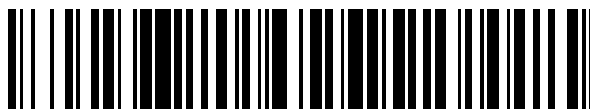


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 160**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00 (2006.01)
C09D 167/06 (2006.01)
C09D 167/08 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/30 (2006.01)
C08G 63/692 (2006.01)
C08K 7/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.01.2009** **PCT/US2009/000169**
87 Fecha y número de publicación internacional: **16.07.2009** **WO09089064**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2009** **E 09700347 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016** **EP 2231746**

54 Título: **Composición de recubrimiento de metales**

30 Prioridad:

11.01.2008 US 20422 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2016

73 Titular/es:

THE SHERWIN-WILLIAMS COMPANY (100.0%)
101 W. PROSPECT AVENUE
CLEVELAND, OH 44115, US

72 Inventor/es:

DING, HONG;
WAYTON, BRIAN, J. y
TANG, WEILIN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 592 160 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de recubrimiento de metales

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento y a resinas y sistemas de resinas para composiciones de recubrimiento y, más particularmente, a composiciones de imprimación para sustratos metálicos.

Existen diversos sistemas de recubrimiento para su aplicación sobre sustratos metálicos; sin embargo, proporcionar un recubrimiento simple que tenga excelente comportamiento y resistencia a la humedad y que se adhiera bien a una gama amplia de metales, como aluminio, acero, acero inoxidable y galvanizados, y proporcionar capas de recubrimiento posteriores, es estimulante, pero deseable. La propuesta de la presente invención implica el uso
10 novedoso de resinas de poliéster con grupos funcionales fosfatos, que se pueden usar combinadas con un agente adecuado de curado y, opcionalmente con otros aditivos de recubrimiento convencionales, para proporcionar una composición de recubrimiento, como una composición de imprimación, que demuestre excelente adherencia sobre una gama amplia de sustratos metálicos y sea útil en ambientes de curado en aire seco y a temperaturas de cocción altas y bajas.

15 Las composiciones de imprimación aquí descritas se pueden usar con capas superiores con poca o mucha cocción en aire seco o con recubrimientos sellantes.

Aunque se ha descrito que las composiciones de la presente invención son útiles como recubrimientos de imprimación, otras realizaciones de la presente invención pueden ser útiles como capas superiores coloreadas o transparentes o como capas sellantes. Como se ha indicado, la composición proporciona buena adherencia sobre
20 una gama amplia de sustratos metálicos, incluidos aluminio, acero, acero inoxidable, galvanizados y capas posteriores pintadas, y ofrece excelente protección contra la humedad y corrosión.

De acuerdo con la invención se proporciona una composición de recubrimiento. La composición de recubrimiento, en general, comprende: (a) una resina de poliéster-poliol con grupos funcionales fosfatos, de acuerdo con la reivindicación 1, y (b) un agente adecuado de curado. La composición de recubrimiento puede comprender un
25 sistema de resinas que incluye por lo menos una resina de poliéster-poliol con grupos funcionales fosfatos con una o más resinas de poliéster sin grupos funcionales fosfatos. Los agentes adecuados de curado pueden incluir isocianatos, que pueden ser particularmente útiles en ambientes de curado a temperaturas bajas, o melamina, que puede ser particularmente útil en ambientes de curado temperaturas altas.

De acuerdo con otra realización, una composición de recubrimiento puede comprender un alquido con grupos
30 funcionales fosfatos o un alquido modificado.

Una realización de la composición de recubrimiento aquí descrita comprende (i) un sistema de resinas que comprende por lo menos un poliéster-poliol con grupos funcionales fosfatos, que es el producto de la reacción de una mezcla de monómeros que comprende: (1) un monómero que contiene fósforo, que es ácido fosfonosuccínico, y
35 (2) por lo menos otro monómero que no contiene fósforo, seleccionado de dipolios o poliolos superiores, diácidos y anhídridos y (ii) un agente de curado, que puede comprender un isocianato o una mezcla de isocianatos. Cuando se usen isocianatos como agente de curado, las cantidades relativas de resina de poliéster e isocianato se pueden expresar por la relación molar de grupos reactivos isocianatos a grupos reactivos hidroxilos de la resina de poliéster-poliol, que puede ser una relación molar NCO:OH de 0,75:1 a 2,5:1.

El sistema de resinas puede comprender un único poliéster-poliol con grupos funcionales fosfatos, una mezcla de
40 poliésteres con grupos funcionales fosfatos o una mezcla de poliésteres con y sin grupos funcionales fosfatos.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención comprenden por lo menos un poliéster-poliol con grupos funcionales fosfatos. Se obtienen poliésteres-poliolios adecuados con grupos funcionales fosfatos por esterificación de por lo menos un ácido fosfonosuccínico con dipolios o poliolos superiores, saturados o
45 insaturados, como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol, 1,4-butilenlicol, trietilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol), 2-butil-1,2-etil-1,3-propanodiol, 2-hidroximetil-1,2-metil-1,3-propanodiol, 2-buten-1,4-diol, 2-butil-1,4-diol, 2,4,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, pentaeritritol, manitol, trimetiloetano, trimetilopropano, 1,4-ciclohexanodimetanol, hidroxipivalilhidroxipivalato, ácido dimetilolpropiónico, bisfenol A hidrogenado y otros.

En otra realización, la composición de recubrimiento puede comprender por lo menos un alquido o alquido
50 modificado, con grupos funcionales fosfatos. Se pueden formar alquidos adecuados por esterificación de un ácido o anhídrido fosfonopolicarboxílico y poliolos modificados por un ácido graso. Se pueden obtener poliolos modificados por un ácido por alcoholisis (transesterificación) de aceites existentes en la naturaleza, como aceite de palo, aceite

de semillas de soja, aceite de médula de palma, aceite de palma, aceite de oiticica, aceite deshidratado de ricino, aceite de coco, aceite de girasol, ácidos del talloil, aceite de lino, aceite de cártamo, aceite de maíz, aceite de semillas del algodón, aceite de cacahuete, aceite de canola, aceite de semillas de colza rico en ácido erúxico y aceite deshidrogenado de semillas de colza rico en ácido erúxico. Polioles esterificados útiles incluyen ésteres de monoglicéridos y pentaeritritol con diácidos grasos.

También se pueden obtener polioles útiles modificados por un ácido graso a partir de ésteres de ácidos grasos de polioles, en los que los grupos hidroxilo del poliol están reemplazados con ésteres de ácidos grasos. Ácidos grasos adecuados para esterificar el poliol se pueden obtener de ácidos grasos saturados o insaturados y pueden incluir ácido caprílico, cáprico, láurico, mirístico, isomirístico, palmítico, palmitoleico, esteárico, palmitoleico, ricinoleico, licánico, eleosteárico, linolénico, linoleico, oleico, araquidónico, clupanodónico, behénico, isomargárico, anteisoaracádico, maleico, eládico, y eritrogénico.

Se pueden usar mezclas de polioles saturados e insaturados, como mezclas de ácidos fosfonopolicarboxílicos y aminofosfatos.

