

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 517 599**

51 Int. Cl.:

C09D 5/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2008 E 08759494 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2152814**

54 Título: **Una composición de imprimación**

30 Prioridad:

10.05.2007 EP 07107968

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

03.11.2014

73 Titular/es:

**PPG B.V. (100.0%)
AMSTERDAMSEWEG 14
1422 AD UITHOORN, NL**

72 Inventor/es:

**GEELS, GERARD;
GILLARD, MICHEL y
BROEK, ALBERT DIRK**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 517 599 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

Una composición de imprimación

5 La presente invención se refiere a nuevas composiciones de imprimación, un nuevo proceso que usa estas imprimaciones, el uso de fotocatalizadores semiconductores, un sistema de revestimiento de dos capas y nuevos sustratos revestidos.

10 Los revestimientos epoxi como los basados en glicidil-éteres aromáticos que han reaccionado, por ejemplo, con poliamidas, poliaminas o aductos de poliamidas, estando basados los aductos en productos de reacción de glicidil-éteres y poliaminas o poliamidas, o revestimientos epoxi basados glicidil-éteres modificados de bisfenol A (DGEBA), por ejemplo, DGEBA modificados con ácidos grasos, son usados normalmente en revestimientos protectores y revestimientos marinos. Estos revestimientos tienen una fuerte adherencia a los sustratos metálicos y tienen buenas propiedades anti-corrosivas así como resistencia a ciertos productos químicos.

15 Los revestimientos de imprimación aplicados tienen un intervalo de recubrimiento mínimo y máximo que depende de la naturaleza de la imprimación y las condiciones atmosféricas. El tiempo de recubrimiento máximo es el tiempo permitido antes de que tenga lugar una adherencia inaceptable entre las capas. La exposición del revestimiento de imprimación a condiciones atmosféricas, particularmente la luz solar, puede reducir el tiempo de recubrimiento máximo y, por tanto, provocar la desestratificación. El prolongar el periodo de recubrimiento sería ventajoso, particularmente en aplicaciones en las que los componentes imprimados se dejan expuestos durante varios meses, como en construcción naval en la fase de bloques.

25 Los problemas de desestratificación asociados con la exposición a UV de revestimientos de imprimación basados en compuestos epoxi han conducido también a la necesidad de una limpieza con álcali y/o lijado mecánico de la imprimación superior epoxi antes de recubrir con la capa superior. Alternativamente, la capa superior resistente a UV puede ser aplicada en la fase de bloques. Esta capa resistente a UV es normalmente un revestimiento de poliuretano. La aplicación de esta capa resistente a UV como la capa de imprimación superior en la fase de bloques está destinada a prevenir la desestratificación de la capa superior final a partir de la capa de imprimación superior bajo condiciones húmedas. Sin embargo, la poliuretano resistente a UV tiene propiedades anticorrosivas más escasas que las imprimaciones basadas en productos epoxi, por lo que no es aceptable aplicar una única capa de imprimación de poliuretano al sustrato metálico antes del revestimiento superior ya que no es aceptable aplicar una única capa de imprimación epoxi en la fase de bloques seguida de un revestimiento superior en la fase del casco. Por lo tanto se emplea un sistema ineficaz de al menos tres capas (imprimación epoxi, capa intermedia de poliuretano resistente a UV y capa superior).

40 Los fotocatalizadores semiconductores son conocidos y se usan en capas superiores que requieren propiedades de anti-suciedad y facilidad de limpieza. Son también conocidos en aplicaciones de purificación de aire. Se ha informado su uso potencial cuando se necesita un aislamiento eléctrico mediante la capa superior (Conferencia FATIPEC 2006.VII.P-10 Manerov et al., INFLUENCE OF TITANIUM DIOXIDE ON THE HARDENING OF EPOXY OLIGOMERS WITH THE AMINE HARDENERS). El uso de fotocatalizadores semiconductores como óxidos metálicos fotocatalíticos en capas de imprimación no es conocido porque las capas de imprimación que están cubiertas por una capa adicional, en uso, no necesitan propiedades anti-suciedad, facilidad de limpieza o aislantes.

45 El uso de metales fotocatalíticos es conocido en composiciones que incluyen revestimientos no imprimados ((Xiandai Tuliào Yu Tuzhuang (2006), 9(9), 12-13, Zeng, Fan-hui et. al.; CN 1743362A; JP2006143815 A2; Trends in Air Pollution Research (2005), Hidaka, Hisao et. al; KR 2003013139 A; y Materials Science (New York)(Translation of Fiziko-Khimichna Mekhanika Materialiv) (1999), 35(1), 125-128.

50 Un objeto de la presente invención es superar uno o más de los problemas anteriores.

Según un primer aspecto de la presente invención se proporciona una composición de revestimiento de imprimación para un metal, preferentemente un sustrato de acero, según la reivindicación 1.

55 Preferentemente, puede estar presente también un agente anticorrosión en la composición de revestimiento de imprimación, a un nivel adecuado, para prevenir la corrosión.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para revestir una superficie metálica, preferentemente de acero, según la reivindicación 2.

60 Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una composición de imprimación según el primer aspecto de la presente invención como una imprimación.

65 Según un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de un fotocatalizador semiconductor como una capa superior para un favorecedor de la adherencia de la imprimación o como una imprimación para un inhibidor de la desestratificación de la capa superior en una composición de revestimiento de imprimación.

