo éster por molécula que se forma por reacción de un grupo carboxilo de la novolaca A y un grupo epóxido de la resina epoxi B. Estos productos tienen un color más claro que los de según el documento US 5.177.161 A.

La presencia de grupos ácidos en estas formulaciones es necesaria para asegurar la dispersabilidad en agua. Sin embargo, se ha encontrado que la resistencia a la corrosión de las placas de acero con películas de revestimiento según este estado de la técnica aún no es satisfactoria.

### Resumen de la invención

Por lo tanto, era un objeto de la presente invención proporcionar una composición de revestimiento con propiedades de resistencia a la corrosión mejoradas en comparación con el estado de la técnica.

Este objeto se ha realizado mediante una dispersión de resina acuosa que comprende una mezcla de una resina epoxi modificada hidrófilamente y un resol, y un co-reticulador que es capaz de esterificar los grupos ácidos presentes en esta dispersión durante la reacción de curado. Dichos grupos ácidos pueden provenir de la resina modificada hidrófilamente que es preferentemente a base de epoxi, si lleva grupos aniónicos para proporcionar autoemulsión, o de aditivos o catalizadores que llevan grupos funcionales ácidos que están presentes en la dispersión.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a una dispersión acuosa de resina D que comprende una mezcla de una resina a base de epoxi modificada hidrófilamente P, un resol R, y un co-reticulador E. La resina a base de epoxi modificada hidrófilamente P es una resina a base de epoxi no modificada iónicamente Pn. como se reivindica en la reivindicación 1. El co-reticulador E se selecciona del grupo que consiste en

- un compuesto E1 que tiene al menos dos grupos hidroxilo que reaccionan con los compuestos ácidos presentes en la composición de revestimiento a una temperatura superior a 80 °C con formación de éster y liberación de agua, y

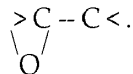
- un éster E2 con al menos dos grupos éster formados por un alcohol al menos dihídrico E22 y un ácido E21 cuyo ácido es inestable a una temperatura superior a 80°C.

### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La resina a base de epoxi modificada hidrófilamente P es preferiblemente una resina a base de epoxi no modificada iónicamente Pn cuya resina es autoemulsionante debido a la modificación hidrófila no iónica.

En una realización menos preferida, también es posible utilizar resinas a base de epoxi emulsionadas externamente P que se vuelven hidrófilas mediante la adición de emulsionantes. Preferiblemente, estos emulsionantes se hacen compatibles con las resinas epoxi mediante la modificación apropiada, preferiblemente haciendo reaccionar los emulsionantes que tienen grupos reactivos con epóxido con diglicidil éter de bisfenol A, o resinas epoxi líquidas de baja masa molar.

Una de las características de la resina epoxi P de esta invención es que Pn siempre se realiza mediante una reacción o una secuencia de reacciones que incluye al menos una reacción de avance, también conocida como reacción de fusión, es decir, una reacción donde un compuesto fenólico que tiene grupos hidroxilo fenólicos se hace reaccionar con un compuesto que tiene al menos dos grupos epóxido reactivos de fórmula



5

El uso de tensioactivos para preparar dispersiones de resinas epoxi se ha descrito en la bibliografía, como los tensioactivos aniónicos que son derivados ácidos de las resinas epoxi (véase, por ejemplo, el documento US 4.179.440 A), tensioactivos no iónicos a base de polioxialquilendiolos (véase, por ejemplo, el documento US 4.026.857 A), y tensioactivos catiónicos de amina cuaternaria (véase, por ejemplo, el documento US 3.879.324 A).

10 Los grupos hidrófilos no iónicos son preferiblemente grupos derivados de restos de oxietileno oligoméricos o poliméricos. También se pueden usar copolímeros o cooligómeros que tienen restos de oxietileno y oxipropileno. Estos grupos hidrofílicos se pueden incorporar en una resina epoxi haciendo reaccionar oligómeros o polímeros de oxialquileno con función hidroxilo directamente con diepóxidos, como el diglicidiléter de bisfenol A, con catalizadores de ácido de Lewis (véase, por ejemplo, el documento US 4.886.845 A), o preparando otros derivados reactivos de  
15 oligómeros o polímeros de oxialquileno y haciéndolos reaccionar junto con difenoles y diepóxidos (véase, por ejemplo, el documento US 2009/0 253 860 A1).

Las resinas basadas en epoxi autoemulsionantes preferidas son aquellas basadas en productos de reacción de polietilenglicol y diepóxidos, como se describe en el documento US 4.415.682 A. Esta patente describe dispersiones acuosas estables con bajo contenido de disolvente que comprenden (a) una fracción de masa de 35 % a 65 % de una resina epoxi que tiene una cantidad específica promedio de sustancia de grupos epóxido de 200 mmol/kg a 4000 mmol/kg ("peso equivalente de epoxi" de 250 g/mol a 5000 g/mol), (b) una fracción de masa de 2 % a 20 % de un dispersante no iónico que es un producto de adición de (b1) polioxialquilenglicoles que tienen una masa molar promedio en número de 200 g/mol a 20 kg/mol, y (b2) éteres glicidílicos de fenoles polihídricos que tienen una cantidad específica de sustancia de grupos epóxido de 500 mmol/kg a 10 000 mmol/kg ("peso equivalente de epoxi" de 100 g/mol a 2000 g/mol), donde la relación entre la cantidad de sustancia n(OH) de grupos hidroxilo en los polioxialquilenglicoles y la cantidad de sustancia n(EP) de grupos epóxido en los éteres glicidílicos de fenoles polihídricos, n(OH)/n(EP), es de 1 mol/0,85 mol a 1 mol/1,5 mol, (c) una fracción de masa de 0,2 % a 20 % de un disolvente orgánico con una temperatura de ebullición inferior a 160 °C, y (d) una fracción de masa de 35 % a 60 % de agua.