Se debe apreciar que los ácidos o anhídridos dipolicarboxílicos o policarboxílicos más superiores, con grupos funcionales fosfatos, se pueden incorporar en la mezcla de monómeros usada para fabricar la resina de poliéster con grupos funcionales fosfato, para proporcionar características a la resina. Para los fines de la presente invención, el término "mezcla de monómeros" puede incluir monómeros, dímeros, trímeros, comonómeros y oligómeros. Los poliésteres insaturados con grupos funcionales fosfatos son útiles y se pueden obtener incluyendo en la mezcla de monómeros una cantidad de por lo menos un ácido o anhídrido dicarboxílico o policarboxílico más superior, etilénicamente insaturado, como anhídrido maleico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido ftálico, ácido fumárico, ácido glucónico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácido alimalónico, ácido tetrahidroftálico y otros. En la mezcla de monómeros también se pueden usar ácidos o anhídridos di- o policarboxílicos saturados, como ácido adípico, ácido succínico, anhídrido succínico, anhídrido hexahidroftálico, ácido sebácico, ácido azelaico y otros, y/o ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos más superiores aromáticos, como ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido 2-(sodiosulfo)isofáltico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido piromelítico, ácido isofáltico y ácido tereftálico. También se pueden usar dímeros de ácidos grasos. También se pueden usar mezclas de dipolácidos o poliácidos más superiores, saturados e insaturados, y/o mezclas de dipolioles o polioles más superiores.

La mezcla de monómeros que da origen a la resina de poliéster con grupos funcionales fosfatos puede comprender entre 0,02 y 20% en peso (referido al peso total de monómeros presentes en la mezcla de monómeros con grupos funcionales fosfatos), como monómeros de ácidos fosfonopolicarboxílicos, monómeros de aminofosfatos o mezclas de estos monómeros. En otras realizaciones, la porción de monómeros puede ser 0,02 a 5,0% en peso de la mezcla de monómeros. En otras realizaciones, la mezcla de monómeros para la resina de poliéster con grupos funcionales fosfatos puede comprender ácido fosfonosuccínico en cantidades de 0,5 a 2% en peso con respecto al peso total de monómeros.

El poliéster con grupos funcionales fosfatos puede tener una funcionalidad media de hidroxilo de 1 a 20 por molécula. En una realización, el poliéster con grupos funcionales fosfatos puede tener un índice de hidroxilo de aproximadamente 50 a aproximadamente 400 mg de KOH/g. Sin embargo, el poliéster con grupos funcionales fosfatos puede tener un índice de hidroxilo de 150 a 300 mg de KOH/g. En una realización útil, el poliéster con grupos funcionales fosfatos, tiene un índice de hidroxilo de 200 mg de KOH/g.

El poliéster con grupos funcionales fosfatos puede tener un índice de acidez entre 1 y 60 mg de KOH/g de sólido y, en otras realizaciones, de 1 a 15 mg de KOH/g de sólido.

El poliéster con grupos funcionales fosfatos puede tener un peso molecular medio numérico (Mn) entre 500 y 5.000. En una realización útil, el peso molecular medio numérico del poliéster con grupos funcionales fosfatos puede ser 1.000 a 3.000. En otra realización útil, el peso molecular medio numérico del poliéster con grupos funcionales fosfatos puede ser 1.000.

La temperatura de transición vítrea (Tg) del poliéster con grupos funcionales fosfatos puede estar en general entre -30 y +25°C. En una realización útil, la temperatura de transición vítrea es -20°C.

Como se ha indicado anteriormente, los poliésteres-polioles insaturados con grupos funcionales fosfatos son útiles. La mezcla de monómeros que da lugar a la resina de poliéster-poliol con grupos funcionales fosfatos puede comprender entre 0,1 y 40% en peso (con respecto al peso total de monómeros) de ácidos o anhídridos dipolicarboxílicos o policarboxílicos más superiores, etilénicamente insaturados, o mezclas de estos. En otras realizaciones, la porción de monómeros etilénicamente insaturados puede ser 0,1 a 20 por ciento en peso de la mezcla de monómeros. En algunas realizaciones, la mezcla de monómeros para la resina de poliéster con grupos

funcionales fosfatos puede comprender anhídrido maleico en cantidades de hasta 10% en peso con respecto al peso total de monómeros.

Cuando se use un poliéster insaturado con grupos funcionales fosfatos en la composición de recubrimiento, es deseable mantener la insaturación del poliéster en el recubrimiento, que se cree aumenta la adherencia a sustratos metálicos. Los usos convencionales de poliésteres insaturados en composiciones de recubrimiento promueven el curado de la insaturación del poliéster con monómeros tales como estireno y ésteres de vinilo. Sin embargo, en algunas realizaciones de la presente invención, la insaturación de la estructura principal del poliéster con grupos funcionales fosfatos no implica reacción por radicales libres de los dobles enlaces. El poliéster insaturado no experimenta más entrecruzamiento en el recubrimiento mediante sus dobles enlaces sino que el poliéster experimenta entrecruzamiento mediante sus funcionalidades hidroxilo.

Se debe apreciar que la composición de recubrimiento de la presente invención puede incluir una combinación de poliéster insaturados con grupos funcionales fosfatos y poliésteres saturados con grupos funcionales fosfatos, o mezclas de poliésteres saturados y/o insaturados con grupos funcionales fosfatos con poliésteres saturados y/o insaturados sin grupos funcionales fosfatos. En algunas realizaciones, se puede preparar un poliéster con grupos funcionales fosfatos a partir de un grupo de monómeros que incluye ácido fosfonosuccínico, aminofosfato, trimetilolpropano (TMP), ácido adípico, ácido isoftálico, neopentilglicol y anhídrido maleico.

Para alterar las propiedades deseadas del recubrimiento, se puede modificar el sistema de resinas por adición de otros tipos de resinas termoplásticas o termoestables. Estas adiciones pueden incluir, pero sin carácter limitativo, resinas acrílicas, epoxídicas, fenoxídicas, iminas, ésteres aspárticos, oxazolidinas, polioles de peso molecular bajo, uretano-dioles, derivados de aceite de ricino, resinas de butirato-acetato de celulosa, resinas vinílicas y resinas de nitrocelulosa. El uso de los diversos polioles, isocianatos y resinas modificadoras es bien conocido en la técnica y su para conseguir las propiedades deseadas puede ser realizado por los expertos en la materia.

Es deseable que el sistema de resinas comprenda por lo menos 25% en peso de la resina de poliéster con grupos funcionales fosfatos. En una realización, la resina de poliéster con grupos funcionales fosfatos puede comprender entre 25 y 100% de los sólidos de resinas en el sistema de resinas. En otra realización, la resina de poliéster con grupos funcionales fosfatos puede comprender de 35 a 100% de los sólidos de resinas en el sistema de resinas. En otra realización, la resina de poliéster con grupos funcionales fosfatos puede comprender de 50 a 100% de los sólidos de resinas en el sistema de resinas. En otra realización, la resina de poliéster con grupos funcionales fosfatos puede comprender de 75 a 100% de los sólidos de resinas en el sistema de resinas.

Un agente adecuado de curado que se puede utilizar en combinación con el sistema de resinas puede ser un isocianato que se selecciona de materiales funcionales isocianatos bien conocidos en la técnica y que incluyen isocianatos mono-, di-, tri- y multifuncionales, así como poliisocianatos que utilizan isocianatos di-, tri- y multifuncionales. En composiciones de recubrimiento que comprenden los alquidos con grupos funcionales fosfatos antes descritos puede no ser necesario un agente de curado.

