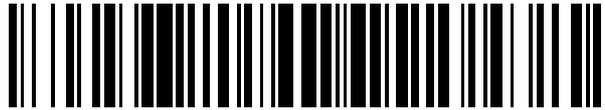


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 770**

51 Int. Cl.:

C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2013 E 13700562 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2804916**

54 Título: **Composición de revestimiento curable**

30 Prioridad:

19.01.2012 EP 12151769
24.01.2012 US 201261590141 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.09.2016

73 Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

CAMERON, COLIN;
MALTHOUSE, MICHAEL LESLIE;
MARRION, ALASTAIR ROBERT;
WRIGHT, ANTHONY COLIN y
UNTHANK, MATTHEW GEORGE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 581 770 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 revestimiento curable

La presente invención se refiere a una composición de revestimiento curable. Las composiciones de este tipo comprenden, generalmente, una resina, un agente de curado para la resina y, opcionalmente, un catalizador para la reacción de curado, opcionalmente, junto con disolventes, pigmentos y cargas, y otros aditivos necesarios para entregar el deseado comportamiento en su uso final. Cuando las composiciones de revestimiento curables de este tipo van a ser almacenadas y usadas en condiciones de temperatura ambiente, normalmente es necesario envasar por separado la resina y el agente de curado. Por temperatura ambiente se quiere indicar que no se usa un calentamiento artificial del revestimiento ni se cura el revestimiento bajo las condiciones medioambientales imperantes una vez se ha aplicado. Los otros ingredientes se pueden incorporar como se desee en el envase más apropiado. Los dos envases se mezclan brevemente antes de que el revestimiento se aplique a un sustrato, particularmente si se requiere un curado rápido del revestimiento.

En general, se requiere que la vida útil, es decir, el tiempo en el que el revestimiento aumenta en viscosidad más allá de una consistencia pulverizable, sea lo más larga posible y se requiere que el tiempo en el que el revestimiento tiene que curar sobre el sustrato sea lo más corto posible. En la práctica, un ensayo de pulverización de este tipo no se usa normalmente para determinar la vida útil, en caso de que el equipo de pulverización quede estropeado si la pintura se fija rápidamente durante el proceso. En cambio, la vida útil se mide a menudo como el tiempo que se necesita para que la composición de revestimiento reaccionante duplique la viscosidad a la temperatura ambiente o en el intervalo de temperatura de interés.

Los revestimientos de curado a temperatura ambiente se usan en particular para revestir grandes estructuras que no pueden ser convenientemente calentadas, por ejemplo barcos, edificios, puentes, plantas industriales e instalaciones de producción de petróleo, tanto durante la construcción como en el mantenimiento posterior. La temperatura ambiente de aplicación del revestimiento puede variar desde 0 °C o inferior hasta 25 °C o superior, según la estación y el lugar. Existe la necesidad de un revestimiento que pueda aplicarse utilizando un equipo no especializado de un sólo componente y que tenga una vida útil razonablemente larga tal como al menos media hora o más a 25 °C pero que cure sobre el sustrato en la medida en que pueda ser pisado sin un daño sustancial para el revestimiento en un día o menos, preferiblemente 8 horas o menos, incluso a 0 °C o inferior.

En la presente solicitud, la vida útil es el tiempo que se necesita para que la composición de revestimiento reaccionante duplique la viscosidad a la temperatura ambiente (25 °C).

Según un primer aspecto de la invención, se ha proporcionado una composición de revestimiento curable que comprende:

(a) una resina de revestimiento curable que comprende grupos tiol reactivos,

(b) un agente de curado de norborneno tiolado para curar la resina de revestimiento curable, comprendiendo el agente de curado de norborneno tiolado al menos 1,0 grupo tiol por molécula, y

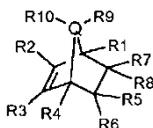
(c) un acelerante para acelerar la reacción entre los grupos tiol reactivos en la resina de revestimiento curable y el grupo (o grupos) tiol en el agente de curado de norborneno tiolado.

Ventajosamente, la composición de revestimiento curable puede tener un COV menor que o igual a 250 g/litro.

La relación [(b)/(a)] del número de equivalentes de grupos tiol del agente (b) de curado de norborneno tiolado frente al número de equivalentes de los grupos funcionales de tiol reactivo de la resina (a) de revestimiento curable varía de 0,5 a 2,0.

En el marco de la presente solicitud, una "resina de revestimiento" es una resina o una mezcla de resinas que puede formar, como tal o en combinación con el agente de curado de norborneno tiolado, una capa de película continua cuando se aplica a un sustrato.

En el marco de la presente solicitud, una referencia a norborneno se va a tomar para referirse a la clase de compuestos que contienen un grupo norborneno. Un grupo norborneno se muestra en el siguiente diagrama.

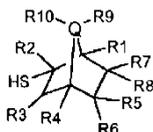


donde R1 a R10 puede ser H, alquilo C1 a C10 (saturado o insaturado, funcional o no funcional), arilo, aralquilo (saturado o insaturado, funcional o no funcional), hidroxilo, carboxilo, aldehído, amino, o alcoxisilano alquilado. Si R6 y R8 (o R5 y R7) no existen, resulta un norbornadieno. Q puede ser carbono, nitrógeno u oxígeno. Cuando Q = oxígeno, R9 y R10 no existen y cuando Q = nitrógeno, R10 no existe. Para que sea más fácil de comprender, el

término norborneno no debe ser tomado como una referencia específica a biciclo[2.2.1]hept-2-eno (al que a veces se hace referencia como norborneno y resulta cuando $R1 = R2 = R3 = R4 = R5 = R6 = R7 = R8 = R9 = R10$ y $Q = \text{carbono}$). Debe señalarse que biciclo[2.2.1]hept-2-eno es un miembro de la clase de norbornenos descritos anteriormente. En el marco de la presente solicitud los norbornadienos se consideran miembros de la clase de los norbornenos.