30 La resina a base de epoxi modificada no iónicamente Pn se realiza mediante

o síntesis de un emulsionante F que tiene una parte no iónica que comprende un segmento de homopolímero o copolímero de polioxietileno o un segmento de alcohol de azúcar, y una parte no hidrófila y compatibilizante que comprende bloques de construcción derivados de compuestos epóxido que son al menos bifuncionales, mediante acoplamiento de los compuestos epóxido al menos bifuncionales con homopolímeros de polioxietileno con funcionalidad hidroxilo o copolímeros de polioxietileno con funcionalidad hidroxilo o con alcoholes de azúcar catalizados con ácidos fuertes de Brønsted o ácidos de Lewis, o con homopolímeros de polioxietileno con funcionalidad epóxido o copolímeros de polioxietileno con funcionalidad epóxido o con alcoholes de azúcar con funcionalidad epóxido,

o incorporación del emulsionante F en una resina epoxi a través de una reacción de avance con un diepóxido A1, un compuesto aromático dihidrico A2, y el emulsionante F de la etapa anterior, en presencia de un catalizador de fosfina o amina, donde la estequiometría se elige de manera que el producto de la reacción de avance tenga grupos terminales epóxido.

En una realización preferida, el segmento de polioxietileno tiene una cantidad de fracción de sustancia de al menos 50 %, más preferiblemente, al menos 60 %, y lo más preferiblemente, al menos 80 % de restos de oxietileno, junto con restos de oxipropileno. Se prefieren particularmente los homopolímeros de oxietileno.

El segmento de oxietileno o el segmento de alcohol de azúcar se unen químicamente a una parte no hidrófila y compatibilizante que comprende bloques de construcción derivados de compuestos epóxido que son al menos bifuncionales, preferiblemente bisfenol A diglicidil éter, u oligómeros de los mismos.

El acoplamiento de los compuestos epoxidicos con los alcoholes hidroxifuncionales puede catalizarse con ácidos de Brønsted o ácidos de Lewis fuertes, preferiblemente, ácido tetrafluorobórico HBF<sub>4</sub>, trifluoruro de boro BF<sub>3</sub>, o sus complejos con dialquiléteres o aminas.

El acoplamiento con alcoholes de azúcar, preferiblemente sacarosa, se puede realizar mediante el éter alílico o el éter metálico o el crotoniléster que luego se epoxidan, y se pueden acoplar al diglicidiléter de bisfenol A en una reacción de avance. Los compuestos de diepóxido se utilizan preferentemente en exceso estequiométrico.

Este emulsionante se incorpora luego a una resina epoxi mediante una reacción de avance con un diepóxido, un compuesto aromático dihidroxílico y el emulsionante detallado en el párrafo anterior, en presencia de un catalizador de fosfina o un catalizador de amina, preferiblemente trifenilfosfina. La estequiometría se elige preferiblemente de modo que la cantidad específica de grupos epóxido del producto de la reacción de avance Pn está entre 0,5 mol/kg y 2,5 mol/kg.

Los alcoholes de azúcar son compuestos de fórmula HO-CH<sub>2</sub>-[CH(OH)]<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-OH donde n es un número entero de 1 a 24, o éteres derivados del mismo; los compuestos comúnmente conocidos incluyen glicerol, eritritol, treitol, arabitol, xilitol, ribitol, manitol, sorbitol, galactitol, fucitol, iditol, inositol, volemitol, isomaltitol, maltitol, lactitol, maltotriitol y maltotetraitol.

El resol R se prepara de forma conocida a partir de un compuesto fenólico que tiene al menos un grupo hidroxilo fenólico y formaldehído en exceso estequiométrico, bajo catálisis alcalina y calentamiento. El exceso estequiométrico por lo general puede ser hasta una relación  $n(\text{FA}) / n(\text{PC}) = 4$  mol/mol de cantidades de sustancia de formaldehído,  $n(\text{FA})$ , y cantidad de sustancia de compuestos fenólicos,  $n(\text{PC})$ . La característica para un resol R es la presencia de grupos metilol -CH<sub>2</sub>OH unidos químicamente a los anillos aromáticos de los compuestos fenólicos en la posición orto y/o en la posición para a un grupo hidroxilo fenólico. Una vez completada la reacción, el agua y el fenol sin reaccionar se eliminan por destilación a presión reducida, y el álcali restante se neutraliza mediante la adición de ácido. Se añade alcohol y la mezcla se calienta con lo que al menos una parte de los grupos metilol se eterifican. A continuación, se eliminan la sal, el disolvente residual y el agua mediante filtración y destilación. Preferiblemente, el resol R se basa en un fenol dihidrico, particularmente preferido, en bisfenol A o bisfenol F. También es posible usar mezclas de fenoles monohídricos, particularmente fenol, o-cresol, p-cresol, y homólogos de los mismos tales como etilfenol, t-butilfenol, o nonilfenol, y fenoles dihidricos.

El resol R es un reticulador para la resina a base de epoxi P. Reacciona por formación de grupos éter entre los grupos alcoximetilo y metilol del resol por transesterificación y eterificación con los grupos hidroxilo alifáticos secundarios de la resina a base de epoxi.

La preparación de las mezclas de las resinas a base de epoxi modificadas hidrofílicamente P con el resol R se realiza preferentemente cargando las resinas P y R, añadiendo agua y, opcionalmente, un éter alcohol, preferiblemente un monoéter de etilenglicol, y agitando hasta obtener una dispersión macroscópicamente homogénea, y luego enfriando a temperatura ambiente (25 °C) o ligeramente elevada (50 °C).