Materiales funcionales isocianatos adecuados incluyen, pero sin carácter limitativo, isocianatos aromáticos, cicloalifáticos y alifáticos tales como isocianato de ciclohexilo, isocianato de fenilo, toluenoisocianato, 1,3- y 1,4-fenilenodiisocianato, 4-cloro-1,3-fenilenodiisocianato, tolueno-2,4- o 2,6-diisocianato, 1,2,4-bencenotriisocianato, 1,5- y 1,4-naftalenodiisocianato, 2,4' y 4,4'-diofenilmetanodiisocianato,, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilenodiisocianato, trifenilmetanotriisocianato, polimetilfenilfenilisocianato, 1,6-hexametilenodiisocianato, isofoforonadiisocianato, 4,4-ciclohexilmetanodiisocianato, 2,2,4(1,4,4)-trimetil-1,6-hexametilenodiisocianato, trimetilhexametilenodiisocianato, 1,4-diisocianatopentano, isocianatometilhexilisocianato, 1,6,11-undecanotriisocianato, p- y m-tetrametilxilenodiisocianato, 1,4-tetrametilenodiisocianato, 1,10-decametilenodiisocianato, m-xilenodiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano y mezclas de estos compuestos.

Se ha encontrado que los poliisocianatos alifáticos son particularmente útiles de acuerdo con esta invención. También se pueden emplear isocianatos bloqueados. Sin embargo, se puede usar cualquier isocianato conocido. El grupo NCO del isocianato reacciona con los grupos hidroxilo del poliéster formando entrecruzamientos.

En una realización, el agente de curado puede comprender una mezcla de isocianatos. Por ejemplo, el agente de curado puede comprender una mezcla de isocianato HDI y una resina de isocianato IPDI. En esta realización, el isocianato HDI puede comprender 40 a 100% en peso del isocianato total presente en la composición de recubrimiento mientras que la resina de isocianato IPDI puede comprender aproximadamente 0 a 60% en peso del contenido total de isocianato presente en la composición de recubrimiento. En otra realización útil, el isocianato HDI puede comprender 80% en peso del isocianato total mientras que la resina de isocianato IPDI comprende 20% en peso del isocianato total.

En general, el agente de curado se usará en una cantidad suficiente para entrecruzarlo con los grupos hidroxilo del(de los) poliéster(es) y de otras resinas, cuando estén presentes, en el sistema de resinas. Las cantidades

relativas del(de los) poliéster(es) y de otras resinas comparadas con la del isocianato usado como agente de curado se puede expresar por la proporción molar de los grupos isocianatos reactivos a los grupos hidroxilos reactivos. El isocianato puede estar presente en una proporción de 0,75:1 a 1,5:1, basada en la proporción de NCO:OH.

En una realización, en la composición de recubrimiento se puede usar un catalizador. Un catalizador ayuda a completar o acelerar la reacción. Catalizadores que se pueden usar de acuerdo con esta invención para la reacción de isocianatos-hidroxilos incluyen catalizadores no metálicos, como catalizadores del tipo amino, como aminas terciarias. Incluidas, pero sin carácter limitativo, trietildiamina, 1-dimetilaminoetil-4-metilpiperazina, 1,1,3,5,5-pentametildietilenotriamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dietilpiperazina y bis(2-dimetilaminoetil) éter. Otros catalizadores que se pueden usar incluyen catalizadores metálicos, incluidos, pero sin carácter limitativo, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño, octoato estannoso, octoato de cinc, octoato potásico y octoato de circonio. Se pueden emplear agentes quelantes, como 2,4-petanodiona o ácidos carboxílicos volátiles.

En una realización, la composición de recubrimiento puede incluir 0 a 1% en peso de un catalizador, como los catalizadores del tipo uretano antes descritos, basado en los sólidos totales de la resina. En otra realización útil, la composición de recubrimiento incluye 0,005 a 60% en peso del catalizador, basado en el peso total de sólidos de la resina. En otra realización útil, la composición de recubrimiento incluye 0,03 a 0,19% en peso del catalizador, basado en los sólidos totales de la resina.

En otras realizaciones o condiciones del curado, puede ser útil emplear un agente de curado del tipo amino. Agentes de curado del tipo amino incluyen resinas de urea-formaldehído, melanina-formaldehído, benzoguanamina-formaldehído, glicoluril-formaldehído y mezclas de las mismas. Estos agentes de curado del tipo amino pueden contener niveles variables de metilación, alquilación, grado de polimerización y funcionalidad. Los grupos alcoxi pueden incluir, pero sin carácter limitativo, grupos metoxi, etoxi, n-butoxi o isobutoxi o combinaciones de los mismos. Los agentes de curado del tipo amino pueden incluir también ácidos carboxílicos y otras formas de modificación. Los agentes de curado del tipo amino reaccionan con los grupos hidroxilos y se homopolimerizan formando entrecruzamientos. El agente de curado del tipo amino se puede usar en cantidades de 5 a 50% en peso, basado en los sólidos totales de la resina.

Catalizadores adecuados a usar como agentes de curado del tipo amino incluyen, pero sin carácter limitativo, ácido p-toluenosulfónico bloqueado y no bloqueado, ácido dodecilbencenosulfónico, ácido dinonilnaftalenosulfónico, ácido dinonilnaftalenosulfónico, fosfato ácido de alquilo, fosfato ácido de fenilo, ácido fosfórico, ácidos carboxílicos y sales metálicas, como bromuro magnésico, nitrato de aluminio y nitrato de cinc. El nivel del catalizador puede variar de 0,2 a 7% en peso, basado en los sólidos totales de la resina.

La composición de recubrimiento también puede contener cargas o extensores, que pueden ser orgánicos o inorgánicos, así como mezclas de los mismos. Cargas o extensores adecuados que se pueden añadir a la composición para diversos fines incluyen cargas o extensores usados comúnmente, como carbonatos, silicatos, sulfatos, sílices, sulfitos, caolines, carburos, óxidos, etilenos polifluorados, ferritas, alúminas, nitruros, cargas poliméricas, fibras, cargas celulósicas, cargas cerámicas y los precipitados, derivados e hidratos asociados, etc., así como mezclas de los mismos. Los extensores pueden estar en forma tratada o no tratada y pueden ser productos naturales o fabricados sintéticamente y pueden ser recuperados o reciclados, así como combinaciones de los mismos.

La composición de recubrimiento puede incluir inhibidores de la corrosión, inorgánicos y orgánicos, para minimizar el potencial de corrosión de sustratos metálicos. Para conseguir una protección adecuada contra la corrosión, se pueden usar uno o más inhibidores de la corrosión. Hay disponibles muchos pigmentos inorgánicos inhibidores de la corrosión en diferentes variaciones de boratos, cromatos, compuestos de plomo, molibdatos, nitratos, fosfatos, fosfitos y silicatos. Algunas de estas variaciones incluyen metaborato bórico, borato de cinc, cromato de cinc-potasio, tetroxicromato de cinc, cromato de estroncio, plomo rojo, silicocromato básico de plomo, molibdato de cinc, molibdato cálcico, molibdato de calcio-cinc, fosfato de cinc, fosfato de estroncio, fosfato cálcico, trifosfato de aluminio, fosfato de aluminio-cinc, fosfato de cinc-calcio, fosfato de cinc-aluminio-calcio, fosfato de cinc-calcio-estroncio, fosfato de cinc-calcio-aluminio-estroncio, fosfato de estroncio-aluminio, fosfato de calcio-aluminio, borato-fosfato de cinc hidratado, hidroxifosfato de cinc, borosilicato cálcico, fosfosilicato de calcio-bario, fosfosilicato de calcio-estroncio, fosfosilicato de calcio-estroncio-cinc, sílice de intercambio de iones calcio, óxido de cinc y polvo de cinc. Los inhibidores de la corrosión pueden incluir, sin carácter limitativo, ácido 2-benzotiazoltiosuccínico y sales de amonio, bario, calcio, magnesio y cinc del ácido dinonilnaftalenomonosulfónico.