Un agente de curado de norborneno tiolado de acuerdo con esta invención, como se ha descrito además en el presente documento, se va a tomar para referirse a norborneno que ha sido tiolado.

Una vez tiolado, el agente de curado de norborneno tiolado tiene sólo bajos niveles de insaturación residual en el anillo bicíclico del norborneno, y está sustancialmente saturado como se representa en el siguiente diagrama.



El agente de curado de norborneno tiolado comprende un (y a veces dos o más) grupo norborneno tiolado. El agente de curado de norborneno tiolado comprende de media más de un grupo tiol, y de media menos de un enlace olefina.

Un acelerante es un compuesto o una mezcla de compuestos que, si se añaden a la composición de revestimiento curable o si se forman in situ mediante la interacción química del acelerante añadido con otros componentes de la composición de revestimiento curable durante el proceso de aplicar y formar la capa de película continua, acelera la reacción química entre la resina de revestimiento y el norborneno tiolado. El acelerante se usa para acelerar la reacción entre los grupos tiol reactivos en la resina de revestimiento curable y los grupos tiol en el agente de curado de norborneno tiolado.

En el documento WO 00/22025, las composiciones de revestimiento curables a temperatura ambiente se describen comprendiendo una resina epoxi, un agente de curado con función tiol para la resina epoxi, y un catalizador. Además, estas composiciones comprenden también un retardante fugitivo, que inhibe el curado de la composición en la masa. El uso de un retardante fugitivo es menos deseado, dado que es normalmente un compuesto orgánico líquido volátil. Los compuestos de norborneno tiolado no se mencionan en esta publicación.

En el documento US3553283, se describen composiciones de revestimiento curables que comprenden una resina epoxi, un agente de curado con función tiol para la resina epoxi, y un catalizador. Todos los ejemplos de estas composiciones contienen elevados niveles de disolvente orgánico. El uso de elevados niveles de disolvente es mucho menos deseado, y las composiciones de revestimiento según este documento tienen, en general, un COV superior a 250 g/l. Por razones medioambientales y de sostenibilidad, existe una clara necesidad de revestimientos que tengan un COV inferior a 250 g/l. Los compuestos de norborneno tiolado no se mencionan en esta publicación.

El documento GB 1352527 se refiere a ciertos compuestos poli(S-glicidilo), la síntesis de los mismos, y el uso de estos compuestos poli(S-glicidilo) en varias aplicaciones, entre otras en pinturas y lacas. Los compuestos de norborneno tiolado no se mencionan en esta publicación.

El documento EP1477511 describe una composición curable que comprende compuestos que tienen componentes reactivos tiol y eno. La funcionalidad de cada componente reactivo (el eno y el tiol) debe ser de media mayor que uno, y la funcionalidad total preferiblemente cuatro o superior. Las composiciones del documento EP1477511 están diseñadas para permitir que los componentes reactivos eno y tiol se entrecrucen entre sí. Por el contrario, el agente de curado de norborneno tiolado de la presente invención no está diseñado para entrecruzarse consigo mismo para formar un revestimiento, sino con otra resina de revestimiento curable que comprende grupos reactivos tiol.

El documento WO95/00869 describe una composición curable al UV que comprende un politiol que comprende más de 2 grupos tiol por molécula, un polímero de poli(óxido de tetrametileno) terminado en dinorborneno y un fotoiniciador. No se hace ninguna mención de un agente de curado de norborneno tiolado de acuerdo con la invención, siendo el agente de curado de norborneno tiolado usado para curar otra resina de revestimiento curable.

Se ha encontrado que las composiciones de revestimiento según la presente invención proporcionan muchos beneficios tal como tiempos cortos de secado a bajas temperaturas en una formulación de alto contenido en sólidos, mientras se mantiene una aceptable vida útil, buena resistencia a la corrosión en formulaciones de revestimiento no pigmentadas (y pigmentadas), buena adhesión al acero bajo inmersión, junto con un olor aceptable, y bajo coste.

La resina de revestimiento en la composición según la presente invención puede seleccionarse del grupo que comprende resinas de olefina, resinas de poliuretano insaturado, resinas con función olefina, resinas episulfuro, resinas epoxi, resinas oxetano, resinas isocianato, resinas alquídicas, resinas de poliéster insaturado, resinas acrílicas insaturadas, resinas que posean grupos carbonilo α,β -insaturados, resinas de benzoxazina, resinas de aziridina, resinas de azetidina, resinas de alquino, resinas con función halógeno, resinas con función tiol y resinas de polisulfuro que contienen cualquiera de los grupos funcionales anteriores. Cuando sea adecuado pueden usarse

mezclas de resinas, y se toma el término "resina de revestimiento" para aplicar a sistemas de una sola resina o a sistemas de resina mixta. La resina de revestimiento puede comprender también compuestos que poseen los anteriores grupos funcionales, por ejemplo, triacrilato de trimetilolpropano o trialiléter de pentaeritrol.