El co-reticulador E es preferiblemente al menos bifuncional y es o bien un compuesto E1 que tiene al menos dos grupos hidroxilo que reaccionan con compuestos ácidos presentes en la composición de revestimiento a temperatura elevada (por encima de 80 °C) con formación de éster y liberación de agua, o bien es un éster E2 con al menos dos grupos éster formados por un alcohol al menos dihidrico E22 y un ácido E21 que es inestable a temperatura elevada (por encima de 80 °C). La reacción de reticulación en este caso es una reacción de metátesis entre el éster E2 y los compuestos ácidos presentes en la composición de revestimiento, bajo formación de ésteres del alcohol al menos dihidrico E22 y dichos compuestos ácidos, y la liberación del ácido E21 que se descompone, en el caso de un β-cetoácido E21, a una cetona y dióxido de carbono. Los compuestos E2 útiles tienen la fórmula general (R<sup>1</sup>C(=O)-CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-C(=O)-O)<sub>x</sub>R<sup>4</sup>, donde R<sup>1</sup> es un grupo alquilo que tiene de uno a ocho átomos de carbono, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son independientemente entre sí hidrógeno, o un grupo alquilo que tiene de uno a ocho átomos de carbono, y R<sup>4</sup> es el residuo de un alcohol alifático que tiene de dos a cuatro grupos hidroxilo, y de dos a cuarenta átomos de carbono, preferiblemente estos son etilenglicol bis-acetoacetato, dietilenglicol bis-acetoacetato, propilenglicol bis-acetoacetato, 1,4-butanodiol bis-acetoacetato, bis-acetoacetato de 2,2,4-trimetilpentanodiol y el bis-acetoacetato de una mezcla de alcoholes grasos dímeros, tris-acetoacetato de glicerol, tris-acetoacetato de trimetilolpropano y los correspondientes diésteres del ácido 3-oxovalérico, ácido 3-oxocaproico, ácido 3-oxoenántico, ácido 2-metilacetoacético, ácido 2,2-dimetilacetoacético, ácido 2-etilacetoacético y ácido 2-metil-2-etilacetoacético. Algunos de estos compuestos se describen en el documento EP 0 971 989 B1 como promotores de la adhesión de la película de revestimiento a un sustrato.

Un ejemplo preferido de la primera clase de compuestos E1 es una β-hidroxiálquilamida de un ácido carboxílico orgánico que tiene al menos dos grupos β-hidroxiálquilamida. Esta clase de compuestos se ha utilizado como reticulador para revestimientos en polvo, véase A. Kaplan, *European Coatings Journal* 1998, página 448 a 452 "Polyester/β-hydroxyalkylamide powder coatings". También se han utilizado como reticuladores únicos para copolímeros acrílicos que se fabrican con anhídrido maleico o ácido metacrílico o ácido acrílico como comonomeros, véanse los documentos US 4.076.917 y US 5.266.628. En el documento US 5.266.628, se ha investigado la influencia de la relación del número N(OH) de los grupos hidroxialquilo en la β-hidroxiálquilamida al número N(COOH) de los grupos carboxilo en el copolímero acrílico. Los resultados muestran que se obtienen resultados desfavorables para la apariencia de la película de revestimiento y la adhesión de la misma a sustratos metálicos (acero estañado de latas de bebidas) si la relación N(OH)/N(COOH) fue menor o igual a 0,2 y mayor o igual a 0,69, con solo una pequeña ventana en una relación de 0,44 donde no hubo defectos de apariencia ni fallas de adhesión. No se ha descrito el uso de esta clase de compuestos como co-reticuladores en composiciones acuosas de revestimiento que comprenden polímeros distintos de los copolímeros acrílicos. Se encontró en los experimentos que subyacen a la presente invención que los grupos ácidos presentes en una composición de revestimiento líquida pueden convertirse eficazmente en ésteres durante el curado mediante estos co-reticuladores. Se ha encontrado que la temperatura

5 mínima necesaria es de 100 °C, preferiblemente 120 °C, y más preferiblemente 150 °C, durante aproximadamente treinta minutos. Esta conversión no solo aumenta la resistencia contra la hidrólisis, sino que, sorprendentemente, también mejora la resistencia a la corrosión de los revestimientos preparados con composiciones de revestimiento líquidas donde los grupos ácidos están presentes en los componentes aglutinantes o en los aditivos, en particular los aditivos reológicos, o adyuvantes como catalizadores y biocidas. Particularmente preferidas son β-hidroxi-alquilamidas de ácidos dicarboxílicos alifáticos, y especialmente preferidos, los materiales N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxietyl)-adipamida y N,N,N',N'-tetrakis -(2-hidroxiopropil)-adipamida, (disponible comercialmente de la empresa Ems-Chemie AG, Suiza, bajo los nombres comerciales ®Primid XL552 y ®Primid QM-1260).

10 La dispersión acuosa de resina D tiene preferiblemente un pH de 7,5 o inferior. Las composiciones de revestimiento se preparan a partir de la dispersión acuosa de resina D que comprende una mezcla de una resina a base de epoxi modificada hidrofílicamente P y un resol R, y un co-reticulador E, preferiblemente agregando uno o más de un alcohol alifático, o una mezcla de dichos alcoholes, y aditivos que se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en un aditivo reológico, un agente de nivelación, un antiespumante y un reticulador aminoplástico a base de melamina junto con un catalizador ácido. También se pueden usar agentes humectantes y agentes antisedimentación si se preparan composiciones de revestimiento pigmentadas.

15 Los aditivos y espesantes de reología útiles frecuentemente comprenden compuestos químicos que tienen grupos ácidos, como en los espesantes de copolímeros acrílicos. También es posible utilizar espesantes a base de recursos renovables, como derivados de la celulosa que incluyen carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, polisacáridos como almidones, gomas vegetales y poliurónidos, o proteínas como la caseína.

20 Preferiblemente, el aditivo reológico es un espesante inorgánico seleccionado del grupo que consiste en sílice y silicatos laminares, los cuales pueden estar modificados orgánicamente, un espesante sintético orgánico seleccionado del grupo que consiste en alcoholes polivinílicos, poliacrilamidas, polivinilpirrolidona, óxido de polietileno, espesantes de poliuretano, copolímeros de estireno anhídrido maleico, copolímeros acrílicos que comprenden al menos uno de los grupos ácidos derivados del ácido acrílico, ácido metacrílico u homólogos de estos, sales de estos ácidos y amidas de estos ácidos, un espesante orgánico natural seleccionado del grupo que consiste de proteínas, y de los polisacáridos almidón, arabinoxilanos, quitina y poliurónidos, y modificaciones de estos que sean preferentemente hidrofílicos, o un espesante orgánico que sea celulosa o un derivado de celulosa seleccionado del grupo que consiste en hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxipropilmetilo celulosa y etilhidroxietilcelulosa.

25 Los catalizadores usados junto con reticuladores, particularmente reticuladores de aminoplastos, generalmente tienen grupos ácidos.