La composición de recubrimiento puede contener uno o más pigmentos para dar color a la composición. Pigmentos comunes usados pueden incluir dióxido de titanio, colorantes de ftalocianinas, óxidos de hierro, negro de humo, negro de carbón, diversos pigmentos inorgánicos y orgánicos y mezclas de estos pigmentos.

En una realización de la presente invención, la composición de imprimación puede contener pigmentos en una cantidad tal que la composición contiene 100 a 250% en peso de pigmentos, basado en el peso total de sólidos de la resina. En una realización útil, los pigmentos pueden comprender 180% en peso, basado en el peso total de sólidos de la resina.

5 Para dispersar y estabilizar los pigmentos se pueden usar cantidades menores de adyuvantes de dispersión (como, por ejemplo, dispersantes poliméricos). De acuerdo con esta invención se puede usar cualquier tipo de dispersante convencional, como dispersantes aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos. Dichos agentes dispersantes incluyen dispersantes poliméricos. Además, también se pueden usar dispersantes en partículas.

10 Los dispersantes en partículas son partículas muy similares al pigmento que se ha de dispersar para promover la absorción sobre las partículas del pigmento. Estos dispersantes en partículas, como los de la tecnología Solsperse comercializados por Lubrizol Corp., son modificados y contienen sitios de anclaje para aceptar dispersantes del pigmento. Los dispersantes útiles también pueden incluir los descritos en la solicitud de patente de los Estados Unidos número de serie 11/756.084.

15 En una realización, la composición de recubrimiento puede incluir 0,1 a 30% en peso de dispersante, basado en el peso total de pigmentos presentes en la composición. En otra realización útil, el dispersante puede estar presente en una cantidad de 0,5 a 20% en peso, basado en el peso total de pigmentos presentes en la composición. En otra realización útil, el dispersante está presente en una cantidad de 1% en peso, basado en el peso total de pigmentos presentes en la composición.

20 Para mejorar las propiedades del agente de imprimación/sellante, en la composición se pueden incorporar aditivos de fluidez, antiespumantes, eliminadores del aire, adyuvantes de suspensión, limpiadores, estabilizadores, antioxidantes, plastificantes, diluyentes no funcionales o no reactivos, aceites de hidrocarburos, aditivos conductores, etc., así como mezclas de estos aditivos. En general, estos y otros aditivos comprenden 0 a 2,5% en peso, basado en el peso total de sólidos de la resina.

25 Se puede obtener una promoción adicional de la adherencia mediante el uso de aditivos promotores de la adherencia o de agentes de acoplamiento. Estos aditivos incluyen, pero sin carácter limitativo, organosilanos, titanatos, circonatos, aluminatos y ésteres fosfatos de alquilo. En general, estos aditivos comprenden 0 a 4% del peso total de la pintura.

30 En una realización, de acuerdo con esta invención se puede usar un disolvente o mezcla de disolventes. Aunque de acuerdo con esta invención se pueden usar los disolventes más convencionales usados en la industria de los recubrimientos, en una realización, ejemplos de disolventes útiles incluyen disolventes oxigenados e hidrocarburos.

35 Los disolventes oxigenados consisten típicamente en cetonas y ésteres e incluyen, pero sin carácter limitativo, acetona, metil etil cetona, metil propil cetona, metil isobutil cetona, metil n-amil cetona, cetona C₁₁, ciclohexanona, diisobutil cetona y metil isoamil cetona, así como acetato de amilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de 2-etilhexilo, propionato de n-butilo, propionato de n-pentilo, 3-etoxipropionato de etilo, acetato de propilenglicol metil éter, acetato de dipropilenglicol metil éter, acetato de etilenglicol butil éter y acetato de dietilenglicol butil éter. Hidrocarburos que se pueden usar como disolventes de acuerdo con esta invención incluyen, pero sin carácter limitativo, disolventes aromáticos y halogenados como, por ejemplo, tolueno, xileno, aromático 100, aromático 150, aromático 200 y paraclorobenzotrifluoruro.

40 El método útil típico para aplicar los recubrimientos de la presente invención es por rociado. Se pueden usar diversos tipos de aplicaciones de rociado. Por ejemplo, la composición de recubrimiento se puede rociar usando rociado por atomización del aire, rociado sin aire y aplicación sin aire ayudada por aire. Los equipos de rociado por aire incluyen rociado convencional por aire (usando una presión del aire de 1,4-5,6 kg/cm² para atomizar el recubrimiento líquido) que proporciona un nivel bajo de eficiencia de la transferencia, y una presión baja y volumen alto (HVLP) (usando aire a una presión menor que 0,7 kg/cm² y a un caudal de 0,34-0,45 m³ por minuto para atomizar el recubrimiento líquido) que proporciona un nivel más alto de eficiencia de la transferencia que métodos de aplicación convencionales. La aplicación de rociado sin aire (usando un fluido a una presión de 105-210 kg/cm² para forzar al recubrimiento a través de un orificio pequeño para atomizar el recubrimiento líquido) proporciona atomización a recubrimientos de viscosidad alta y mejora la eficiencia de la transferencia. La aplicación sin aire ayudada por aire (usando un fluido a una presión de 50-85 kg/cm² para forzar al recubrimiento a través de un orificio pequeño y aire a una presión de hasta 2,46 kg/cm² para atomizar el recubrimiento líquido) proporciona atomización a recubrimientos de viscosidad mayor y mejora la lisura y apariencia de la película con respecto a una aplicación sin aire.

55 Métodos de aplicación adicionales consisten en aplicación electrostática usando equipos de atomización por aire, sin aire ayudada por aire y equipos de aplicación rotatoria a alta velocidad, como una campana o disco. La aplicación electrostática proporciona un nivel mayor de eficiencia de la transferencia comparada con otras aplicaciones no electrostáticas.

Como se ha indicado anteriormente, la presente composición de recubrimiento puede ser útil como imprimación y como sellante. Después de haber sido depositada sobre una superficie, se pueden aplicar otros recubrimientos mediante métodos conocidos. Se pueden aplicar otros recubrimientos sobre la imprimación o sobre la capa sellante (aplicación en húmedo sobre húmedo) después del inicio del curado o después de haberse completado el curado.

5 La imprimación aquí descrita tiene buenas características de adherencia a sustratos metálicos incluidos, pero sin carácter limitativo, aluminio, aluminio anodizado, acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero inoxidable, galvanizado profundo en caliente, electrogalvanizado, y hierro, manganeso o acero galvanizado fosfatado.

10 La preparación de un sustrato metálico no recubierto puede incluir limpieza de su superficie. La limpieza puede implicar limpieza mecánica, limpieza química o ambas. La limpieza mecánica implica abrasión de la superficie del sustrato mediante cepillado, esmerilado, granallado o limpieza en húmedo o en seco en un tambor giratorio. La limpieza mecánica se puede realizar a mano o con equipo accionado eléctricamente.