5 En una realización, la resina de revestimiento es una resina epoxi, una mezcla de resinas epoxi o una mezcla de una resina epoxi o resinas con cualquiera de las otras resinas mencionadas anteriormente. Una resina epoxi es un compuesto poliepoxi que contiene, en general, aproximadamente 2 o más grupos 1,2-epoxi por molécula. Tales epóxidos son descritos por Y. Tanaka, "Synthesis and Characteristics of Epoxides", en C. A. May, ed., Epoxi Resins Chemistry and Technology (Marcel Dekker, 1988), y también por H. Lee y K. Neville en "Handbook of Epoxi Resins" (McGraw-Hill, 1967, reeditada en 1982) y se incorporan por referencia en el presente documento. Ejemplos de resinas epoxi adecuadas son un glicidiléter de un bisfenol tal como el diglicidiléter de bisfenol A, bisfenol F o bisfenol S, o un glicidiléter de un bisfenol condensado o extendido. Glicidiléteres de este tipo derivados de un bisfenol tienen, generalmente, una funcionalidad epoxi de 2 o ligeramente menor, por ejemplo, 1,5 a 2. La resina epoxi puede ser, como alternativa, un glicidiléter de un fenol polihidroxilado, por ejemplo, una resina epoxi novolaca, en cuyo caso la funcionalidad epoxi es, generalmente, mayor que 2. La resina epoxi puede ser, también, un glicidilo derivado de una amina o un aminofenol, por ejemplo diglicidilaminilina, tetraglicidil-meta-xililenodiamina, tetraglicidildiaminodifenilmetano, el compuesto triglicidilo de p-aminofenol o el compuesto triglicidilo de m-aminofenol. Otros ejemplos de resinas epoxi que pueden ser curadas con el agente de curado según la invención incluyen resinas epoxi alifáticas tal como las resinas epoxi de bisfenol A hidrogenadas y glicidiléteres condensados hidrogenados de bisfenoles, glicidiléter de resorcinol, poliglicidiléteres de alcoholes polihidroxilados tal como triglicidiléter de trimetilolpropano, tetraglicidiléter de pentaeritrol, poliglicidiléteres de dipentaeritrol, diglicidiléter de butanodiol y diglicidiléter de hexanodiol, glicidiléter de sorbitol, aceites epoxidados tal como aceites vegetales o aceites de frutos secos, compuestos epoxi derivados de olefinas tal como diepoxioctano, ciclododecatrieno epoxidado y polibutadienos epoxidados. Otros epóxidos incluyen isocianurato de triglicidilo, triazinas de glicidilo y carbamatos de glicidilo. También pueden usarse tioles epoxidados tal como los productos de reacción de los presentes agentes de curado de norborneno tiolado con epiclorohidrina, o resinas de polisulfuro epoxidadas. También pueden usarse siloxanos con función epoxi, tal como glicidoxipropiltrióxosilano, glicidoxipropiltrimetoxisilano y sus condensados. También pueden usarse ésteres de glicidilo tal como (co)polímeros de (met)acrilato de glicidilo, tereftalato de diglicidilo y trimelitato de triglicidilo pero no son los preferidos. Cuando la resina de revestimiento es una resina epoxi, es también posible incorporar una cierta cantidad de diluyentes con función epoxi en la resina, si es necesario incluso reducir más el contenido de disolvente del revestimiento. Ejemplos de diluyentes epoxi de este tipo incluyen pero no se limitan a glicidiléter de butilo, glicidiléter de hexilo, glicidiléter de 2-etilhexilo, glicidiléter de fenilo, glicidiléter de 4-t-butilo, glicidiléter de cresilo, glicidiléter de cardanol, glicidiléter de etanodiol, glicidiléter de butanodiol, diglicidiléter de hexanodiol, diglicidiléter de ciclohexanodimetanol, diglicidiléter de neopentilglicol, diglicidiléter de bisfenol A hidrogenado y poliglicidiléter de sorbitol.

35 La resina de revestimiento puede ser suministrada, opcionalmente, como una solución en un disolvente adecuado.

La resina de revestimiento y el agente de curado se envasan preferiblemente por separado y se mezclan brevemente antes de que el revestimiento sea aplicado a un sustrato, permitiendo un curado rápido de la composición de revestimiento curable de la presente invención en condiciones de temperatura ambiente.

40 Las composiciones de revestimiento curables según la presente invención comprenden también un acelerante. El acelerante se envasaría normalmente con el agente de curado de la presente invención pero esto puede variarse. Un acelerante adecuado es un compuesto amina o mezcla de compuestos amina, por ejemplo aminas terciarias. Aminas terciarias adecuadas incluyen N,N-dimetilaminilina, piridina y sus derivados, quinolina y sus derivados, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dietilbencilamina, trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina, tributilamina, diazabicyclooctano (trietilendiamina, DABCO), tetrametilguanidina, cocodimetilamina, N-metilmorfolina, N-metilpiperidina, N,N'-dimetilpiperazina, N-metilpirrolidina, N,N-dimetilaminopropilamina, N,N-dietilaminopropilamina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, 2,4-bis(dimetilaminometil)fenol, 2,6-bis(dimetilaminometil)fenol, 2-dimetilaminometilfenol, 4-dimetilaminometilfenol, el producto de reacción de 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol y N,N-dimetilaminopropilamina o N,N-dietilaminopropilamina, N-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno diazabicycloundeceno, esparteína, tris[2-(dimetilamino)etil]amina, pentametildietilenotriamina y sus mezclas, opcionalmente, en combinación con otras aminas. También pueden usarse aminas secundarias o incluso primarias, tal como piperidina o m-xililenodiamina.

55 Como alternativa, pueden usarse una base fosfina, tal como trifenilfosfina o un alcohol como acelerantes adecuados en la composición de revestimiento según la presente invención. Ejemplos de alcoholes incluyen alcohol bencílico, o alcohol n-butílico. También pueden usarse aminoalcoholes, tal como N,N-dimetiletanolamina, trietanolamina, triisopropanolamina, 2-hidroxiethylpiperazina, bis(2-hidroxiethyl)piperazina, o hidroxietilpiperidina. El término acelerante se toma para aplicar bien a un sistema de un sólo acelerante o bien a una mezcla de acelerantes.