30 La composición de revestimiento así obtenida es particularmente útil para revestimientos protectores sobre metales base, y se aplica preferentemente sobre sustratos de acero fosfatados o cincados fosfatados, mediante brocha, pulverización, aplicación con una espátula (cuchilla) o inmersión. El curado se realiza a una temperatura de al menos 100 °C, preferentemente, de al menos 120 °C, y más preferentemente, de al menos 150 °C.

35 La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

En los ejemplos se utilizaron los siguientes procedimientos de ensayo:

Cantidad fisicoquímica	Estándar
Viscosidad dinámica	DIN EN ISO 53177 (Ubbelohde)
	DIN EN ISO 3219 (cono/placa)
Fracción de masa de sólidos (contenido de sólidos)	DIN EN ISO 3251
	DIN EN ISO 55671 (procedimiento de la lámina)
Cantidad específica de grupos epóxido*	ASTM D 1652-04 (titulación)
pH	ISO 976 - 2006 (determinación de pH)
Tamaño de partícula	DIN EN ISO 13321
Ensayo de compatibilidad de heptano	DIN 55955
Ensayo de niebla salina	DIN EN ISO 9227)

Cantidad fisicoquímica	Estándar
Evaluación de ampollas	DIN EN ISO 4628-2
*: cantidad de sustancia de grupos epóxido en una resina, dividida por su masa; inverso de "peso equivalente de epoxi"	

## Ejemplo 1: Síntesis de un resol

En un recipiente de reacción equipado con un termómetro, un agitador, un condensador de reflujo, un condensador descendente y un dispositivo para reducir la presión, se calentaron 453,6 g de n-butanol hasta 50 °C. Luego, se añadieron 397,3 g de bisfenol A, 48,5 g de solución de hidróxido de sodio (que tiene una fracción de masa de sólidos de 45 %), 357,6 g de solución acuosa de formaldehído (que tiene una fracción de masa de formaldehído disuelto de 37 %) y 95,4 g de paraformaldehído y se hicieron reaccionar durante diez horas a 50 °C. A continuación, se añadieron 447 g más de n-butanol y el pH se ajustó a 3,5 añadiendo 72,2 g de una solución acuosa de ácido fosfórico (que tiene una fracción de masa de ácido fosfórico disuelto de 75%). La destilación azeotrópica se llevó a cabo a presión atmosférica y a una temperatura de 94 °C a 105 °C durante ocho horas con el fin de extraer la fase acuosa. A continuación, el n-butanol residual se extrajo a 120 °C. Se añadieron 212 g más de n-butanol, seguido de una segunda destilación azeotrópica a presión atmosférica durante cinco horas. El n-butanol remanente también se extrajo para alcanzar una temperatura de destilación de 115 °C y se extrajo más agua mediante destilación azeotrópica hasta que se alcanzó la compatibilidad de la masa de reacción con el n-heptano en una relación de resina a n-heptano de 1 : 2. Se eliminó la sal lavando la resina obtenida con 187 g de agua desionizada. El agua residual se eliminó por destilación azeotrópica a presión atmosférica y una temperatura de 105 °C seguido de la eliminación de todos los componentes volátiles a 85 °C y una presión reducida de 10 kPa (100 mbar). La resina polimérica resultante se disolvió en n-butanol hasta una solución con una fracción de masa de sólidos de 72 % (masa de la muestra: 1 g, condiciones de secado: 60 min, 125 °C) y una viscosidad dinámica de 880 mPa·s a 23 °C.

Ejemplo 2: Preparación de una dispersión de resina aniónica (= ejemplo 1 del documento US 5.177.161, no según la reivindicación 1)

## 2a: Síntesis de una novolaca

Se mezclaron 700 g (7,44 mol) de fenol, 4 g de anhídrido maleico y 322 g de una solución acuosa de formaldehído que tiene una fracción de masa de formaldehído de 30 % [ $n(\text{CH}_2\text{O}) = 3,22 \text{ mol}$ ] y se hirvieron durante tres horas a reflujo en un recipiente de reacción equipado con un termómetro, un agitador, un condensador de reflujo, un condensador descendente y una bomba para reducir la presión. A continuación, los componentes volátiles se eliminaron por destilación a presión reducida hasta alcanzar una temperatura en el alambique de 220 °C. En el recipiente de reacción quedaron 499 g de un polimetileno-polifenol, que tiene una viscosidad de 290 mPa·s, medida a 29 °C en una solución en éter monoetílico de etilenglicol con una fracción de masa de sólidos de 50 %. El promedio numérico de la masa molar,  $M_n$ , determinada por cromatografía de permeación en gel calibrada con patrones de novolaca fenólica, fue de 461 g/mol.

## 2b: Reacción de avance

Se fundieron 400 g del polimetileno-polifenol (cantidad de grupos hidroxilo fenólicos  $n(\text{OH}) = 3,92 \text{ mol}$ ) obtenidos en el ejemplo 2a, se añadieron bajo agitación 0,2 g de N,N-dimetil-amino-1,3-propanodiamina, y 600 g de una resina epoxi tipo 7 a base de bisfenol A y epiclorhidrina con una cantidad específica de grupos epóxido de 513 mmol/kg ("peso equivalente de epóxido" de 1950 g/mol; correspondiente a  $n(\text{EP}) = 0,308 \text{ mol}$ ) se incorporaron a la masa fundida. A continuación, la masa fundida se calentó con agitación a 140 °C bajo un velo de nitrógeno, y esta temperatura se mantuvo durante ocho horas. La temperatura de reblandecimiento (procedimiento capilar) del producto de reacción aumentó a 98 °C. Al final del tiempo de reacción, cuando se habían consumido todos los grupos epóxido, el producto de reacción se disolvió usando 600 g de n-butanol y 400 g de xileno. La solución tenía una viscosidad de 8250 mPa·s medida a 20 °C y una velocidad de corte de 100 s<sup>-1</sup>.