15 La limpieza química puede implicar el uso de uno o más tipos de agentes de limpieza como limpiadores disolventes, limpiadores acuosos, limpiadores basados en emulsiones acuosas, limpiadores alcalinos (débiles a fuertes) y limpiadores ácidos (débiles a fuertes). Métodos de limpieza con limpiadores químicos incluyen lavado a mano y depuración, limpieza por inmersión, limpieza por rociado, limpieza con vapor de agua, desengrasado por vapor, limpieza por ultrasonidos y limpieza eléctrica anódica y catódica. Los limpiadores disolventes pueden incluir diversos disolventes incluidos, pero sin carácter limitativo, hidrocarburos alifáticos, nafta, alcoholes minerales, tolueno, xileno, dipenteno, metanol, propanol, butoxietanol, acetona, metil isobutil cetona, dimetoxipropano y mezclas de estos disolventes. Los disolventes acuosos pueden comprender diversos ingredientes detergentes y agua. Los ingredientes detergentes y limpiadores pueden incluir tensioactivos (aniónicos, catiónicos y no iónicos), 2-metoximetiletoxipropanol, 2-butoxietanol, 2-(2-butoxi)etanol, tripropilenglicol éter, ácido fosfórico, fluoruro potásico y dihidrogenofosfato de níquel.

25 El recubrimiento se puede curar bajo condiciones en aire seco, pero también se puede usar cocción a temperatura baja. Una cocción a temperatura baja puede comprender exponer la superficie a temperaturas de 20 a 80°C durante 15-30 minutos. También se pueden usar temperaturas de cocción más altas, como 80 a 150°C. Además, el tiempo de curado puede variar de aproximadamente 10 a 60 minutos, dependiendo de la temperatura del horno. Una vez aplicada sobre una superficie, para curar la composición se pueden emplear hornos convencionales. La imprimación tiene alternativamente la capacidad de ser curada por irradiación de rayos infrarrojos o con otros dispositivos. Después del curado, el material se polimeriza sobre el sustrato proporcionando adherencia sobre éste.

30 En una realización útil, el polímero de la presente invención se puede curar mediante condiciones en aire seco. En otra realización útil, el polímero de la presente invención se puede curar mediante exposición térmica, como exposición en un horno convencional o mediante curado por rayos infrarrojos o combinaciones de ambos métodos.

Para una comprensión más completa de la presente invención se hace referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos.

35 Preparación de poliéster con grupos funcionales fosfatos

Ejemplo 1 de resina

40 Se equipó un reactor de 5 litros con agitador, termopar, entrada de nitrógeno, columna rellena, condensador y receptor. Se cargó el reactor con 433,6 g de trimetilolpropano, 1.009,7 g de neopentilglicol, 471,8 g de ácido adípico, 643,7 g de ácido isoftálico, 285,2 g de anhídrido maleico y 1,8 g de ácido butilestanoico. Se calentó gradualmente la mezcla de reacción a 210°C, con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno, manteniendo la temperatura máxima de la cabeza de la columna rellena de 100°C. Se mantuvo la temperatura a 210°C hasta que el índice de acidez alcanzó el valor máximo de 5 mg de KOH/g. Se mezcló bien la solución de la reacción, se enfrió, se filtró y se descargó. El producto tenía un contenido de sólidos de 75,3% en peso, un color Gardner de 0,1, una densidad de 1,01 g/cm³, un índice de acidez de 3,9 mg de KOH/g y una viscosidad Gardner de X-Y.

45 Ejemplo 2 de resina

50 Se cargó el reactor descrito en el ejemplo 1 de resina con 148,3 g de trimetilolpropano, 717,5 g de neopentilglicol, 270,4 g de ácido adípico, 654,8 g de ácido isoftálico, 9,0 g de ácido fosfonosuccínico y 1,2 g de ácido butilestanoico. Se calentó gradualmente la mezcla de reacción a 190°C, con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno, manteniendo la temperatura máxima de la cabeza de la columna de 100°C. Se mantuvo la temperatura a 210°C hasta que el índice de acidez alcanzó el valor máximo de 10 mg de KOH/g. Se enfrió después la mezcla a 130°C antes de añadir 504,0 g de acetato de n-butilo. Se mezcló bien la solución de la reacción, se enfrió, se filtró y se descargó. El producto tenía un contenido de sólidos de 73,8% en peso, un color Gardner de 0,0, una densidad de 1,08 g/cm³, un índice de acidez de 7,6 mg de KOH/g y una viscosidad Gardner de V.

Ejemplo 3 de resina

Se cargó el reactor descrito en el ejemplo 1 de resina con 87,7 g de trimetilolpropano, 762,3 g de neopentilglicol, 318,0 g de ácido adípico, 433,9 g de ácido isoftálico, 180,1 g de anhídrido maleico, 18,0 g de ácido fosfonosuccínico y 1,2 g de ácido butilestanoico. Se calentó gradualmente la mezcla de reacción a 190°C, con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno, manteniendo la temperatura máxima de la cabeza de 100°C. Se mantuvo la temperatura a 190°C hasta que el índice de acidez alcanzó el valor máximo de 10 mg de KOH/g. Se enfrió después la mezcla a 130°C antes de añadir 414,0 g de acetato de n-butilo. Se mezcló bien la solución de la reacción, se enfrió, se filtró y se descargó. El producto tenía un contenido de sólidos de 76,0% en peso, un color Gardner de 0,0, una densidad de 1,08 g/cm³, un índice de acidez de 10,6 mg de KOH/g y una viscosidad Gardner de X.

Ejemplo 4 de resina

Se cargó el reactor antes descrito con 932,2 g de neopentilglicol, 283,2 g de ácido adípico, 386,4 g de ácido isoftálico, 180,1 g de anhídrido maleico, 18,1 g de ácido fosfonosuccínico y 1,2 g de ácido butilestanoico. Se calentó gradualmente la mezcla de reacción a 190°C, con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno, manteniendo la temperatura máxima de la cabeza de 100°C. Se mantuvo la temperatura a 190°C hasta que el índice de acidez alcanzó el valor máximo de 10 mg de KOH/g. Se enfrió después la mezcla a 130°C antes de añadir 414,0 g de acetato de n-butilo. Se mezcló bien la solución de la reacción, se enfrió, se filtró y se descargó. El producto tenía un contenido de sólidos de 73,2% en peso, un color Gardner de 0,0, una densidad de 1,06 g/cm³, un índice de acidez de 8,4 mg de KOH/g y una viscosidad Gardner de K.

Ejemplo 5 de resina

Se cargó el reactor antes descrito con 1.595,0 g de neopentilglicol, 425,9 g de ácido adípico, 581,1 g de ácido isoftálico, 207,9 g de anhídrido maleico, 27,1 g de ácido fosfonosuccínico y 1,9 g de ácido butilestanoico. Se calentó gradualmente la mezcla de reacción a 190°C, con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno, manteniendo la temperatura máxima de la cabeza de 100°C. Se mantuvo la temperatura a 190°C hasta que el índice de acidez alcanzó el valor máximo de 12 mg de KOH/g. Se enfrió después la mezcla a 130°C antes de añadir 339,3 g de acetato de n-butilo. Se mezcló bien la solución de la reacción, se enfrió, se filtró y se descargó. El producto tenía un contenido de sólidos de 80,2% en peso, un color Gardner de 0,0, una densidad de 1,090 g/cm³, un índice de acidez de 11,8 mg de KOH/g y una viscosidad Gardner de Z.