60 La composición de revestimiento de la invención es particularmente adecuada en situaciones en las que el curado por calor no es práctico. Por ejemplo, es muy adecuada como una composición de revestimiento para grandes estructuras tales como barcos, edificios, puentes, plantas industriales, e instalaciones de producción de petróleo en las que no es posible aplicar el calentamiento adicional del revestimiento y/o del sustrato. La composición curable es adecuada para el curado a temperaturas inferiores a 40 °C y particularmente inferiores a 25 °C, o incluso inferiores a

10 °C por debajo de hasta -5 °C, -10 °C o incluso -20 °C. La composición se endurece, generalmente, de forma suficientemente rápida a 10 °C, y habitualmente a 0 °C, de manera que una película de un espesor típico de 100-400 µm puede pisarse en las 24 horas después de la aplicación, y habitualmente 8 horas después de la aplicación sin un daño significativo para la película. Por consiguiente, la composición curable es adecuada para la aplicación y formación de película en condiciones o climas fríos.

La composición de revestimiento curable de la invención puede ser curada alternativamente a elevadas temperaturas, por ejemplo temperaturas en el intervalo de 40 a 50 °C hasta 100 o 130 °C, o incluso mayor si se desea un curado extremadamente rápido.

La composición de revestimiento curable según la presente invención puede tener un COV en el intervalo de 0 a 340 g/l, menos preferiblemente en el intervalo de 0 a 250 g/l, incluso más preferiblemente en el intervalo de 0 a 200 g/l. El COV de la composición de revestimiento puede determinarse según el método 24 Federal de la EPA. Cuando la resina de revestimiento se suministra como una solución en un disolvente adecuado, la cantidad de disolvente que puede ser añadido a la composición de revestimiento curable puede disminuirse en la cantidad presente en la solución de la resina de revestimiento, para garantizar que la composición de revestimiento curable cumple los intervalos de COV especificados.

La composición de revestimiento curable puede contener uno o más ingredientes adicionales, tal como uno o más pigmentos. Ejemplos de pigmentos adecuados son dióxido de titanio (pigmento blanco), pigmentos coloreados tales como óxido de hierro amarillo y óxido de hierro rojo, pigmentos de ftalocianina, pigmentos reforzantes tal como óxido de hierro micáceo y sílice cristalina, pigmentos anticorrosivos tales como cinc metal, fosfato de cinc, wollastonita, cromatos, molibdatos y fosfonatos, y pigmentos cargas tales como baritas, talco y carbonato cálcico. La composición puede también contener uno o más pigmentos barrera tal como escamas de vidrio, escamas de aluminio o mica, y agentes espesantes tales como sílice en partículas finas, arcilla bentonita, aceite de ricino hidrogenado, o una cera de poliamida. La composición puede también contener uno o más plastificantes, dispersantes de pigmentos, estabilizantes, ayudas al flujo o disolventes diluyentes.

Las composiciones de revestimiento curables según la presente invención pueden ser usadas como composiciones de revestimiento de imprimación y/o de revestimiento de acabado. Un aspecto de la invención es, por lo tanto, una imprimación y/o composición de revestimiento de acabado que comprende los componentes descritos en el presente documento.

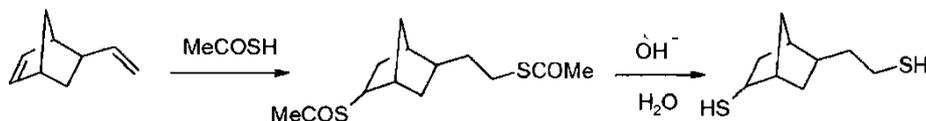
Otro aspecto de la invención es un revestimiento (imprimación y/o acabado) preparado al aplicar a un sustrato la composición de revestimiento que comprende los componentes descritos en el presente documento para formar una capa de revestimiento curable, y después curar la capa de revestimiento curable para formar un revestimiento sobre el sustrato.

Estas composiciones del revestimiento de imprimación son particularmente adecuadas para las superficies de acero, por ejemplo en la construcción de puentes, oleoductos, plantas industriales o edificios, instalaciones petrolíferas y gasísticas, o barcos, y son preferiblemente curadas en condiciones de temperatura ambiente. Tales composiciones de revestimiento de imprimación pueden ser usadas como revestimientos de mantenimiento y reparación sobre superficies irregulares tales como acero chorreado envejecido o "ginger" (acero que ha sido chorreado y ha empezado a oxidarse en pequeños puntos), acero degradado preparado a mano, y revestimientos envejecidos. Los revestimientos de acabado que pueden aplicarse sobre las composiciones de revestimiento de imprimación incluyen alquídicos y otros revestimientos de poliéster, revestimientos epoxi, revestimientos de poliuretano, revestimientos de polisiloxano, sistemas de capa de enlace antiincrustante, revestimientos antiincrustantes, revestimientos termoplásticos de vinilo y revestimientos acrílicos. Tales revestimientos de acabado pueden ser transportados por disolvente, exentos de disolvente o transportados por agua.

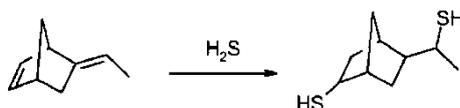
Las composiciones de revestimiento de acabado pueden aplicarse sobre varios revestimientos de imprimación, incluyendo las imprimaciones según la presente invención. Otros revestimientos de imprimación incluyen, por ejemplo, imprimaciones de silicato inorgánico de cinc o de silicato orgánico rico en cinc e imprimaciones orgánicas, p. ej., resina epoxi, imprimaciones que contienen cinc metal, pigmentos de escamas metálicas o barrera que inhiben la corrosión. Las composiciones de revestimiento de acabado pueden aplicarse también directamente sobre revestimientos de "pulverización metálica" de aluminio o cinc, o sobre acero galvanizado, acero inoxidable, aluminio, o superficies plásticas tal como poliéster reforzado con fibra de vidrio o una capa de gel de poliéster. El agente de curado puede usarse, por ejemplo, en composiciones de revestimiento de acabado aplicadas sobre edificios, estructuras de acero, automóviles, aviación y otros vehículos, y maquinaria industrial y accesorios en general. La composición de revestimiento de acabado puede ser pigmentada o puede ser una composición clara (no pigmentada), particularmente en coches o yates. La composición de revestimiento pueda aplicarse directamente a acero al carbono preparado como una imprimación/acabado.