## 2c: Metilolación y carboxilación

Se calentaron 1240 g de la solución de resina obtenida en el ejemplo 2b a una temperatura de 60 °C, se añadieron 72,2 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio con una fracción de masa de sólidos de 33 % y 64,4 g de una solución acuosa de formaldehído que tiene una fracción de masa de formaldehído de 37 % y la mezcla resultante se agitó a 60 °C hasta que, después de tres horas, la fracción de masa de formaldehído libre en la mezcla de reacción se redujo a 0,1 %. Luego, se agregaron 202 g adicionales de la solución acuosa de hidróxido de sodio como se mencionó anteriormente y 97,7 g de ácido monocloroacético, y la mezcla de reacción se agitó a 60 °C hasta que, después de cuatro a cinco horas, la fracción de masa de hidróxido de sodio restante se redujo a entre 0,35 % y 0,4 %. A continuación, la mezcla de reacción se acidificó a un pH de 2,0 a 2,2 mediante la adición de 245,9 g de ácido sulfúrico acuoso con una fracción de masa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 25 %. Después de separar la capa inferior de licor y los cristales

precipitados, la capa orgánica restante se calentó de 75 °C a 80 °C y se lavó con 200 g de agua destilada. Después de separar la capa acuosa, la solución orgánica se liberó del agua restante por destilación a 80 °C bajo presión reducida, y la solución de resina así formada se separó de los materiales sólidos depositados por filtración. La solución de resina así obtenida se puede utilizar como aglutinante en una composición de revestimiento a base de disolvente.

#### 5 2d: Dispersión de resina a base de epoxi modificada hidrofílicamente

Para convertir dicha solución de resina de 2c en una dispersión de resina diluible en agua, los disolventes volátiles butanol y xileno se eliminaron a una presión de 2 kPa (20 mbar) y una temperatura de reposo de 80 °C en el transcurso de tres horas. Añadiendo 600 g de agua desionizada y 83,3 g de una solución acuosa de 2-(N,N-dimetilamino)-2-metilpropanol (que tiene una fracción de masa de soluto de 80 %) y homogeneizando, se obtuvieron 1800 g de una dispersión acuosa de resina con una fracción de masa de sólidos de 40,5 % (medida a 60 min y 135 °C), que tiene una viscosidad de 240 mPa·s a 20 °C y un pH de 7,4. La dispersión contenía una fracción de masa de n-butanol de 6,2 % y una fracción de masa de xileno de 0,1 %. El formaldehído y el fenol libres estaban por debajo del nivel de detección (fracción de masa de 0,02 % para fenol y de 0,01 % para formaldehído en la muestra de ensayo). La masa molar de la dispersión de resina obtenida se determinó por cromatografía de permeación en gel en ausencia del disolvente en relación con un patrón de calibración de resina fenólica. La masa molar promedio en número  $M_n$  fue 1374 g/mol, la masa molar promedio en masa  $M_w$  fue de 12765 g/mol, y la polidispersidad  $M_w/M_n$  fue 9.290.

#### Ejemplo 3: Preparación de una dispersión aniónica modificada con resol (no según la reivindicación 1)

Se cargaron 4250 g de la dispersión de resina del ejemplo 2 en un recipiente de reacción equipado con un termómetro, un agitador, un condensador de reflujo, un condensador descendente y una bomba para reducir la presión, y se calentaron hasta 115 °C mientras se extraía el disolvente a 10 kPa (100 mbar). A continuación, se redujo la temperatura a 100 °C y se restableció la presión atmosférica. Luego se añadió una mezcla de 347 g de N,N-dimetiletanolamina y 320 g de agua desionizada, seguido de la adición de 395 g de butilglicol. A 95 °C, se añadieron bajo agitación 640 g de la resina fenólica del ejemplo 1. A continuación, se añadieron 2,1 kg de agua con agitación continua en el transcurso de nueve horas y la temperatura se redujo a 50 °C para formar una dispersión de fenoxi/resol que tiene una fracción de masa de sólidos de 46 % (medida utilizando una muestra de 2 g, y secado durante una hora a 135 °C), un pH de 9 y una viscosidad dinámica de 990 mPa·s a 23 °C. El índice de acidez determinado, referido a la masa de la dispersión de resina, fue de 36 mg/g.

#### Ejemplo 4: Preparación de una dispersión no iónica modificada con resol

##### 4a: Preparación de una resina epoxi hidrofílica

Se calentó 1 kg de polietilenglicol PEG 4000 (masa molar promedio de aproximadamente 4000 g/mol) a 120 °C y el agua disuelta se eliminó por destilación a presión reducida y un flujo de nitrógeno. Se añadieron 110 g de diglicidiléter de bisfenol A y, posteriormente, 1,7 g de una solución acuosa de ácido tetrafluorobórico con una fracción de masa  $w(\text{HBF}_4)$  en la solución a 50 %. Cuando se alcanzó un valor constante de contenido específico de grupos epóxido (aproximadamente 0,1 mol/kg a 0,2 mol/kg), se añadieron 1100 g de agua para diluir a una fracción de masa de sólidos de aproximadamente 50 %.

##### 4b: Reacción de avance

En un recipiente de reacción equipado con un termómetro, un agitador, un condensador de reflujo, un condensador descendente y una bomba para reducir la presión, se cargaron 2400 g de diglicidiléter de bisfenol A, 980 g de bisfenol A y 825 g de la resina epoxi hidrofílica del ejemplo 4a y se calentaron a 125 °C con agitación para eliminar todos los componentes volátiles a una presión reducida de 10 kPa (100 mbar). Luego se añadieron 1,3 g de trifenilfosfina, y la temperatura se aumentó aún más a 160 °C y la mezcla se mantuvo en agitación hasta que se alcanzó una cantidad específica de grupos epóxido de 1,22 mol/kg (un "peso equivalente de epóxido" de 820 g/mol).

##### 4c: Adición de resol y dispersión en agua

A continuación, la masa de reacción se enfrió a 120 °C y se añadieron 1511 g de la resina fenólica del ejemplo 1. Por destilación a 105 °C y 10 kPa (100 mbar), se eliminó el disolvente de la masa de reacción. A continuación, la viscosidad se redujo añadiendo 550 g de metoxipropanol y la solución se enfrió a 80 °C. A continuación, se añadieron 1300 g de agua desionizada al recipiente de reacción y la mezcla se dispersó durante tres horas a 70 °C para obtener una dispersión de resina diluible en agua. Se agregaron 4200 g más de agua desionizada al recipiente en el transcurso de dos horas y, finalmente, la fracción de masa de sólidos se ajustó agregando más agua desionizada al 42 % (muestra de 1 g, secada a 125 °C durante 10 min), disminuyendo la viscosidad a 350 mPa·s (medida a 23 °C, con una velocidad de corte de 100 s<sup>-1</sup>). El tamaño de partícula medio Z resultante de la dispersión de fenoxi/resol fue de 990 nm y el pH fue de 6,5.