El fotocatalizador semiconductor está normalmente en forma de partículas, preferentemente, dispersado en la composición de imprimación. El semiconductor se puede seleccionar entre cualquier fotocatalizador semiconductor. Los fotocatalizadores semiconductores adecuados pueden ser calcogenuros metálicos y semiconductores convencionales. Los calcogenuros adecuados incluyen óxidos de metales fotocatalíticos y sulfuros de metales fotocatalíticos.

Los óxidos metálicos fotocatalíticos adecuados incluyen, por ejemplo, rutilo TiO_2 , anastasa TiO_2 , brookita TiO_2 , TiO_2 amorfo, titanato de estroncio (SrTiO_3), óxido de estaño (IV) (SnO_2), óxido de zinc (II) (ZnO), óxido de hierro (II) (FeO), trióxido de dibismuto (Bi_2O_3), óxido de cobre (I) (Cu_2O), óxido de hierro (III) (Fe_2O_3), pentóxido de di-vanadio (V) (V_2O_5), dióxido de manganeso (MnO_2), óxido de plata (I) (Ag_2O), óxido de cadmio (II) (CdO), trióxido de indio (III) (In_2O_3), trióxido de wolframio (WO_3) y dióxido de wolframio (WO_2). Preferentemente, el óxido metálico fotocatalítico se selecciona entre el grupo que consiste en los ejemplos anteriormente mencionados.

Los sulfuros metálicos fotocatalíticos adecuados incluyen sulfuro de cobre (I) (Cu_2S), sulfuro zinc (ZnS), sulfuro de indio (In_2S_3), sulfuro de plomo (PbS), sulfuro molibdeno (MoS_3), sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) o (Sb_3S_3), sulfuro de bismuto (Bi_3S_3) o (Bi_2S_3), sulfuro de zinc-cadmio (ZnCdS_2), sulfuro de wolframio (WS_2) o sulfuro de cadmio (CdS).

Otros calcogenuros metálicos fotocatalíticos adecuados incluyen otros compuestos metálicos, típicamente binarios, de calcógenos del grupo 16 como seleniuro de wolframio (WSe_3), seleniuro de plomo (PbSe), seleniuro de cadmio (CdSe), seleniuro de indio (In_2Se_3) y telururo de cadmio (CdTe).

Los semiconductores convencionales adecuados que pueden actuar como fotocatalizadores incluyen arseniuro de galio (GaAs), silicio (Si), selenio (Se), fosfuro de cadmio (Cd_2P_3) y fosfuro de zinc (Zn_2P_3).

Preferentemente, el fotocatalizador semiconductor es anastasa TiO_2 .

Se puede seleccionar un único fotocatalizador semiconductor o una mezcla de dos o más fotocatalizadores semiconductores. Los fotocatalizadores semiconductores preferidos son química y biológicamente inertes, fácilmente disponibles y sencillos de usar. Es especialmente preferido que el fotocatalizador semiconductor se active por la luz solar.

Un grupo preferido de fotocatalizadores es el de los óxidos metálicos fotocatalíticos, más preferentemente, un óxido metálico seleccionado entre óxido de zinc (II) o un TiO_2 . Si se selecciona TiO_2 , se puede seleccionar una forma única de TiO_2 o una mezcla de formas del mismo. El óxido de titanio de tipo anastasa TiO_2 o una mezcla de anastasa/rutilo es más preferido. El más preferido es un óxido de titanio de tipo anastasa TiO_2 . Un ejemplo adecuado de la mezcla de anastasa/rutilo que está fácilmente disponible en el comercio, es inofensiva y químicamente estable es Degussa P25, un material finamente dividido, $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que contiene una relación 70/30 de anastasa a rutilo.

Otras formas de un tipo adecuado de anastasa TiO_2 son PC-105 (de la empresa Millenium Inorganic Chemicals), Tronox AK-1 and Tronox 8652 (de la empresa Tronox Inc); y productos de anastasa de la serie Sirius Luster Pearl - S1120, S1200, S1210 and S1220 (de la empresa Novant Chemicals, un miembro del Noble Group). Estas formas de las series Luster Pearl están basadas en una capa fina de anastasa tipo TiO_2 sobre mica. Consecuentemente, la invención debe entenderse que se extiende a incorporar al menos un fotocatalizador semiconductor sobre un sustrato adecuado como mica.

La forma de anastasa requiere una energía luminosa superior a la forma de rutilo, pero muestra una fotoactividad más fuerte. Esto se puede explicar por el tiempo de vida más largo del estado excitado en la anastasa y la mejor adsorción de oxígeno en la forma aniónica en la superficie anastasa.

Aunque no se desean vinculaciones teóricas, la reacción fotocatalítica se produce lo más probablemente en la superficie de las partículas de óxido metálico. Consecuentemente, se prefiere un tamaño de partículas pequeño. Sin embargo, cuanto más pequeño es el tamaño de partículas, mayor es la dificultad para dispersar las partículas. Consecuentemente, es necesario encontrar equilibrio del tamaño de partículas que proporcione una dispersión adecuada y una suficiente actividad fotocatalítica.

Preferentemente, el tamaño medio de partículas del fotocatalizador semiconductor está en el intervalo de 0,01 a 100 μm , más preferentemente 0,05 a 10 μm , lo más preferentemente 0,05 a 5 μm . Es posible también un intervalo de tamaños nanométricos como 1-800 nm.

Los aglutinantes adecuados según la presente invención son aglutinantes orgánicos como los aglutinantes orgánicos reivindicados. Sin embargo, preferentemente, es una composición de imprimación basada en compuestos epoxi.