El agente de curado de norborneno tiolado puede ser preparado por cualquier método adecuado. Por norborneno nos referimos a la clase de compuestos que contienen un grupo norborneno. El término norborneno también significa todas las formas isómeras, incluyendo todos los isómeros geométricos y estereoisómeros, por ejemplo 5-exo-vinilnorborn-2-eno.

Un método de fabricación es similar al método descrito en GB 1352527, en donde el compuesto de norborneno tiolado puede ser preparado haciendo reaccionar el compuesto norborneno original con un ácido de tiol de fórmula R'CO₂H, en donde R' indica un grupo alifático o aromático. Después de esta reacción, los grupos R'CO- son reemplazados por hidrógeno en una etapa de hidrólisis, utilizando cualquier método adecuado. En el documento US 3984456 se describe un método donde el producto tioéster se hierva en agua durante tres horas utilizando un exceso de hidróxido de sodio. Después de la acidificación con ácido hidrocórico, el producto tiol se aísla mediante extracción en éter seguido de la eliminación del disolvente por destilación. Este método puede esquematizarse de la forma siguiente para la preparación del norborneno tiolado 2-mercaptoetilnorbornanotiol:



Otro método es usar un exceso de sulfuro de hidrógeno (H₂S) en presencia de un radical iniciador. Este método puede esquematizarse de la forma siguiente para la preparación de 1-mercaptoetilnorbornanotiol:



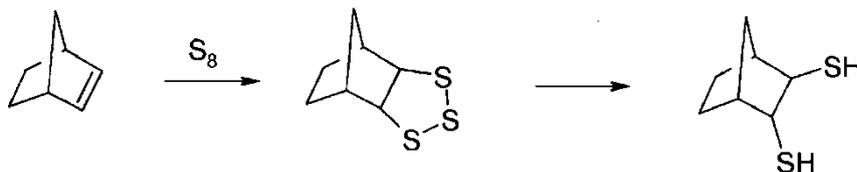
El término "norborneno tiolado" incluye todas las formas isómeras del material, incluidas todas las formas geométricas, estereoisómeras y enantiómeras, ya sean racémicas o no. Igualmente, puede usarse también el término "norborneno mercaptanizado". Ejemplos de compuestos norborneno adecuados como un material de partida para la preparación de compuestos de norborneno tiolado incluyen

- 5-vinil-norborn-2-eno
- 5-etiliden-norborn-2-eno

Estos materiales pueden ser también conocidos colectivamente como vinilnorbornenos tiolados o alternativamente vinilnorbornenos mercaptanizados.

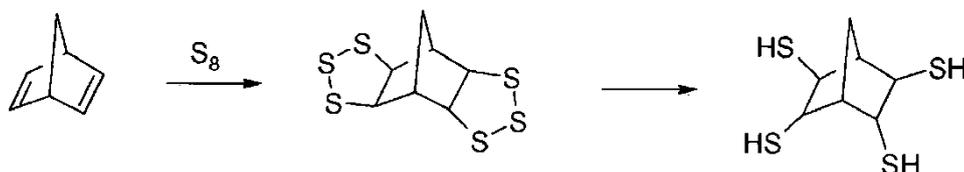
Hay muchos otros métodos mediante los que se pueden preparar adecuados norbornenos insaturados por tiolación. Por ejemplo, una reacción de Diels Alder de ciclopentadieno con dienófilo multifuncional tal como metileno-bisacrilamida, 1,3,5-triacriloilhexahidro-1,3,5-triazina, 1,4-benzoquinona o anhídrido maleico producirían adecuados norbornenos. El uso de furanos o furanos funcionales en las reacciones de Diels Alder también produciría oxo-norbornenos adecuados para tiolación. Del mismo modo, los acrilatos multifuncionales también producirían norbornenos multifuncionales.

Debido a la reactividad de la insaturación de norborneno, es posible hacer reaccionar el enlace de olefina del norborneno directamente con azufre elemental para producir un tritiolano. La posterior reducción del tritiolano produciría un norborneno tiolado como un ditiol vicinal, de la forma siguiente:



El tritiolano de 5-vinil-norborneno puede ser polimerizado por técnicas convencionales para producir un tritiolano multifuncional que puede después ser reducido para formar un adicional norborneno tiolado muy funcional.

En el marco de la presente solicitud, el norbornadieno también cae en la clase de norbornenos y es en sí mismo también fácilmente tiolado por cualquier técnica adecuada. Por ejemplo, en la reacción con azufre elemental, el propio norbornadieno produciría un bis(tritiolano) que en la reducción produciría un tetratiol de la forma siguiente.



Otros sustratos norborneno que pueden ser usados para formar norbornenos tiolados incluyen norbornenos que poseen grupos funcionales distintos de los grupos olefinicos, por ejemplo 5-norborneno-2-metanol, 5-norborneno-

2,2-dimetanol, 5-norborneno-2-ol, ácido 5-norborneno-2-carboxílico, ácido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico y 5-norborneno-2-carboxaldehído. Todos estos materiales pueden hacerse reaccionar a través del grupo funcional no olefínico por cualquier medio adecuado para formar norbornenos adicionales muy funcionales adecuados para tiolación para formar agentes de curado de norborneno tiolado.

- 5 Se cree que, dependiendo de las condiciones de reacción y de la relación molar del agente tiolante frente al compuesto norborneno, el norborneno tiolado obtenido puede tener una funcionalidad media de tiol de más de uno por molécula, preferiblemente aproximadamente dos por molécula o más, dependiendo del número de grupos que pueden ser tiolados presentes en el compuesto norborneno.