#### Ejemplo 5: Formulación y aplicación de barnices transparentes anticorrosivos (no según la reivindicación 1)

Los componentes de la tabla 1 se mezclaron en la secuencia dada en un mezclador de laboratorio. Veinticuatro horas después de la mezcla, las composiciones de revestimiento resultantes se aplicaron sobre placas de acero fosfatadas

## ES 2 927 093 T3

con Zn (Gardobond® 26S 6800 OC) estirando un espesor de película húmeda de 80 µm (0,080 mm). Después de diez minutos de evaporación a 23 °C, las placas revestidas se curaron durante diez minutos a 180 °C. Los espesores de película seca de los revestimientos se dan en la tabla 1.

Tabla 1 Masa de los constituyentes de las composiciones de revestimiento 1 a 6 en g

Composición de revestimiento	1	2*	3**	4	5*	6**
Dispersión aniónica (Ej. 3)	80,94	80,94	80,94	80,94	80,94	80,94
Agua desionizada	7,49	7,49	7,49	7,49	7,49	7,49
Hexilglicol	5,04	5,04	5,04	5,04	5,04	5,04
n-butanol	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,45
Catalizador <sup>1</sup>	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
Agente nivelador <sup>2</sup>	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
Reticulador de aminoplastos <sup>3</sup>	3,64	3,64	3,64	3,64	3,64	3,64
Antiespumante <sup>4</sup>	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Espesante <sup>5</sup>				2,01	2,01	2,01
Agua desionizada	16,51	8,26		16,51	8,26	
β-hidroxiálquilamida <sup>6</sup>		8,26	16,51		8,66	17,31
Espesor de película seca	15 µm	15 µm	15 µm	15 µm	15 µm	15 µm

1: preparado por neutralización de 10 g de una solución de ácido dodecibencenosulfónico (fracción de masa 72 %, en isopropanol) por adición de 2,1 g de N,N-dimetiletanolamina

2: Additol® XW 395 (empresa Allnex Austria GmbH), copolímero acrílico a base de agua, libre de silicona y neutralizado con amina

3: Cimel® 303 LF (empresa Allnex Austria GmbH), reticulador de melamina altamente metilado con una fracción de masa de aproximadamente 59 % de especies monoméricas

4: Additol® VXW 6397 (empresa Allnex Austria GmbH), antiespumante a base de aceite mineral y partículas sólidas hidrofóbicas

5: Viscalex® HV 30 (modificador de reología, empresa BASF SE), emulsión de copolímero acrílico hinchable en álcali hidrofóbico (índice de acidez: 70 mg/g basado en la masa de la emulsión)

6: primitivo® XL 552 (empresa Ems Chemie AG), N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxiethyl)adipamida, solución acuosa con una fracción de masa de soluto de 50 %

\* la concentración de reticulador de β-hidroxiálquilamida se eligió de tal manera que la relación entre la cantidad  $n(-COOH)$  de grupos de ácido carboxílico (medido mediante la determinación del índice de acidez de la dispersión, incluidos todos los aditivos) y la cantidad  $n(HO-álquil-N<)$  de los grupos hidroxialquilamida fue 1 mol: 1 mol

\*\* la concentración de reticulador de β-hidroxiálquilamida se eligió de tal manera que la relación entre la cantidad  $n(-COOH)$  de grupos de ácido carboxílico (medido por determinación del índice de acidez) y la cantidad  $n(HO-álquil-N<)$  de los grupos hidroxialquilamida fue 1 mol: 2 mol.

Ejemplo 6: Rendimiento anticorrosión (no según la reivindicación 1)

Después de siete días de acondicionamiento a 23 °C y 50 % de humedad relativa, se rasparon tres paneles revestidos individuales de cada formulación del ejemplo 5 en el medio del panel y se expusieron al ensayo de cámara de niebla salina (DIN EN ISO 9227). La formación de ampollas en los paneles envejecidos artificialmente se documentó según la norma DIN EN ISO 4628-2 (cantidad de ampollas: m/tamaño de las ampollas: s) y la deslaminación desde el raspado (grado d de deslaminación medido como  $d = (d1 - w)/2$  donde  $d1$  es el ancho total de la zona de deslaminación, y  $w$  es el ancho del trazo o rasguño original) se documentó según la norma DIN EN ISO 4628-8. En la tabla 2 se muestran los resultados: formación de ampollas (B) medida después de cierto tiempo de exposición, medida en horas, en la cámara de ensayo de niebla salina, y deslaminación expresada en grado  $d$  de deslaminación en la película de revestimiento al raspar después de un cierto tiempo de exposición medido en horas.

Tabla 2 Resultados del ensayo para revestimientos

Número de revestimiento tiempo de exposición	1	2	3	4	5	6
B; 504 h	m2/s1 a 3	sin ampollas	sin ampollas	m1/s3 a 4	sin ampollas	sin ampollas
B; 768 h	m2 a 3/s2 a 3	f	f	m3/s3 a 5	m0 a 1/s1	f
$d$ ; 768 h	25 mm	10 mm	8 mm	30 mm	6 mm	2 mm
B; 1344 h	m5/s3 a 5	m0 a 1/s1 (raspado: m1/s2)	f	m5/s5	m1 a 2/s2 a 3	m1/s1 a 2
f: solo unas pocas ampollas pequeñas a lo largo del raspado						

Se demostró claramente que la adición de una  $\beta$ -hidroxialquilamida al barniz transparente anticorrosión donde la cantidad de sustancia de los grupos hidroxialquilamida es igual a la cantidad de sustancia de los grupos ácido carboxílico presente en la resina aglutinante y en el modificador de reología mejora significativamente el efecto anticorrosivo del barniz transparente. Una cantidad aún mayor de una  $\beta$ -hidroxialquilamida (el doble de la cantidad de sustancia de los grupos de ácido carboxílico) mejora aún más el efecto anticorrosivo.