Para evitar dudas, las referencias a la imprimación se deben tomar para incluir otros revestimientos previos a la capa superior que incluyen capa(s) de base, capa(s) intermedia(s) o capa(s) de enlace.

Preferentemente, la imprimación incluye aditivos adecuados conocidos por los expertos en la técnica que incluyen pigmentos adecuados.

5 Sorprendentemente, el periodo de tiempo que transcurre entre la etapa b) y c) o d) en el segundo aspecto de la presente invención puede ser prolongado usando las composiciones de revestimientos de imprimación de la presente invención y esto todavía da lugar a una imprimación satisfactoria para la adherencia al recubrimiento. Esto es sorprendente porque la exposición del fotocatalizador semiconductor a la radiación UV dará lugar a una degradación catalítica del aglutinante por lo que no son de esperar mejoras en la propiedad esencial de la imprimación, es decir, la adherencia al recubrimiento.

10 Ventajosamente, mediante el uso de la imprimación de la invención, un sustrato metálico como el casco de un barco puede ser revestido con la imprimación y la capa superior independientemente del intervalo entre la aplicación de los dos revestimientos, es decir, la exposición a UV e independientemente de la exposición de estos revestimientos a la inmersión en agua. Una ventaja particular de la presente invención es la aplicación de la composición de imprimación en la "fase de bloques" de un barco nuevo y una capa superior de poliuretano o epoxi en la fase del casco sin una limpieza costosa de la superficie y/o lijado mecánico o aplicación adicional de revestimientos protectores UV sobre la imprimación resistente a la corrosión antes de aplicación de la capa superior. El intervalo entre capas más largo permite al ingeniero de proyectos la flexibilidad máxima cuando se diseñan las actividades de las pinturas en el lugar.

15 Preferentemente, el fotocatalizador semiconductor en la composición está en el intervalo de 1-40% p/p de composición en seco total, más preferentemente, 1-30% p/p de composición en seco total, especialmente 5-30% p/p o 10-30% p/p de composición en seco total.

20 Además del fotocatalizador semiconductor, los componentes adicionales pueden ayudar en el proceso de la invención. Por ejemplo, otras mejoras en las propiedades como la adherencia sobre el revestimiento se han encontrado con el uso simultáneo de compuestos de circonio. Preferentemente, están presentes uno o más compuestos de circonio, como óxido(s) de circonio, preferentemente, están disueltos en un disolvente de la composición. La cantidad de compuesto de circonio en la composición está normalmente en un intervalo similar a la del fotocatalizador semiconductor, por ejemplo, en una relación de compuesto de circonio: fotocatalizador semiconductor entre 1:100 y 3:1, más normalmente en el intervalo de 1:10 a 2:1, lo más normalmente entre el intervalo de 1:5 a 1:1 p/p.

35 El uso de fotocatalizadores semiconductores es conocido en el campo de los revestimientos de auto-limpieza debido a sus propiedades anti-suciedad y de facilidad de limpieza. Consecuentemente, los fotocatalizadores semiconductores son capas superiores conocidas que requieren propiedades anti-suciedad y/o de facilidad de limpieza. Hasta la fecha, el uso de materiales fotocatalíticos en capas de imprimación es desconocido porque estas capas, al no ser capas superiores, no necesitan propiedades anti-suciedad o de auto-limpieza.

40 Por lo tanto, según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un sustrato revestido que comprende un sustrato metálico, una capa de imprimación inicial, según el primer aspecto de la presente invención y, colocada sobre el sustrato, al menos una capa superior. La capa superior puede no ser igual que la capa de imprimación y es preferentemente un revestimiento que tiene una composición diferente. Las capas superiores adecuadas serán conocidas por el experto en la técnica.

45 Todavía, según un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un sustrato revestido que comprende un sustrato y una serie de revestimientos en al menos una superficie del sustrato que incluyen uno o más revestimientos internos y un revestimiento externo, siendo al menos uno de los dichos revestimientos internos de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención.

50 Preferentemente, la primera composición de la presente invención incluye un disolvente adecuado.

Normalmente, la composición de imprimación de la presente invención está sustancialmente exenta de fluoro-resinas repelentes del agua.

55 Los aditivos adecuados en las capas de imprimación de la presente invención incluyen:

60 auxiliares o aditivos como disolventes, colorantes, aceites minerales, materiales de carga, elastómeros, antioxidantes, estabilizadores, antiespumantes, diluyentes, plastificantes, catalizadores, pigmentos, pastas de pigmentos, agentes de refuerzo, agentes de control del flujo, agentes espesantes, agentes ignífugos, endurecedores adicionales y compuestos curables adicionales, dependiendo de la aplicación.

65 El curado de la composición según la invención, cuando sea necesario, tiene lugar muy rápidamente y, en general, puede tener lugar a una temperatura en el intervalo de -10 °C a +50 °C, en particular de 0 °C a 40 °C, más en particular de 3 °C a 20 °C.

Otros componentes

5 Como disolventes usados en la presente invención están los que son capaces de disolver el aglutinante y cualesquiera agentes de curado. Ejemplos incluyen hidrocarburos como tolueno o xileno, éteres como dietil-éter, hidrocarburos clorados como diclorometano o tetracloruro metano, alcoholes como alcohol isopropílico, cetonas como metil-etil-cetona, ésteres como acetato de etilo, etc. La cantidad de disolvente depende de la aplicación pero, cuando está presente, está normalmente en una relación entre 1:5 y 10:1 en peso con respecto a la resina epoxi y el agente de curado. Están previstas también imprimaciones epoxi exentas de disolventes.