- 10 El agente de curado de norborneno tiolado contiene de media (promedio de la media numérica) al menos 1,0 grupo tiol por molécula, preferiblemente más de 1,0, mucho más cerca de 2,0 grupos tiol por molécula (p. ej., 1,5 a 2,5 grupos tiol por molécula o 1,8 a 2,2 grupos tiol por molécula).

- 15 Sin desear estar obligado por la teoría, este valor promedio surge del agente de curado como una mezcla de compuestos funcionales no tioles, compuestos monotioles y todos los muchos posibles isómeros que pueden formarse durante la reacción, p. ej., compuestos funcionales ditiol/trititol o compuestos que tienen mayor funcionalidad. La funcionalidad tiol media es la relación del peso molecular promedio del agente de curado frente al peso equivalente del tiol.

- 20 Para garantizar que el agente de curado de norborneno tiolado tiene una funcionalidad media de tiol de más de 1,0, y una funcionalidad media de olefina de menos de 1,0, se hace reaccionar un exceso del agente tiolante sobre la presente insaturación total con el norborneno en un primer paso, y después se aísla el producto final retirando el agente tiolante en exceso por cualquier método apropiado. Sorprendentemente, se encontró que composiciones de agentes de curado de norborneno tiolado tal como los dados anteriormente, aunque poseen un típico olor de tipo mercaptano, este olor es menos fuerte que otros mercaptanos de similar peso molecular. El olor de las composiciones de revestimiento que contienen el agente de curado no es tan fuerte como para evitar el uso del material en una zona abierta sin extracción tal como podría encontrarse en un taller de fabricación o en un astillero.

- 25 Si se requieren agentes de curado de norborneno tiolado de mayor peso molecular, se emplea un método mediante el que pueden fabricarse seleccionando una relación apropiada del norborneno y cualquier agente y condiciones de reacción que lleven a cabo la tiolación del norborneno, y que permitan que aparezca un cierto grado de oligomerización. Es probable que tales norbornenos tiolados de mayores pesos moleculares posean un menor olor.

- 30 Como alternativa, agentes de curado de norborneno tiolado de mayor peso molecular pueden fabricarse por aducción con cualquier compuesto que pueda reaccionar con los grupos tiol del agente de curado de norborneno tiolado. Tales compuestos tendrán los mismos grupos funcionales que los de la lista de resinas de revestimiento dados anteriormente. Aunque es posible formar aductos del norborneno tiolado con un compuesto que transporte solo 1 grupo funcional y obtener agente de curado de norborneno tiolado de mayor peso molecular, una aducción de este tipo tendrá el efecto de reducir la funcionalidad tiol del agente de curado. Aunque no se evitan compuestos de aducción monofuncionales, es preferible que el compuesto de aducción posea más de 1 grupo funcional que pueda reaccionar con los grupos tiol del norborneno tiolado. Hacer reaccionar un compuesto multifuncional de este tipo con el agente de curado de norborneno tiolado no sólo aumentará el peso molecular, sino que puede también aumentar el número medio de grupos funcionales por molécula dependiendo de la funcionalidad del compuesto de aducción y de la funcionalidad del norborneno tiolado empleado. Por ejemplo, el compuesto puede ser una olefina difuncional tal como divinilbenceno, di-isopropenilbenceno, vinilnorborneno, vinilciclohexeno, octadieno, ciclooctadieno, dialiléter de trimetilpropano o cualquier otra diolefina adecuada. Pueden usarse mezclas de diolefinas con monoolefinas mientras la cantidad de monoolefina no sea demasiado grande. Por ejemplo, el divinilbenceno comercial se suministra con aproximadamente 20 % en peso de etilvinilbenceno, y esta mezcla de compuestos conduce a aductos satisfactorios. Como alternativa, el compuesto puede ser una resina epoxi difuncional tal como los ejemplos listados anteriormente. Puede utilizarse un compuesto diisocianato tal como diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno o diisocianato de tolueno. Las condiciones de reacción para la producción de estos agentes de curado aductos dependerán de la naturaleza de los grupos funcionales del compuesto. Para olefinas, sería adecuado un proceso de radicales libres iniciados por un compuesto azo o peroxi, tal como azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) o peróxido de di-ter-butilo. Para los compuestos epoxi, debería ser suficiente un simple calentamiento de los componentes. Del mismo modo, con un isocianato. Opcionalmente, por supuesto, pueden usarse acelerantes para las diversas reacciones de aducción. En general, un norborneno tiolado con una media de aproximadamente dos grupos tiol por molécula en la aducción con un reactivo difuncional conducirá a un nuevo norborneno tiolado con ningún cambio en la funcionalidad promedio.

- 55 En general, si la resina de revestimiento tiene una gran funcionalidad, por ejemplo una resina novolaca epoxidada, la funcionalidad del agente de curado de norborneno tiolado puede ser menor, y formar todavía una adecuada red polimérica.

En algunas circunstancias, puede ser deseable mezclar los agentes de curado de la presente invención con otros agentes de curado para la resina de revestimiento seleccionada en la que una mezcla de este tipo supondría aumentos en una o más propiedades de la composición de revestimiento curable. Por ejemplo, en el caso de resinas

de revestimiento epoxi, puede ser ventajoso mezclar el agente de curado de norborneno tiolado con un agente de curado amina convencional tal como los descritos por C. Hare en "Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition" (SSPC, 1994), por W. Ashcroft en "Chemistry and Technology of Epoxi Resins", Ed. B. Ellis (Blackie 1993), por T. S. Mika y R. S. Bauer en C. A. May, ed., Epoxy Resins Chemistry and Technology (Marcel Dekker, 1988), y también por H. Lee y K. Neville en "Handbook of Epoxi Resins" (McGraw-Hill, 1967, reeditada en 1982) y se incorporan todas en el presente documento por referencia. También pueden ser deseables mezclas del agente de curado de norborneno tiolado con otros materiales tiol, tal como tetramercaptopropionato de pentaeritritol disponible de Bruno Bock, o KarenzMT PE-1 disponible de Showa Denko, donde de nuevo una mezcla de este tipo produciría aumentos en una o más propiedades de la composición de revestimiento curable.