Ejemplo 7: Síntesis de un epoxi-éster a base de ácido fosfórico (no según la reivindicación 1)

En un recipiente de reacción equipado con un termómetro, un agitador y un condensador de reflujo, se añadieron 76 g de metil etilcetona, 26 g de isopropanol y 190 g de diglicidiléter de bisfenol A, y la mezcla se homogeneizó a 35 °C. En otro recipiente equipado con un termómetro, un agitador y un condensador de reflujo, se mezclaron y calentaron a 50 °C 26 g de ácido fosfórico (solución acuosa con una fracción de masa de ácido fosfórico de 75 %), 7 g de isopropanol y 23 g de metiletilcetona. La mezcla del primer recipiente se añadió a la mezcla del segundo recipiente en el transcurso de 5 horas a una temperatura entre 50 °C y 55 °C. La temperatura se mantuvo hasta que se alcanzó un contenido de grupo epóxido específico por debajo de 0,1 mol/kg. Luego, la resina se diluyó adicionalmente con isopropanol hasta una fracción de masa de sólidos de 66 % y se mantuvo a una temperatura de 80 °C hasta alcanzar un índice de acidez final de 88 mg/g, basado en la masa de resina sólida.

Ejemplo 8: Síntesis de una dispersión aniónica de epoxi/resol (no según la reivindicación 1)

En un recipiente de reacción equipado con un termómetro, un agitador, un condensador de reflujo, un condensador descendente y un dispositivo para reducir la presión, se añadieron 31,5 g de diglicidiléter de bisfenol A, 12,5 g de bisfenol A y 2,8 g de un ácido graso dímero (ácido valor 190 mg/g) y se calentaron a 120 °C. A continuación, se añadieron 0,05 g de trifetilfosfina y la temperatura se aumentó aún más hasta 150 °C hasta que se alcanzó una cantidad específica de grupos epóxido en el producto de reacción resinoso de 1 mol/kg ("peso equivalente de epoxi" de 1000 g/mol). Se añadieron 6,45 g de Texanol® (una mezcla que comprende principalmente monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, empresa Eastman Chemical Company) y 11,7 g de metoxipropanol, y la mezcla se enfrió a 100 °C. A continuación, se añadieron 41,3 g del éster epoxidado del ejemplo 7 y el disolvente se eliminó por destilación a presión reducida. Se encontró que el índice de acidez era de 19 mg/g. Se añadieron 32,7 g de la resina fenólica del ejemplo 1 y la mezcla resultante se enfrió a 80 °C. Luego, se añadió una mezcla de 2,7 g de dimetiletanolamina y 7 g de agua desionizada y se agitó durante quince minutos. En el transcurso de una hora, se añadieron a la resina 100 g de agua desionizada sin más calentamiento para obtener una dispersión de resina epoxi/resol a base de agua con un contenido de sólidos de 44,2 %, una viscosidad dinámica de 850 mPa·s (velocidad de corte 100 s<sup>-1</sup>), un pH de 8,8 y un tamaño de partícula medio Z de 150 nm.

Ejemplo 9: Monocapa blanca a base de dispersión no iónica de fenoxi/resol

Se prepararon composiciones de revestimiento pigmentadas blancas según la receta de la siguiente tabla, donde se dan las masas de los constituyentes:

5

Tabla 3

Número de composición de revestimiento	7	8	
Dispersión de fenoxi/resol	50,00 g	50,00 g	Del ejemplo 4
Pasta de pigmento	35,26 g	35,26 g	Véase abajo la tabla 4
Additol® VXW 6503N	0,47 g	0,47 g	Aditivo humectante a base de silicona (empresa Allnex Austria GmbH)
Additol® VXW 6393	0,95 g	0,95 g	Antiespumante a base de aceite mineral (empresa Allnex Austria GmbH)
Reovis® HS 1152	1,89 g	1,89 g	Espesante acrílico HASE (índice de acidez 90 mg/g, en función de la forma de entrega; empresa BASF SE)
Primid® XL 552*	0,70 g		N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxietil)-adipamida (empresa Ems Chemie AG)
Éter butílico de dipropilenglicol	2,50 g	2,50 g	
Agua desionizada	5,00 g	5,00 g	
* disuelto en agua, fracción de masa de soluto: 50 %			

Tabla 4: Pasta de pigmento (dispersada en agua en un molino de bolas)

Additol® VXW 6208	6,40 g	Aditivo dispersante (empresa Allnex Austria GmbH)
Kronos® 2190	102,35 g	Pigmento de dióxido de titanio (empresa Kronos International, Inc.)
Nubirox 102	14,35 g	Fosfato de zinc organofilizado y molibdato de zinc (empresa Ferro Corp.)
Blanc fixe micro	13,05 g	Sulfato de bario (empresa Solvay S.A.)
Talco	29,35 g	Microcalc IT extra (empresa Mondo Minerals B.V.)
Agua desionizada	40,00 g	

Los componentes mencionados en la tabla 3 se mezclaron en la secuencia dada con un mezclador de laboratorio. Veinticuatro horas después de la mezcla, los revestimientos se aplicaron sobre placas de acero fosfatadas con Zn (Gardobond 26S 6800 OC) mediante estirado. Después de diez minutos de evaporación a 23 °C, las placas revestidas se curaron durante diez minutos a 180 °C. El espesor de película seca de los revestimientos fue de 25 µm (0,025 mm) en cada caso.

10

Ejemplo 10: Rendimiento anticorrosión

Después de siete días de acondicionamiento a 23 °C y 50 % de humedad relativa, los paneles revestidos de cada formulación del ejemplo 9 se rasparon en el medio del panel y se expusieron al ensayo de cámara de niebla salina

("SST"; DIN EN ISO 9227). La formación de ampollas en los paneles envejecidos artificialmente se documentó según la norma DIN EN ISO 4628-2 y la deslaminación desde el raspado se documentó según la norma DIN EN ISO 4628-8.

Tabla 5 Formación de ampollas después de la exposición al ensayo de niebla salina

Composición de revestimiento	7	8
Formación de ampollas después de 504 horas SST	Sin ampollas, corrosión solo en el punzón	Sin ampollas, corrosión solo en el punzón
Formación de ampollas después de 1175 horas SST	Sin ampollas, corrosión solo en el punzón	Ampollas tanto en el área punzonada como en la no punzonada

- 5 Se demostró claramente que la adición de una  $\beta$ -hidroxialquilamida a la monocapa anticorrosiva mejora significativamente el efecto anticorrosivo.