10 Para imprimaciones resistentes a la corrosión, se pueden usar pigmentos específicos conocidos en la técnica de los revestimientos anti-corrosión. Por ejemplo, se pueden usar diversos pigmentos resistentes a la oxidación. Ejemplos de diluyentes incluyen materiales de carga inorgánicos generales (talco, silicatos de aluminio, etc.). Ejemplos de pigmentos incluyen polvo de zinc (Zn), fosfato de zinc y polvo de aluminio (Al).

15 Otros pigmentos que pueden usarse incluyen óxido de hierro micáceo (MIO) y trozos de vidrio. Los catalizadores para las resinas epoxi pueden ser aminas terciarias. Se pueden usar también fenoles y ácido salicílico como un catalizador de curado. Otros diversos catalizadores de curado son conocidos por los expertos en la técnica como los descritos en la conferencia FATIPEC 2006.VII.P-10 Manerov et al., INFLUENCE OF TITANIUM DIOXIDE ON THE HARDENING OF EPOXY OLIGOMERS WITH THE AMINE HARDENERS.

20 Ejemplos de aditivos incluyen agentes anti-flacidez y agentes anti-sedimentación, agentes anti-flotación/anti-inundación, agentes anti-espumantes y anti-apelmazantes, agentes igualadores y agentes mateantes. Un ejemplo de agente anti-flacidez/anti-sedimentación es un agente tixotrópico de bis-amida alifática. Un ejemplo de un agente anti-flotación/anti-inundación es un ácido carboxílico polihidroxilado alifático con silicona añadida. Un ejemplo de un agente anti-espumante/anti-apelmazante es un polímero de especialidad vinílico (como los agentes que están disponibles en la empresa Kusumoto Chemicals, Ltd e incluyen Disparlon 6900-20X, Disparlon 2100 y Disparlon 1950, respectivamente).

30 La composición de imprimación de la presente invención que está basada en un compuesto epoxi puede ser fabricada de una manera similar a un material de revestimiento ordinario basado en una resina epoxi. Es decir, todos los constituyentes distintos del agente de curado se mezclan con la resina epoxi para formar una solución de revestimiento; la composición de curado sola o diluida con un disolvente o similar es usada como la composición de curado; y la solución de revestimiento y la composición de curado se mezclan inmediatamente antes de ser usadas. Dicho de otro modo, la composición de la presente invención puede ser preparada como un material de revestimiento denominado de dos componentes. El fotocatalizador semiconductor está presente, preferentemente, en un revestimiento de base antes de mezclarse con el agente de curado. Consecuentemente, en un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona una composición de imprimación previamente curada, preferentemente basada en resina epoxi, para un sustrato metálico, preferentemente acero que comprende un aglutinante orgánico adecuado de acuerdo el primer aspecto de la presente invención, caracterizada porque hay al menos un fotocatalizador semiconductor según el primer aspecto de la presente invención dispersado por toda la composición de revestimiento de imprimación previamente curada.

45 Como se indicó anteriormente, cuando se adopta un sistema de revestimiento de dos componentes, la composición basada en resina epoxi previamente curada y la composición de curado se mezclan inmediatamente antes de que se aplique el revestimiento. La aplicación del revestimiento se puede llevar a cabo mediante métodos ordinarios de aplicación como cepillado, laminado o pulverización. La aplicación del revestimiento se lleva a cabo en un intervalo de tiempo utilizable después de que se hayan mezclado la solución de revestimiento y el agente de curado. El tiempo utilizable es generalmente de 30 minutos (o menos en el caso de imprimaciones basadas en poliurea) hasta 8 horas y, en el caso de un material de revestimiento de tipo disolvente, es de 3 a 8 horas. El secado se lleva a cabo generalmente a temperatura ordinaria y el tiempo de secado es generalmente de 8 a 24 horas.

55 El método para aplicar un revestimiento resistente a la corrosión y UV según la presente invención es un método en el que se forma una capa superior después de que se haya formado al menos una capa de imprimación en el objeto que está siendo revestido. Una característica distintiva de este método es que la superficie más superior de la capa de imprimación se forma usando la composición de imprimación anteriormente descrita de la invención.

60 Debe apreciarse que el revestimiento preventivo de la oxidación, revestimiento de imprimación, etc. puede ser aplicado a la superficie del objeto que va a ser revestido. En el método de aplicar un revestimiento resistente a la corrosión y UV según la presente invención, al menos el revestimiento más superior de la(s) capa(s) de imprimación está(n) formada(s) aplicando la composición de imprimación anteriormente descrita de la invención. El grosor de la película de revestimiento formada mediante la aplicación de esta composición de imprimación variará según el uso previsto, etc., pero normalmente es de 30 a 800 µm en términos de grosor de la película seca, más normalmente, 30-400, lo más normalmente, 50-250 µm. Como se indicó anteriormente, el secado se lleva a cabo generalmente a temperatura ordinaria y el tiempo de secado es de unos pocos segundos a 24 horas.

65 La imprimación puede ser aplicada en forma de múltiples capas. Por lo tanto, es posible también proporcionar a la

imprimación una estructura estratificada aplicando la composición de la presente invención una pluralidad de veces de forma que haya múltiples capas. No hay ninguna restricción particular sobre la cantidad de revestimiento aplicado cada una de estas veces, pero el material de revestimiento es aplicado generalmente con el fin de proporcionar el grosor de la película seca anteriormente mencionado de 10 a 500 µm por capa.