Ejemplo 6 de resina

Se cargó el reactor antes descrito con 1.090,0 g de neopentilglicol, 397,2 g de ácido isoftálico, 185,2 g de anhídrido maleico, 19,9 g de ácido aminometilfosfónico, 307,4 g de anhídrido hexahidroftálico y 1,9 g de ácido butilestanoico. Se calentó gradualmente la mezcla de reacción a 190°C, con agitación y bajo atmósfera de nitrógeno, manteniendo la temperatura máxima de la cabeza de 100°C. Se mantuvo la temperatura a 190°C hasta que el índice de acidez alcanzó el valor máximo de 10 mg de KOH/g. Se enfrió después la mezcla a 130°C antes de añadir 277,0 g de acetato de n-butilo. Se mezcló bien la solución de la reacción, se enfrió, se filtró y se descargó. El producto tenía un contenido de sólidos de 80,2% en peso, un color Gardner de 2,8, una densidad de 1,09 g/cm³, un índice de acidez de 9,4 mg de KOH/g y una viscosidad Gardner de Z3+.

Preparación de imprimación

Ejemplo 1 de imprimación

Se colocó en un recipiente 131,7 gramos del poliéster descrito en el ejemplo 1 de resina, 16,7 gramos de Shersperse S (un dispersante patentado de The Sherwin-Williams Company), 17,6 gramos de 3-etiloxipropionato de etilo y 4,5 gramos de metil n-amil cetona. Se mezcló el contenido con un agitador de paletas durante 5 minutos. Se añadió lentamente, con agitación media, 214,6 gramos de sulfato bórico, 175,2 gramos de dióxido de titanio (Ti-Pure R706, de DuPont), 66,9 gramos de microesferas cerámicas (Zecospheres W210, de 3M Chemicals), 59,1 gramos de carbonato cálcico, 2,1 gramos de un aditivo reológico (Bentone SD-2, de Elementis) y 18,1 gramos de metil n-amil cetona. Se mezcló la carga a alta velocidad durante 30 minutos para conseguir una pulverización/transparencia de 6H/5H. Se añadió después a la carga 87,8 gramos de la resina de poliéster descrita en el ejemplo 1 de resina, 5,5 gramos de una solución al 2% de laurato de dibutilestano/acetato de butilo (Air Products and Chemicals) y 10 gramos de metil n-propil cetona y se mezcló durante 5 minutos.

La imprimación fue catalizada con 90,2 gramos de trimero de HDI (Tolonate HDT-LV, de Rhodia Inc.) y reducida con 162,6 gramos de acetato de n-butilo, 16,3 gramos acetato de 1-metiloxi-2-propanol y 3,1 gramos de acetato de 2-butoxietilo.

Se aplicaron la imprimación y el recubrimiento superior de la forma descrita en los procedimientos de aplicación sobre sustratos de aluminio 5052, aluminio 6111, aluminio 3003, acero laminado en frío, galvanizado en baño caliente y electrogalvanizado. Este ejemplo proporcionó un índice de recubrimiento de 8B sobre el aluminio 5052, 6B sobre el aluminio 6111, 8B sobre el aluminio 3003, 5B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 5B sobre el electrogalvanizado. La adherencia en seco fue 5B sobre el aluminio 5052, 5B sobre el aluminio 6111, 5B sobre el aluminio 3003, 5B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 5B sobre el electrogalvanizado. La adherencia en húmedo después de 96 horas de exposición a humedad fue 5B sobre el aluminio 5052, 5B sobre el aluminio 6111, 5B sobre el aluminio 3003, 5B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 0B sobre el electrogalvanizado. En 96 horas de humedad, se observaron ampollas 9D sobre el electrogalvanizado. La adherencia en húmedo en 240 horas de inmersión en agua fue 5B sobre el aluminio 5052, 5B sobre el aluminio 6111, 5B sobre el aluminio 3003, 5B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 0B sobre el electrogalvanizado. En 240 horas de inmersión en agua, se observaron ampollas 7D sobre el electrogalvanizado.

Ejemplo 2 de imprimación

Se colocó en un recipiente 133,7 gramos del poliéster descrito en el ejemplo 2 de resina, 16,6 gramos de Shersperse S, 16,0 gramos de 3-etiloxipropionato de etilo y 4,1 gramos de metil n-amil cetona. Se mezcló el contenido con un agitador de paletas durante 5 minutos. Se añadió lentamente, con agitación media, 213,3 gramos de sulfato bórico, 174,1 gramos de dióxido de titanio, 66,5 gramos de microesferas cerámicas, 58,7 gramos de carbonato cálcico, 2,1 gramos del aditivo reológico y 16,5 gramos de metil n-amil cetona. Se mezcló la carga a alta velocidad durante 30 minutos para conseguir una pulverización/transparencia de 6H/5H. Se añadió después a la carga 89,2 gramos de la resina de poliéster descrita en el ejemplo 2 de resina, 5,5 gramos de una solución al 2% de laurato de dibutilestano/acetato de butilo y 9,1 gramos de metil n-propil cetona y se mezcló durante 5 minutos.

La imprimación fue catalizada con 88,2 gramos de HDI y 34,5 gramos de IPDI y reducida con 161,5 gramos de acetato de n-butilo, 16,2 gramos acetato de 1-metiloxi-2-propanol y 3,1 gramos de acetato de 2-butoxietilo.

Se aplicaron la imprimación y el recubrimiento superior de la forma descrita en los procedimientos de aplicación sobre sustratos de aluminio 5052, aluminio 6111, aluminio 3003, acero laminado en frío, galvanizado en baño caliente y electrogalvanizado. Este ejemplo proporcionó una valoración con un gravelómetro de 7B sobre el aluminio 5052, 6B sobre el aluminio 6111, 7B sobre el aluminio 3003, 6B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 5B sobre el electrogalvanizado. La adherencia en seco fue 5B sobre el aluminio 5052, 5B sobre el aluminio 6111, 5B sobre el aluminio 3003, 5B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 5B sobre el electrogalvanizado. La adherencia en húmedo en 96 horas de humedad fue 5B sobre el aluminio 5052, 5B sobre el aluminio 6111, 5B sobre el aluminio 3003, 5B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 4B sobre el electrogalvanizado. En 96 horas de humedad, se observaron ampollas 9D sobre el aluminio 5052, aluminio 6111, aluminio 3003, acero laminado en frío, galvanizado en baño caliente y electrogalvanizado. La adherencia en húmedo en 240 horas de inmersión en agua fue 5B sobre el aluminio 5052, 5B sobre el aluminio 6111, 5B sobre el aluminio 3003, 5B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 0B sobre el electrogalvanizado. En 240 horas de inmersión en agua electrogalvanizado. En 240 horas de inmersión en agua, se observaron ampollas 9D sobre el aluminio 5052, aluminio 6111, aluminio 3003, acero laminado en frío y galvanizado en baño caliente y ampollas 8D sobre el electrogalvanizado. .

Ejemplo 3 de imprimación

Se colocó en un recipiente 140,31 gramos del poliéster descrito en el ejemplo 3 de resina, 15,3 gramos de Shersperse S, 17,2 gramos de 3-etiloxipropionato de etilo y 4,4 gramos de metil n-amil cetona. Se mezcló el contenido con un agitador de paletas durante 5 minutos. Se añadió lentamente, con agitación media, 195,6 gramos de sulfato bórico, 159,7 gramos de dióxido de titanio, 60,7 gramos de microesferas cerámicas, 53,9 gramos de carbonato cálcico, 2,1 gramos del aditivo reológico y 17,7 gramos de metil n-amil cetona. Se mezcló la carga a alta velocidad durante 30 minutos para conseguir una pulverización/transparencia de 6H/5H. Se añadió después a la carga 93,5 gramos de la resina de poliéster descrita en el ejemplo 3 de resina, 5,5 gramos de una solución al 2% de laurato de dibutilestano/acetato de butilo y 9,8 gramos de metil n-propil cetona y se mezcló durante 5 minutos.