Es bien conocido para los versados en la técnica que combinar una buena velocidad de curado o velocidad de secado del revestimiento con una vida útil apropiada para la aplicación del revestimiento mediante una pistola convencional de pulverización sin aire, especialmente en una formulación de bajo contenido en disolvente, es problemática. A menudo tales revestimientos reactivos tienen que ser aplicados mediante tecnología de aplicación de doble alimentación o de componente plural. Sorprendentemente, se ha encontrado que con los norbornenos tiolados de la presente invención puede obtenerse un buen equilibrio de vida útil con una velocidad de curado aceptable en las composiciones de curado resina epoxi-tiol mediante la apropiada selección del acelerante correcto.

Mediante la cuidadosa elección del compuesto epoxi, acelerante y condiciones de reacción, puede obtenerse una vida útil adecuada para revestir la aplicación por pulverización convencional sin aire, mientras todavía mantiene una buena velocidad de curado.

Las cantidades de resina de revestimiento, agente de curado y acelerante usadas en las composiciones de revestimiento curables de la presente invención variarán dependiendo del peso equivalente de la particular resina de revestimiento usada, el peso equivalente del agente de curado, la estequiometría deseada de la reacción de curado, la deseada vida útil, la deseada velocidad de curado y las propiedades finales deseadas de comportamiento en su uso final. La estequiometría se define como la relación del número de equivalentes de grupos tiol del agente (b) de curado de norborneno tiolado frente al número de equivalentes de los grupos funcionales reactivos tiol de la resina (a) de revestimiento curable. La estequiometría ((b)/(a)) estará, generalmente, en el intervalo 0,3 a 2,0, más preferiblemente 0,5-2,0, más preferiblemente 0,5 a 1,5, incluso más preferiblemente 0,6 a 1,2, lo más preferiblemente en el intervalo 0,7 a 1,0. En aquellos casos en los que se usan mezclas de agentes de curado tiol o una mezcla de un norborneno tiolado con un agente de curado convencional de amina, debe tenerse en cuenta el número de equivalentes de grupos tiol de la mezcla de tioles, o el número de equivalentes de grupos tiol mas el número de equivalentes de átomos de hidrógeno activos del agente de curado de amina empleado cuando se calcula la estequiometría.

En una realización, para una imprimación anticorrosiva basada en una resina de revestimiento epoxi de intervalo de peso equivalente de 170 a 190 g/mol (basada en el resina de revestimiento exenta de disolvente) e ignorando todos los demás ingredientes tal como pigmentos, cargas, disolventes y otros aditivos, la composición de revestimiento según la presente invención comprende lo más preferiblemente

- de 30 a 80 % en peso de la resina de revestimiento,
- de 20 a 70 % en peso de un agente de curado de norborneno tiolado, y
- de 0 a 4 % en peso de un acelerante.

Ahora se aclara la invención haciendo referencia a los siguientes ejemplos. Se pretende que estos ilustren la invención pero no se pretende que limiten en modo alguno su alcance.

Ejemplos

Ejemplo 1

Un modelo de formulación epoxi diseñado para imitar la reactividad de una composición de revestimiento epoxi no pigmentado según la presente invención se preparó comprendiendo

- 70,1 % en peso de una resina novolaca epoxi (EPN1180X80 disponible de Huntsman),
- 29,5 % en peso de 2-mercaptoetilnorbornanotiol, y
- 0,4 % en peso de amina terciaria (Ancamina K54).

(los % en peso se calcularon sobre el peso total de la composición).

Utilizando una barra de extracción de 300 µm, el revestimiento mixto se aplicó a paneles de acero dulce de 6x4 pulgadas (15,24 cm x 10,16 cm) de 2 mm de espesor que habían sido granallados hasta un estándar de SA2½. Los paneles revestidos se colocaron en una incubadora fijada a 0 °C y 50 % de humedad relativa (HR). Los revestimientos se endurecieron en seco en 8 horas a 0 °C. Después de que habían pasado 24 horas, se aplicó una

segunda capa a la primera capa y la pintura se dejó reposar una 24 horas más a 0 °C. Las películas se volvieron a endurecer en seco después de 8 horas a 0 °C según se deseara. La integridad de la película y la dureza fueron buenas. Los paneles revestidos se colocaron en agua de reciente aportación a temperatura ambiente y 30 °C. Después de 4 semanas no había signos visibles de ninguna corrosión en ningún panel. Del mismo modo, la adhesión al acero era buena después de la exposición a agua salada durante 4 semanas.

Ejemplo 2

Un modelo de formulación epoxi diseñado para imitar la reactividad de una composición de revestimiento epoxi no pigmentado según la presente invención se preparó a baja temperatura (≤ 10 °C) comprendiendo

- 60,0 % en peso de 3-fenoxi-1,2-epoxipropano,
- 38,7 % en peso de 2-mercaptoetilnorbornanotiol,
- 1,3 % en peso de 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol.

(los % en peso se calcularon sobre el peso total de la composición).

Esta composición se colocó en una cámara medioambiental de temperatura controlada mantenida a 10 ± 1 °C. La viscosidad permaneció inalterada a lo largo de la primera hora. La reacción era completa en 10 horas a 10 °C.

Esta composición tenía una excelente vida útil (> 1 h) y también un tiempo de reacción relativamente corto.