5 Una capa superior que es normalmente usada después de la aplicación de los revestimientos resistentes a la corrosión puede ser usada como la capa superior formada sobre una capa de imprimación más superior que ha sido formada de la manera anteriormente descrita. Por ejemplo, un material de la capa superior convencional puede ser usado sobre el material de revestimiento usado como la capa de imprimación. Ejemplos específicos de materiales
10 aglutinantes de la capa superior incluyen los usados en revestimientos basados en aceites y los basados en resinas de ácido ftálico de cadena larga, resinas alquídicas de silicona, resinas de fenol, resinas de cauchos clorados, resinas epoxídicas, resinas epoxídicas modificadas, resinas epoxídicas de brea, resinas de cloruro de vinilo, poliuretanos 2K, resinas de poliurea, resinas de flúor y resinas modificadas de silicona. Los "revestimientos anti-suciedad" de resina acrílica o resina vinílica, que obstaculizan la adhesión de organismos, pueden ser usados como
15 materiales de revestimiento funcional. Entre estos materiales de revestimiento, son particularmente ventajosas las resinas epoxídicas, resinas de poliuretano, resinas alquídicas y resinas acrílicas. Preferentemente, la capa superior no está fundida, es decir, no es aplicada mediante la aplicación de calor, por ejemplo, a un revestimiento de polvos.

20 Para evitar dudas, las referencias a "capa superior, capa de revestimiento o similares" en la presente memoria descriptiva son referencias a la capa aplicada directamente (es decir, sin una capa intermedia) sobre el revestimiento de la composición de imprimación más superior y no a la capa de imprimación superior o capa de base, salvo que se indique otra cosa.

25 El grosor de la película seca de la capa superior es normalmente de 20 a 2000 µm por capa, más normalmente 20-500 µm, lo más normalmente 50-250 µm. El secado se lleva a cabo generalmente a temperatura ordinaria y el tiempo de secado es de unos pocos segundos a 24 horas. Como en el caso de la capa de imprimación, la capa superior puede ser aplicada también en forma de múltiples capas.

30 La presente invención hace posible que el intervalo de tiempo entre la formación de la capa de imprimación más superior y la aplicación de la capa superior se alargue. Las razones detalladas para esto no están claras, pero está claro que añadiendo el fotocatalizador semiconductor se da lugar a una adhesión mejorada con respecto a la superficie interfacial de la capa de imprimación más superior-capas superior adyacente, incluso cuando se alarga el intervalo de recubrimiento.

35 La composición del material de revestimiento de la presente invención proporciona una excelente adhesión con respecto a la capa de revestimiento superior cuando es usado como la capa de imprimación en la aplicación de revestimientos resistentes a la corrosión y a la UV. En particular, como el intervalo de tiempo desde la formación de la capa de imprimación a la aplicación de la capa superior puede ser alargado, hay un mayor grado de libertad en la aplicación de la capa superior que hasta ahora. Consecuentemente, la presente invención será particularmente útil
40 en la aplicación de revestimientos resistentes a la corrosión sobre estructuras grandes como barcos.

Los aglutinantes de imprimaciones adecuados para la presente invención serán conocidos por los expertos en la técnica de la tecnología de capas de imprimación. Como se mencionó anteriormente, una resina aglutinante preferida es una resina basada en compuestos epoxi.

45 Una lista detallada de compuestos de epóxidos adecuados se puede encontrar en los manuales de A. M. Paquin, "Epoxidverbindungen und Harze" (Epoxy Compounds and Resins), Springer Verlag, Berlin 1958, Chapter IV and H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins" MC Graw Hill Book Company, New York 1982 Reissue, así como C. A. May, "Epoxy Resins-Chemistry and Technology", Marcel Dekker, Inc. New York and Basle, 1988.

50 Agentes de curado de resinas epoxi adecuados incluyen poliaminas y poliamidas. Estos compuestos son parte del estado general de la técnica y se describen, entre otras publicaciones en Lee & Neville, "Handbook of Epoxy Resins", MC Graw Hill Book Company, 1987, capítulos 6-1 a 10-19.

55 Las capas superiores basadas en compuestos epoxi adecuadas para la presente invención pueden estar basadas en las formulaciones de imprimaciones de resinas epoxi anteriormente detalladas con aditivos adecuados de capas superiores conocidos por el experto en la técnica, como aditivos de pigmentos colorantes y brillos.

Capas basadas en poliuretanos

60 Se describen capas superiores basadas en resinas de poliuretanos adecuadas en el capítulo 16 de la publicación "Protective Coatings Fundamentals of Chemistry and Composition", Hare, Pittsburgh, 1994, cuyo contenido se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva.

65 Las capas superiores de poliuretanos útiles en combinación con la imprimación de la presente invención son típicamente composiciones de revestimiento de poliuretanos de tipo dos componentes derivadas de la combinación

de polioles e isocianatos adecuados conocidos por el experto en la técnica.

5 Normalmente, la capa superior o recubrimiento de la presente invención no es un revestimiento basado en poliamidas. Para evitar dudas, la expresión "revestimiento basado en poliamidas" no se extiende a revestimientos basados en otras resinas, si no a los que contienen poliamida como resinas epoxi curadas de poliamida.

Capas superiores basadas en resinas alquídicas

10 Las capas superiores basadas en resinas alquídicas adecuadas se describen en el capítulo 12 de la publicación "Protective Coatings Fundamentals of Chemistry and Composition", Hare, Pittsburgh, 1994, cuyo contenido se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva.