La imprimación fue catalizada con 60,1 gramos de HDI y 23,4 gramos de IPDI y reducida con 138,8 gramos de acetato de n-butilo, 14,7 gramos acetato de 1-metiloxi-2-propanol y 2,8 gramos de acetato de 2-butoxietilo.

Se aplicaron la imprimación y el recubrimiento superior de la forma descrita en los procedimientos de aplicación sobre sustratos de aluminio 5052, aluminio 6111, aluminio 3003, acero laminado en frío, galvanizado en baño caliente y electrogalvanizado. Este ejemplo proporcionó una valoración con el gravelómetro de 7B sobre el aluminio 5052, 6B sobre el aluminio 6111, 7B sobre el aluminio 3003, 6B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el

galvanizado en baño caliente y 5B sobre el electrogalvanizado. La adherencia en seco fue 5B sobre el aluminio 5052, 5B sobre el aluminio 6111, 5B sobre el aluminio 3003, 5B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 5B sobre el electrogalvanizado. La adherencia en húmedo en 96 horas de humedad fue 5B sobre el aluminio 5052, 5B sobre el aluminio 6111, 5B sobre el aluminio 3003, 5B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 4B sobre el electrogalvanizado. En 96 horas de humedad, se observaron ampollas 9D sobre el electrogalvanizado. La adherencia en húmedo en 240 horas de inmersión en agua fue 5B sobre el aluminio 5052, 5B sobre el aluminio 6111, 5B sobre el aluminio 3003, 5 sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 5B sobre el electrogalvanizado. En 240 horas de inmersión en agua, se observaron ampollas 9D sobre el aluminio 5052 y ampollas 8D sobre el electrogalvanizado.

Ejemplo 4 de imprimación

Se colocó en un recipiente 133,7 gramos del poliéster descrito en el ejemplo 4 de resina, 16,5 gramos de Shersperse S, 15,7 gramos de 3-etiloxipropionato de etilo y 4,0 gramos de metil n-amil cetona. Se mezcló el contenido con un agitador de paletas durante 5 minutos. Se añadió lentamente, con agitación media, 211,2 gramos de sulfato bórico, 172,5 gramos de dióxido de titanio, 65,9 gramos de microesferas cerámicas, 58,2 gramos de carbonato cálcico, 2,1 gramos del aditivo reológico y 16,22 gramos de metil n-amil cetona. Se mezcló la carga a alta velocidad durante 30 minutos para conseguir una pulverización/transparencia de 6H/5H. Se añadió después a la carga 89,1 gramos de la resina de poliéster descrita en el ejemplo 4 de resina, 5,5 gramos de una solución al 2% de laurato de dibutilestaño/acetato de butilo y 9,0 gramos de metil n-propil cetona y se mezcló durante 5 minutos.

La imprimación fue catalizada con 84,9 gramos de Tolonate HDI y 33,0 gramos de IPDI y reducida con 158,4 gramos de acetato 16,0 gramos acetato de n-butilo, 1-metiloxi-2-propanol y 3,1 gramos de acetato de 2-butoxietilo.

Se aplicaron la imprimación y el recubrimiento superior de la forma descrita en los procedimientos de aplicación sobre sustratos de aluminio 5052, aluminio 6111, aluminio 3003, acero laminado en frío, galvanizado en baño caliente y electrogalvanizado. Este ejemplo proporcionó una valoración con el gravelómetro de 6B sobre el aluminio 5052, 6A sobre el aluminio 6111, 8A sobre el aluminio 3003, 5B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 5B sobre el electrogalvanizado. La adherencia en seco fue 5B sobre el aluminio 5052, 5B sobre el aluminio 6111, 5B sobre el aluminio 3003, 5B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 5B sobre el electrogalvanizado. La adherencia en húmedo en 96 horas de humedad fue 5B sobre el aluminio 5052, 5B sobre el aluminio 6111, 5B sobre el aluminio 3003, 5B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 5B sobre el electrogalvanizado. La adherencia en húmedo en 240 horas de inmersión en agua fue 5B sobre el aluminio 5052, 5B sobre el aluminio 6111, 5B sobre el aluminio 3003, 5B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 5B sobre el electrogalvanizado. En 240 horas de inmersión en agua, se observaron ampollas 9D sobre el acero laminado en frío y el electrogalvanizado.

Ejemplo 5 de imprimación

Se colocó en un recipiente 110,9 gramos del poliéster descrito en el ejemplo 5 de resina, 18,1 gramos de Shersperse S, 18,9 gramos de 3-etiloxipropionato de etilo y 4,8 gramos de metil n-amil cetona. Se mezcló el contenido con un agitador de paletas durante 5 minutos. Se añadió lentamente, con agitación media, 231,5 gramos de sulfato bórico, 189,0 gramos de dióxido de titanio, 72,2 gramos de microesferas cerámicas, 63,8 gramos de carbonato cálcico, 2,2 gramos de aditivo reológico y 19,5 gramos de metil n-amil cetona. Se mezcló la carga a alta velocidad durante 30 minutos para conseguir una pulverización/transparencia de 6H/5H. Se añadió después a la carga 73,9 gramos de la resina de poliéster descrita en el ejemplo 5 de resina, 5,9 gramos de una solución al 2% de laurato de dibutilestaño/acetato de butilo y 10,58 gramos de metil n-propil cetona y se mezcló durante 5 minutos.

La imprimación fue catalizada con 115,9 gramos de HDI y 45,0 gramos de IPDI y reducida con 193,6 gramos de acetato de n-butilo, 19,0 gramos acetato de 1-metiloxi-2-propanol y 3,7 gramos de acetato de 2-butoxietilo.

Se aplicaron la imprimación y el recubrimiento superior de la forma descrita en los procedimientos de aplicación sobre sustratos de aluminio 5052, aluminio 6111, aluminio 3003, acero laminado en frío, galvanizado en baño caliente y electrogalvanizado. Este ejemplo proporcionó una valoración con el gravelómetro de 8B sobre el aluminio 5052, 8B sobre el aluminio 6111, 10A sobre el aluminio 3003, 6B sobre el acero laminado en frío, 6B sobre el galvanizado en baño caliente y 6B sobre el electrogalvanizado. La adherencia en seco fue 5B sobre el aluminio 5052, 5B sobre el aluminio 6111, 5B sobre el aluminio 3003, 5B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 5B sobre el electrogalvanizado. La adherencia en húmedo en 96 horas de humedad fue 5B sobre el aluminio 5052, 5B sobre el aluminio 6111, 5B sobre el aluminio 3003, 5B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 5B sobre el electrogalvanizado. La adherencia en húmedo en 240 horas de inmersión en agua fue 5B sobre el aluminio 5052, 5B sobre el aluminio 6111, 5B sobre el aluminio 3003, 5B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 5B sobre el electrogalvanizado. En 240 horas de inmersión en agua, se observaron ampollas 9D sobre el aluminio 5052.