Ejemplo 3

Un modelo de formulación epoxi diseñado para imitar la reactividad de una composición de revestimiento no pigmentado según la presente invención se preparó a baja temperatura (≤ 10 °C) comprendiendo

- 60,8 % en peso de 3-fenoxi-1,2-epoxipropano,
- 38,0 % en peso de 2-mercaptoetilnorbornanotiol,
- 1,2 % en peso de trifenilfosfina.

(los % en peso se calcularon sobre el peso total de la composición).

Esta composición se colocó en una cámara medioambiental de temperatura controlada mantenida a 10 ± 1 °C. La reacción era completa en 20 horas a 10 °C y la viscosidad permaneció inalterada a lo largo de las primeras pocas horas.

Esta composición tenía una excelente vida útil y, sorprendentemente, también un tiempo de reacción relativamente corto en condiciones subambientales (10 °C).

Ejemplo 4

Se reparó una composición de revestimiento de dos componentes A y B de la forma siguiente:

Componente A de la composición	% en peso basado en el peso total de componente A
Resina epoxi novolaca (EPN1180X80)	52,6
Xileno	0,3
Talco	30,4
Tixotropo de cera de poliamida	1,0
Pasta de aluminio no flotante	15,7
Componente B de la composición	% en peso basado en el peso total de componente B
2-mecarptonorbornanotiol	96,3
Amina terciaria (Ancamina K54).	3,7

El componente A y el componente B se mezclaron a 25 °C a una relación en peso de 4.3:1 y se obtuvo una composición de revestimiento que tenía:

- volumen de sólidos de 80 %,

- peso de sólidos de 87,0 %, y
- un contenido orgánico volátil (COV) de 173,9 g/litro.

5 La viscosidad de la muestra se midió después a 23 °C como una función del tiempo utilizando un viscosímetro de cono y placa para obtener una medida de la vida útil de la pintura mezclada. La viscosidad solo empezó a aumentar después de 80 minutos.

Estos resultados mostraron que una buena vida útil podía ser mantenida incluso en una formulación epoxi-tiol de alto contenido en sólidos utilizando los norbornenos tiolados de la presente invención.

El tiempo de secado del revestimiento a 0 °C se midió utilizando una grabadora de pista seca BK. El revestimiento era secado hasta endurecer dentro de las 6½ a 7 horas.

10 Este dato demuestra que la composición de revestimiento de alto contenido en sólidos que utiliza el agente de curado de norborneno tiolado, también tenía, sorprendentemente, una larga vida útil y un rápido tiempo de secado.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento curable a temperatura ambiente, que comprende:
- (a) una resina de revestimiento curable que comprende grupos tiol reactivos,
 - 5 (b) un agente de curado de norborneno tiolado para la resina de revestimiento curable, comprendiendo el agente de curado de norborneno tiolado de media al menos 1,0 grupo tiol por molécula, y
 - (c) un acelerante para acelerar la reacción entre los grupos tiol reactivos en la resina de revestimiento curable y el grupo (o grupos) tiol en el agente de curado de norborneno tiolado .
2. La composición de revestimiento curable a temperatura ambiente de la reivindicación 1, en donde el agente de curado de norborneno tiolado comprende de media 1,5-2,5 grupos tiol por molécula.
3. La composición de revestimiento curable a temperatura ambiente según cualquier reivindicación precedente, en donde el agente de curado de norborneno tiolado es un aducto del agente de curado de norborneno tiolado con un compuesto con al menos 1 grupo funcional capaz de reaccionar con los grupos tiol del agente de curado de norborneno tiolado .
- 15 4. La composición de revestimiento curable a temperatura ambiente según cualquier reivindicación precedente, en donde la película de revestimiento puede formarse sobre un sustrato en un intervalo de temperatura de -20 °C a 50 °C sin ningún calentamiento adicional de las composiciones de revestimiento y/o del sustrato.
5. La composición de revestimiento curable a temperatura ambiente según cualquier reivindicación precedente, en donde la resina de revestimiento curable es una resina epoxi o una solución de resina epoxi.
- 20 6. La composición de revestimiento curable a temperatura ambiente según cualquier reivindicación precedente, en donde el acelerante es una amina terciaria, un alcohol o una base fosfina.
7. La composición de revestimiento curable a temperatura ambiente según la reivindicación 6, en donde la composición de revestimiento tiene una vida útil de al menos 30 minutos a 25 °C.
- 25 8. La composición de revestimiento curable a temperatura ambiente según cualquier reivindicación precedente, en donde la composición de revestimiento curable a temperatura ambiente tiene un COV menor que o igual a 250 g/litro.
9. La composición de revestimiento curable a temperatura ambiente según cualquier reivindicación precedente, en donde la composición de revestimiento curable a temperatura ambiente tiene un tiempo de secado a 0 °C menor que o igual a 10 horas.
- 30 10. La composición de revestimiento curable a temperatura ambiente según cualquier reivindicación precedente, en donde la relación entre el número de equivalentes de grupos tiol del agente de curado de norborneno tiolado y el número de equivalentes de los grupos funcionales de tiol reactivo de la resina de revestimiento curable ((b)/(a)) varía de 0,5 a 2,0.
- 35 11. La composición de revestimiento curable a temperatura ambiente según cualquier reivindicación precedente que comprende:
- (a) de 30 a 80 % en peso de la resina de revestimiento curable,
 - (b) de 20 a 70 % en peso del agente de curado de norborneno tiolado, y
 - (c) de 0 a 4 % en peso del acelerante.
- 40 en donde todos los % en peso se basan en el peso total de la resina de revestimiento, del agente de curado de norborneno tiolado y del acelerante presente en la composición de revestimiento curable.
12. Un método de revestimiento de un sustrato aplicando al sustrato la composición de revestimiento curable a temperatura ambiente definida en cualquier reivindicación precedente y curando la composición de revestimiento curable para formar un revestimiento sobre el sustrato.
- 45 13. Un sustrato revestido con la composición de revestimiento curable a temperatura ambiente de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.