Capas superiores basadas en ésteres epoxi

15 Pueden ser usadas también capas superiores basadas en ésteres epoxi similares alquídicos. Éstos son similares a los productos alquídicos anteriormente mencionados excepto en cuanto a que no es esencial la presencia de un ácido polibásico y, normalmente, la resina basada en epoxi se hace reaccionar con aceite de ácido graso o ácido (met)acrílico para producir el enlace éster.

Capas superiores basadas en resinas acrílicas

20 Se describen capas superiores basadas en resinas acrílicas adecuadas en el capítulo 8 de la publicación "Protective Coatings Fundamentals of Chemistry and Composition", Hare, Pittsburgh, 1994.

25 Los pigmentos, disolventes y aditivos para la totalidad de las capas superiores son bien conocidos en la técnica.

Opcionalmente, pueden aplicadas capas superiores adicionales para producir un revestimiento superior de múltiples capas.

30 Las composiciones de revestimiento de imprimación de la invención exhiben una inhibición mejorada de la estratificación de la imprimación a la capa superior y/o una adhesión mejoradas. Mediante "mejorada" en este contexto se quiere indicar que tiene normalmente un carácter adecuado para un intervalo de recubrimiento aumentado, por ejemplo, de más de 50 días.

35 Normalmente, el intervalo de recubrimiento, es decir, el intervalo de tiempo entre la aplicación de la composición de la capa de imprimación de la parte más superior de la invención y al menos la capa superior inicial es de al menos 10 días, más normalmente de más de 30 días, lo más normalmente de más de 50 días. Normalmente, el intervalo de recubrimiento es de 10-500 días, más normalmente 20-400 días, lo más normalmente 30-300 días, especialmente 60-300 días.

40 Ventajosamente, el revestimiento de imprimación de la presente invención no es necesariamente tratado con técnicas alcalinas y/o de lijado.

45 Las composiciones según la invención pueden encontrar diversas aplicaciones industriales debido a sus propiedades favorables anti-desestratificación y anti-corrosivas. Las aplicaciones industriales típicas para las composiciones de la invención incluyen, por ejemplo, el uso para la producción de revestimientos y/o revestimientos intermedios en muchos tipos de sustratos metálicos, por ejemplo, acero en láminas, hierro colado, metales de aluminio y no ferrosos, como latón, bronce y cobre. En particular, las composiciones de la invención pueden ser usadas como pinturas y revestimientos para revestir objetos industriales y, en particular, en la industria de la construcción naval para cascos de barcos, incluidos bloques para la construcción naval. En este último caso, los bloques pueden ser para cascos u otros componentes como depósitos de lastre.

50 Las composiciones pueden ser aplicadas, por ejemplo, mediante cepillado, laminado, pulverización, inmersión y similares.

55 La invención se extiende también en un aspecto adicional a un sistema de revestimiento de dos capas para un sustrato metálico, como el casco de un barco, que comprende o, preferentemente, que consiste en una primera capa según cualquiera de los aspectos anteriores de la invención y una segunda capa superior en que la capa superior es:

- 60 a) una capa superior basada en un compuesto epoxi,
- b) una capa superior basada en poliuretanos,
- 65 c) una capa superior basada en resina alquídica/poliéster, o

d) una capa superior basada en resina acrílica.

Las características preferidas de este aspecto adicional de la invención son las ya definidas en los aspectos anteriores.

5 La invención se comprenderá más fácilmente haciendo referencia a los siguientes ejemplos y figuras, que se incluyen meramente para fines de ilustración de ciertos aspectos y realizaciones de la presente invención y no está previsto que limiten la invención.

10 **Ejemplos**

Preparación de pintura

15 Se prepararon dos composiciones de base diferentes. La base A y la base B tenían composiciones idénticas (véase la tabla 1) excepto que la base A incluía aproximadamente 30% p/p del fotocatalizador semiconductor seleccionado en lugar de un peso equivalente de talco (Westmin D50-E).

Tabla 1

	Base A	Base B
Epikote 828 (resina epoxi)	470 g	470g
Nonilfenol	30g	30 g
Agente Tixotrópico (Nebothix C668.90X (de Necarbo)	34g	34 g
Xileno	140g	140 g
Isobutanol	30g	30 g
Fotocatalizador semiconductor	600g	-
Westmin D50-E	650g	1250 g

EPIKOTE es una marca registrada de la entidad Resolution Performance Products.

Westmin es una marca registrada de la entidad Mondo Minerals BV.

Nebothix es una marca registrada de la entidad Necarbo B.V.

Byk es una marca registrada de la entidad Byk Chemie

20 Cada una de las composiciones anteriores se mezcló hasta hacerlas homogéneas y seguidamente se trituraron a 65 °C bajo vacío. A cada una de estas mezclas se añadieron 6 g de Byk 300 (un aditivo superficial disponible en la entidad Byk Chemie) para proporcionar un peso total de composición de base de 1960 g en cada caso.

25 Seguidamente se añade el endurecedor (endurecedor SigmaShield 220/420, disponible en la empresa SigmaKalon Marine and Protective Coatings B.V.) a la base cuando esté preparada. El endurecedor es añadido a una relación de mezcla 86/14 de base/endurecedor.