Ejemplo de imprimación 6

Se colocó en un recipiente 112,3 gramos del poliéster descrito en el ejemplo 6 de resina, 17,9 gramos de Shersperse S, 18,8 gramos de 3-etiloxipropionato de etilo y 4,8 gramos de metil n-amil cetona. Se mezcló el contenido con un agitador de paletas durante 5 minutos. Se añadió lentamente, con agitación media, 229,7 gramos de sulfato bórico, 187,5 gramos de dióxido de titanio, 71,7 gramos de microesferas cerámicas, 63,3 gramos de carbonato cálcico, 2,2 gramos de aditivo reológico y 19,3 gramos de metil n-amil cetona. La carga se mezcló a alta velocidad durante 30 minutos para conseguir una pulverización/transparencia de 6H/5H. Se añadió después a la carga 75,2 gramos de la resina de poliéster descrita en el ejemplo 6 de resina, 5,8 gramos de una solución al 2% de dilaurato de dibutilestano/acetato de n-butilo y 10,7 gramos de metil n-propil cetona y se mezcló durante 5 minutos.

La imprimación fue catalizada con 113,3 gramos de HDI y 44,1 gramos de IPDI y reducida a 191,5 gramos de acetato de butilo, 18,8 gramos acetato de 1-metilo-2-propanol y 3,6 gramos de acetato de 2-butoxietilo.

Se aplicaron la imprimación y el recubrimiento superior de la forma descrita en los procedimientos de aplicación sobre sustratos de aluminio 5052, aluminio 6111, aluminio 3003, acero laminado en frío, galvanizado en baño caliente y electrogalvanizado. Este ejemplo proporcionó una valoración con el gravelómetro de 10A sobre el aluminio 5052, 7A sobre el aluminio 6111, 9A sobre el aluminio 3003, 6B sobre el acero laminado en frío, 8A sobre el galvanizado en baño caliente y 7B sobre el electrogalvanizado. La adherencia en seco fue 5B sobre el aluminio 5052, 5B sobre el aluminio 6111, 5B sobre el aluminio 3003, 5B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 5B sobre el electrogalvanizado. La adherencia en húmedo en 96 horas de humedad fue 5B sobre el aluminio 5052, 5B sobre el aluminio 6111, 5B sobre el aluminio 3003, 5B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 5B sobre el electrogalvanizado. La adherencia en húmedo en 240 horas de inmersión en agua fue 5B sobre el aluminio 5052, 5B sobre el aluminio 6111, 5B sobre el aluminio 3003, 5B sobre el acero laminado en frío, 5B sobre el galvanizado en baño caliente y 5B sobre el electrogalvanizado. En 240 horas de inmersión en agua, se observaron ampollas 9D sobre el acero laminado en frío.

Preparación de los sustratos

Se sometieron a abrasión paneles de aluminio (5052, 6111 y 3003) y de acero laminado en frío con papel de lija de 180 granos con una lijadora de doble acción. Se limpiaron sustratos de galvanizado en baño caliente, electrogalvanizado y aluminio sometido a abrasión con el disolvente limpiador R7K158SHERWILL-CLEAN® y se secaron.

Procedimiento de aplicación de la imprimación

Los componentes de la imprimación se mezclaron y redujeron como se ha descrito en cada ejemplo individual. La imprimación se aplicó dentro de las 6 horas después de la preparación del sustrato. La imprimación se aplicó con un equipo convencional de aplicación por rociado con aire hasta conseguir un espesor de película seca de 0,038-0,063 mm.

Procedimiento de aplicación de la capa superior

El sistema de la capa superior fue una capa superior de una sola fase de acrílico-poliuretano Genesis®, de The Sherwin-Williams Company). La capa superior se aplicó con un equipo convencional de aplicación por rociado con aire. La capa superior se aplicó hasta conseguir un espesor de película seca de 0,05-0,06 mm. Se dejó que la capa superior curara bajo condiciones ambientales.

Procedimiento de evaluación de la pintura

Los ensayos del sustrato pintado empezaron no más tarde de 7 días después de haber recubierto con la capa superior el sustrato imprimado. Los ensayos consistieron en métodos de ensayo específicos usando los equipos de ensayo descritos en los métodos de ensayo ASTM y SAE.

ASTM	Referencias
ASTM D3359	Método B de adherencia
ASTM D2247	Humedad
ASTM D714	Grado de formación de ampollas
ASTM D870	Inmersión en agua
SAE J400	Método B del gravelómetro

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento, que comprende

(a) un poliéster-poliol con grupos funcionales fosfatos, que es el producto de la reacción de una mezcla de monómeros que comprende:

- 5 (1) por lo menos un monómero que contiene fósforo, que es ácido fosfonosuccínico, y
 (2) por lo menos otro monómero que no contiene fósforo, seleccionado de dipolios o poliolos más superiores, diácidos y anhídridos; y

(b) un agente de curado.

10 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poliéster-poliol con grupos funcionales fosfatos es insaturado en la estructura principal del poliéster y no experimenta entrecruzamiento en la composición de recubrimiento mediante dobles enlaces en la estructura principal del poliéster.

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la mezcla de monómeros comprende 0,02 a 20 por ciento en peso de ácido fosfonosuccínico con respecto al peso total de monómeros en la mezcla de monómeros.

15 4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poliéster-poliol con grupos funcionales fosfatos se prepara a partir del producto de la reacción de una mezcla de monómeros que comprende:

- (a) ácido fosfonosuccínico,
(b) por lo menos un dipoliol o un poliol más superior,
(c) por lo menos otro diácido que no contiene fósforo, y
(d) por lo menos un anhídrido.

20 5. La composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que la mezcla de monómeros comprende hasta 10 por ciento en peso del por lo menos un anhídrido, preferiblemente en la que el anhídrido es anhídrido maleico.

6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poliéster tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 3.000, o en la que el poliéster tiene un índice hidroxilo de 40 a 400 mg de KOH/g.

25 7. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el agente de curado comprende un disocianato, preferiblemente en la que el disocianato comprende una mezcla de disocianato HDI e disocianato IPDI, y en la que el agente de curado está presente en una proporción de 0,8 a 1,2, basada en la proporción de NCO:OH del poliéster y el agente de curado.

8. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el agente de curado es un agente de curado del tipo amino.

30 9. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un pigmento, en la que el pigmento comprende preferiblemente sulfato bórico, dióxido de titanio y mezclas de estos compuestos.

10. La composición de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende además microesferas cerámicas.

11. Un poliéster preparado a partir de una mezcla de monómeros que comprende un poliol, ácido fosfonosuccínico y por lo menos otro ácido policarboxílico etilénicamente insaturado sin grupos funcionales fosfatos.

35 12. El poliéster de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la mezcla de monómeros comprende entre 0,5 y 10% en peso de ácido fosfonosuccínico y en el que la mezcla de monómeros comprende preferiblemente entre 5 y 25 por ciento en peso de anhídrido maleico.

13. El poliéster de acuerdo con la reivindicación 12, que tiene un peso molecular medio numérico entre 500 y 3.000.

14. Una composición de recubrimiento, que comprende:

40 un alquido con grupos funcionales fosfatos, formado a partir del producto de la reacción de una mezcla de monómeros que comprende:

- (a) un poliol modificado por un ácido graso, y

(b) un monómero con grupos funcionales fosfatos, capaz de experimentar una reacción de esterificación con el poliol modificado por un ácido graso.

- 5 15. La composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en la que el monómero con grupos funcionales fosfatos se selecciona del grupo que consiste en ácidos fosfonopolicarboxílicos y anhídridos fosfonopolicarboxílicos, o en la que la composición de recubrimiento comprende además un agente de curado seleccionado del grupo que consiste en un agente de curado del tipo de isocianatos o un agente de curado del tipo amino.