## REIVINDICACIONES

1. Una dispersión acuosa de resina, D que comprende una mezcla de una resina a base de epoxi modificada hidrofílicamente P y un resol R, y un co-reticulador E, donde la resina a base de epoxi modificada hidrofílicamente P se realiza en una reacción o una secuencia de reacciones que incluye al menos una etapa donde se lleva a cabo una reacción de avance,
- 5 donde la resina a base de epoxi modificada hidrofílicamente P es una resina a base de epoxi no modificada iónicamente Pn, y donde el co-reticulador E se selecciona del grupo que consiste en
- un compuesto E1 que tiene al menos dos grupos hidroxilo que reaccionan con compuestos ácidos presentes en la composición de revestimiento a temperatura elevada por encima de 80 °C bajo formación de éster y liberación de agua, y
  - un éster E2 con al menos dos grupos éster formados por un alcohol al menos dihídrico E22 y un ácido E21 cuyo ácido es inestable a temperatura elevada por encima de 80 °C,
- 10
2. La dispersión acuosa de resina D de la reivindicación 1, donde el co-reticulador E1 es una  $\beta$ -hidroxialquilamida de un ácido dicarboxílico alifático que tiene al menos dos grupos  $\beta$ -hidroxialquilamida.
- 15
3. La dispersión acuosa de resina D de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde la resina a base de epoxi modificada hidrofílicamente P es una resina a base de epoxi emulsionada externamente que comprende emulsionantes añadidos.
4. La dispersión acuosa de resina D de la reivindicación 1, donde el resol R se basa en un fenol dihídrico.
5. Un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de resina, D que comprende una mezcla de una resina a base de epoxi modificada hidrofílicamente P y un resol R, y un co-reticulador E, cuyo procedimiento comprende las etapas de
- 20
- preparación de un resol R por reacción de un compuesto fenólico que tiene al menos un grupo hidroxilo fenólico y formaldehído en exceso estequiométrico, bajo catálisis alcalina y calentamiento,
  - mezcla del resol R y una resina a base de epoxi modificada hidrofílicamente P que es una resina a base de epoxi modificada no iónicamente Pn, donde
- 25
- la resina a base de epoxi modificada no iónicamente Pn, se realiza por
    - o síntesis de un emulsionante F que tiene una parte no iónica que comprende un segmento de homopolímero o copolímero de polioxietileno o un segmento de alcohol de azúcar, y una parte no hidrófila y compatibilizante que comprende bloques de construcción derivados de compuestos epóxido que son al menos bifuncionales, mediante acoplamiento de los compuestos epóxido al menos bifuncionales con homopolímeros de polioxietileno con funcionalidad hidroxilo o copolímeros de polioxietileno con funcionalidad hidroxilo o con alcoholes de azúcar catalizados con ácidos fuertes de Brønsted o ácidos de Lewis, o con homopolímeros de polioxietileno con funcionalidad epóxido o copolímeros de polioxietileno con funcionalidad epóxido o con alcoholes de azúcar con funcionalidad epóxido,
    - o incorporación del emulsionante F en una resina epoxi a través de una reacción de avance con un diepóxido A1, un compuesto aromático dihídrico A2, y el emulsionante F de la etapa anterior, en presencia de un catalizador de fosfina o amina, donde la estequiometría se elige de manera que el producto de la reacción de avance tenga grupos terminales epóxido, y
- 30
- dispersión de la mezcla del resol R y la resina a base de epoxi modificada hidrofílicamente P así obtenida en agua, y
  - adición a la mezcla así obtenida un co-reticulador E, donde el co-reticulador E es
    - un compuesto E1 que tiene al menos dos grupos hidroxilo que reaccionan con compuestos ácidos presentes en la composición de revestimiento a temperatura elevada por encima de 80 °C con formación de éster y liberación de agua, o
    - un éster E2 con al menos dos grupos éster formados por un alcohol al menos dihídrico E22 y un ácido E21 que es inestable a temperatura elevada por encima de 80 °C.
- 35
6. Una composición de revestimiento, que comprende la dispersión acuosa D según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, o preparada por el procedimiento de la reivindicación 5, y aditivos seleccionados del grupo que consiste en antiespumantes, agentes de nivelación, agentes coalescentes, modificadores de fluidez, biocidas, pigmentos, agentes humectantes y aditivos reológicos.
- 40
7. La composición de revestimiento de la reivindicación 6, que comprende además un reticulador
- 45
- 50

aminoplástico y un catalizador ácido para el mismo.

8. La composición de revestimiento de la reivindicación 6 o de la reivindicación 7, que comprende un aditivo reológico.

5 9. La composición de revestimiento de la reivindicación 8, donde el aditivo reológico es un espesante inorgánico seleccionado del grupo que consiste en sílice y silicatos laminares, los cuales pueden modificarse orgánicamente, un espesante sintético orgánico seleccionado del grupo que consiste en alcoholes polivinílicos, poliacrilamidas, polivinil pirrolidona, óxido de polietileno, espesantes de poliuretano, copolímeros de estireno anhídrido maleico, copolímeros acrílicos que comprenden al menos uno de los grupos ácidos derivados del ácido acrílico, ácido metacrílico u homólogos de estos, sales de estos ácidos y amidas de estos ácidos, un espesante orgánico natural  
10 seleccionado del grupo que consiste en proteínas, y de los polisacáridos almidón, arabinoxilanos, quitina y poliurónidos, y modificaciones de estos que son preferiblemente hidrófilos, o un espesante que es celulosa o un derivado de celulosa seleccionado del grupo que consiste en hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa y etil-hidroxietilcelulosa.

15 10. Un procedimiento de uso de la composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9 para formar una capa de revestimiento sobre un sustrato que es un metal base, que comprende las etapas de aplicar dicha composición de revestimiento sobre dicho sustrato mediante brocha, rociado, revestimiento con cuchilla, o inmersión, y curado del sustrato revestido calentándolo a una temperatura de al menos 100 °C.