Los fotocatalizadores semiconductores ensayados fueron:

30 Óxido de zinc Serena (Umicore)

Modificación de óxido de titanio anastasa

35 Hombitan LW (Sachtleben)

Tioxide AHR (Huntsman)

Hombikat UV 100 (Sachtleben)

40 Serena es una marca registrada de la empresa Umicore

Hombitan LW y Hombikat UV 100 son marcas registradas de la empresa Sachtleben

45 Tioxide AXR es una marca registrada Huntsman Tioxide

Exposición y ensayo

50 Se prepararon paneles pulverizando con aire capas de aproximadamente 250 µm de grosor de la imprimación sobre un panel de acero granallado SA 2.5. Se mezclan tres imprimaciones con endurecedor y se aplica como revestimiento sobre el sustrato de acero correspondiente a la base B, una mezcla 50:50 p/p de base A y base B y

base A. Consecuentemente se ensayan tres niveles: 0% de fotocatalizador semiconductor, 15% de fotocatalizador semiconductor y 30% de fotocatalizador semiconductor en cada caso. Para cada revestimiento de imprimación, se prepararon 6 paneles de forma que había 6 paneles para cada una de las nueve imprimaciones (4 imprimaciones a 30%; 4 imprimaciones a 15% y 1 imprimación a 0%), es decir, 54 paneles en total. Cada una de las 9 formulaciones de imprimaciones fue posteriormente ensayada con recubrimientos después de cada uno de los 6 periodos de exposición.

Específicamente, después del curado, los 54 paneles se colocaron en el campo de exposición en el exterior según la norma ISO 2810, comenzando en enero.

Después de 3 meses de exposición, 4 meses de exposición y 8 meses de exposición, uno de los paneles revestidos con cada imprimación fue retirado del campo. Los tres paneles restantes para cada una de las 9 imprimaciones fueron ensayados después de periodos de exposición más largos.

El material sucio y ligeramente adherente se retiró lavado usando una esponja suave. Después 24 horas de secado, cada uno de los paneles fue nuevamente revestido mediante cepillo con los siguientes productos comerciales de la empresa SigmaKalon:

- Sigmashield® 420 LT (un revestimiento epoxi con elevado contenido de sólidos)

- Sigma Aquacover® 400 (un revestimiento epoxi basado en agua)

- Sigmaguard® 425 (un revestimiento epoxi exento de disolventes)

- Sigmarine® 48 (un revestimiento alquídico)

- Sigma Vikote® 75 (un revestimiento acrílico basado en disolventes)

- Sigmadur® 1800 (un revestimiento superior de poliuretano)

de forma que se encontraron 6 secciones recubiertas en cada panel.

Después de curar durante 7 días, se determinó la adhesión entre capas secas. Inmediatamente después de la determinación los paneles fueron expuestos a agua corriente durante 14 días, después de lo cual se determinó la adhesión en húmedo.

La adhesión se determinó usando la norma ASTM D 3359 con la siguiente clasificación: 0= muy escasa (desprendimiento completo) hasta 5 = excelente (sin desprendimiento). Consecuentemente, cada panel recubierto experimentó un ensayo de adhesión en seco y en húmedo sobre cada zona recubierta correspondiente a los seis recubrimientos.

Los resultados acumulados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados acumulados clasificados sobre la puntuación de la adhesión en seco y en húmedo. La puntuación más elevada se proporciona a la mejor puntuación global de la adhesión (máximo 180)

Óxido metálico y nivel de ensayo	Adhesión total en seco	Adhesión total en húmedo
Tioxide AHR – 30%	166	163
Hombitan LW – 15%	156	159
Serena ZnO – 30%	160	151
Hombitan LW – 30%	162	149
Hombikat UV 100 – 30%	141	129
Tioxide AHR – 15%	150	124
Serena ZnO – 15%	129	107
Hombikat UV 100 – 15%	122	97
Ninguno (Imprimación B)	63	23

Se debe prestar atención a todas las publicaciones y documentos que se presentaron de forma simultánea a esta memoria descriptiva en relación a su solicitud y que están dispuestos para inspección pública con esta memoria descriptiva, y el contenido de estos papeles y documentos se incorpora como referencia a la presente memoria descriptiva.

Todas las características descritas en esta memoria descriptiva (incluida cualesquiera reivindicaciones que se acompañan, resumen y dibujos), y/o todas las etapas de cualquier método o proceso así descrito, se pueden combinar en cualquier combinación, excepto las combinaciones en los que al menos alguna de estas características y/o etapas se excluyan mutuamente.

5 Cada característica descrita en esta memoria descriptiva (incluidas cualesquiera reivindicaciones que se acompañan, resumen y dibujos) pueden ser sustituidas por características alternativas que sirvan para una finalidad igual, equivalente o similar, salvo que se establezca expresamente otra cosa. Por tanto, salvo que se establezca otra cosa, cada característica descrita es un ejemplo solamente de una serie genérica de características equivalentes o similares.

10 La invención no está restringida a los detalles de la(s) reivindicación(es) que antecede(n). La invención se extiende a una nueva cualquiera, o cualquier combinación nueva de las características descritas en esta memoria descriptiva (incluidas cualesquiera reivindicaciones que se acompañan, resumen y dibujos) o a una nueva cualquiera, o cualquier combinación nueva de estas etapas de cualquier método o proceso así descritos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento de imprimación para un sustrato metálico, que comprende un aglutinante orgánico adecuado, en que el aglutinante orgánico se selecciona entre un aglutinante de resina alquídica, de poliéster, uretano, acrílica o epoxi, caracterizada porque hay al menos un fotocatalizador semiconductor eficaz para efectuar al menos parcialmente una degradación fotocatalítica del aglutinante orgánico dispersado por toda la composición de revestimiento de imprimación.
2. Un proceso para revestir una superficie metálica, que comprende las siguientes etapas:
- a) aplicar una imprimación de acuerdo con la reivindicación 1 al sustrato metálico;
 - b) exponer la imprimación a radiación UV, preferentemente luz solar, para efectuar al menos parcialmente la degradación fotocatalítica del aglutinante orgánico;
 - c) opcionalmente, lavar la superficie de la capa de imprimación expuesta; y
 - d) aplicar una capa superior directamente a la superficie de la capa de imprimación fotocatalíticamente degradada y, opcionalmente, lavada.
3. Uso de un fotocatalizador semiconductor como una capa superior para un favorecedor de la adhesión de la imprimación o como un inhibidor de la desestratificación de una imprimación a una capa superior en una composición de revestimiento de imprimación.
4. Una composición de revestimiento de imprimación según la reivindicación 1, en la que el fotocatalizador semiconductor está en la forma de partículas.
5. Uso según la reivindicación 3, en la que el aglutinante orgánico se selecciona entre un aglutinante de resina alquídica, de poliéster, uretano, acrílica o epoxi, preferentemente un aglutinante epoxi.
6. Una composición de revestimiento de imprimación según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 4, en la que el fotocatalizador semiconductor en la composición está en el intervalo de 1-40% p/p de la composición en seco total.
7. Un sustrato revestido, que comprende un sustrato metálico, una capa de imprimación inicial según la reivindicación 1 y, colocada sobre el sustrato, al menos una capa superior.
8. Un sustrato revestido que comprende un sustrato y una serie de revestimientos en al menos una superficie del sustrato, que incluye uno o más revestimientos internos y un revestimiento externo, siendo al menos uno de dichos revestimientos internos de acuerdo con la reivindicación 1.
9. Un proceso según la reivindicación 2, en el que dicha capa de imprimación es aplicada directamente a un sustrato metálico no imprimado de forma que se aplican así solamente dos capas, la capa de imprimación y la capa superior, al sustrato metálico.
10. Un sistema de revestimiento de dos capas para un sustrato metálico como el casco de un barco que comprende o, preferentemente, que consiste en una primera capa de imprimación según cualquiera de las reivindicaciones 1,4 ó 6 y una segunda capa superior en la que la capa superior es:
- a) una capa superior basada en un compuesto epoxi,
 - b) una capa superior basada en poliuretanos,
 - c) una capa superior basada en resina alquídica/poliéster, o
 - d) una capa superior basada en resina acrílica.
11. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, en el que después de la etapa de secado de la imprimación, transcurre un intervalo de exposición de 10-500 días, normalmente de exposición en el exterior, antes de la aplicación de la capa superior.
12. Uso de una composición de imprimación según cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 ó 6 como una imprimación que tiene una inhibición de la desestratificación mejorada de imprimación a capa superior o de la adhesión de la imprimación a la capa superior.
13. Una composición de revestimiento de imprimación según cualquiera de las reivindicaciones 1, 4 ó 6, en la que el fotocatalizador semiconductor se puede seleccionar entre cualquier óxido metálico fotocatalítico, por ejemplo,

anastasa TiO₂, brookita TiO₂, titanato de estroncio, óxido de estaño, óxido de zinc (II) y óxido de hierro o una mezcla de dos cualesquiera o más óxidos metálicos fotocatalíticos.

- 5 14. Uso de una composición de imprimación según cualquiera de las reivindicaciones 1, 3-6 ó 13 como una imprimación.
15. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 2, 9 ó 11, en el que el fotocatalizador semiconductor está en la forma de partículas.
- 10 16. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 3, 5, 12 ó 14, en el que el fotocatalizador semiconductor está en la forma de partículas.
- 15 17. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 2, 9, 11 ó 15 en el que el fotocatalizador semiconductor en la composición está en el intervalo de 1-40% p/p de la composición en seco total.
- 20 18. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 3, 5, 12, 14 ó 16, en el que el fotocatalizador semiconductor en la composición está en el intervalo de 1-40% p/p de la composición en seco total.
- 20 19. Un sistema de revestimiento de imprimación según la reivindicación 10, en el que el fotocatalizador semiconductor se selecciona entre cualquier óxido metálico fotocatalítico, por ejemplo, anastasa TiO₂, brookita TiO₂, titanato de estroncio, óxido de estaño, óxido de zinc (II) y óxido de hierro o una mezcla de dos cualesquiera o más óxidos metálicos fotocatalíticos.
- 25 20. Un sustrato revestido según cualquiera de las reivindicaciones 7 ó 8, en el que el fotocatalizador semiconductor se selecciona entre cualquier óxido metálico fotocatalítico, por ejemplo, anastasa TiO₂, brookita TiO₂, titanato de estroncio, óxido de estaño, óxido de zinc (II) y óxido de hierro o una mezcla de dos o más óxidos metálicos fotocatalíticos.
- 30 21. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 3, 5, 12, 14, 16 ó 18, en el que el fotocatalizador semiconductor se selecciona entre cualquier óxido metálico fotocatalítico, por ejemplo, anastasa TiO₂, brookita TiO₂, titanato de estroncio, óxido de estaño, óxido de zinc (II) y óxido de hierro o una mezcla de dos cualesquiera o más óxidos metálicos fotocatalíticos.
- 35 22. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 2, 9, 11, 15 ó 17, en el que el fotocatalizador semiconductor se selecciona entre cualquier óxido metálico fotocatalítico, por ejemplo, anastasa TiO₂, brookita TiO₂, titanato de estroncio, óxido de estaño, óxido de zinc (II) y óxido de hierro o una mezcla de dos cualesquiera o más óxidos metálicos fotocatalíticos.