

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 591 229**

51 Int. Cl.:

**C09D 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2013** E 13190653 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016** EP 2749609

54 Título: **Mejorador de la adhesión para pintura de resina epoxi de curado de amina**

30 Prioridad:

**28.12.2012 JP 2012286947**

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

**25.11.2016**

73 Titular/es:

**KUSUMOTO CHEMICALS, LTD. (100.0%)**  
**11-13 Uchikanda 1-chome**  
**Chiyoda-ku, Tokyo 101-0047, JP**

72 Inventor/es:

**OOYA, TOMOKO y**  
**SUETOU, JUNPEI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 591 229 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**

Mejorador de la adhesión para pintura de resina epoxi de curado de amina

**Campo técnico**

- 5 Esta invención se refiere a una nueva pintura de resina epoxi de curado de amina que contiene un mejorador de la adhesión que, cuando se añade en una pequeña cantidad a la pintura de resina epoxi de curado de amina, es capaz de evitar la inhibición de la adhesión provocada por blanqueamiento de la amina y de dar buena adhesión entre capas.

**Antecedentes de la técnica**

- 10 Cuando se aplica con un agente de curado con base de amina tal como poliamina y poliamidapoliamina bajo temperatura baja y alta humedad, la pintura de resina epoxi tiene extraordinarios problemas tales como la inhibición de la adhesión del recubrimiento superior provocado por el blanqueamiento de la amina y el blanqueamiento de la película de recubrimiento. Para superar estos problemas, se ha propuesto mejorar el agente de curado con base de amina o mejorar la resina epoxi.

- 15 En conexión con la mejora del agente de curado con base de amina, la Gaceta oficial de la Publicación KOKAI de la Solicitud de Patente Japonesa núm. H09-202821 describe el agente de curado que se obtiene a partir de la reacción de Mannich de (A) un compuesto hidroxilo aromático modificado con una resina de formaldehído hidrocarbonado aromático, (B) una poliamina, y (C) un aldehído tiene una viscosidad comparativamente baja y excelente hidrofobicidad y no permite que no se dé ni el blanqueamiento de la amina ni el reticulado insuficiente.

- 20 En conexión con la mejora de la resina epoxi, la Gaceta oficial de la Publicación KOKAI de la Solicitud de patente japonesa núm. S58-109567 describe que una composición de pintura resistente a la corrosión que comprende como componentes esenciales una resina epoxi (A) tipo fenol-glicidiléter polihídrico líquido que es un producto de reacción obtenido por la reacción de un fenol monohídrico con un producto de reacción de un fenol polihídrico y epiclorhidrina o mediante la reacción simultánea de un fenol polihídrico, un fenol monohídrico y epiclorhidrina, en donde el fenol monohídrico en cada una de las reacciones mencionadas anteriormente representa el 3-15% en peso de todos los productos de reacción, un compuesto amino (B) que contiene al menos dos átomos de hidrógeno activos por molécula, y un pigmento inhibidor de óxido (C) muestra una tasa de curado muy alta, y apenas provoca blanqueamiento de amina.

- 25 El documento US 2011/0086174 A1 describe una composición de pintura polimérica para el impermeabilizado y anticorrosión del hormigón, que comprende:

- 30 (A) un componente principal que consiste en:

100 partes en peso de resina epoxi tipo bisfenol A;

20,3-37,6 partes en peso de resina de acrilato;

7,4-13,7 partes en peso de diluyente reactivo epoxi;

9,2-17,1 partes en peso de carburo de silicio;

- 35 9,2-17,1 partes en peso de alúmina;

9,2-17,1 partes en peso de sílice;

11,1-20,5 partes en peso de ZnO;

16,6-30,8 partes en peso de TiO<sub>2</sub>;

12,9-23,9 partes en peso de CaCO<sub>3</sub>;

- 40 14,7-27,4 partes en peso de pigmento inorgánico;

0,7-1,4 partes en peso de polvo de sílice hidrófilo;

0,7-1,4 partes en peso de polvo de arcilla lipófila;

0,2-0,3 partes en peso de agente de acoplamiento de silano con base de epoxi;

0,4-0,7 partes en peso de agente anti-espumante;

- 45 0,7-1,4 partes en peso de agente de dispersión;

0,4-0,7 partes en peso de estabilizador ultravioleta; y

0,6-1,0 partes en peso de agente bloqueante ultravioleta; y

(B) un endurecedor que consiste en:

100 partes en peso de amina alicíclica modificada;

5 15,0-27,9 partes en peso de endurecedor de poliisocianato que no amarillea;

16,3-30,2 partes en peso de sílice;

20,0-37,1 partes en peso de CaCO<sub>3</sub>;

1,3-2,3 partes en peso de polvo de sílice hidrófilo;

0,5-0,9 partes en peso de polvo de arcilla lipófilo;

10 0,8-1,4 partes en peso de agente anti-espumante; y

1,3-2,3 partes en peso de agente de dispersión;

caracterizado por que la relación de peso entre el componente principal y el endurecedor es 1:1-5:1.

15 El documento GB 1 423 746 A describe una composición de recubrimiento curable en la exposición a una haz de electrones, cuya composición comprende de 5 a 30% en peso de carburo de silicio y/o corindón en base al peso de los componentes que forman la película de recubrimiento curable por electrones y el carburo de silicio y/o corindón.

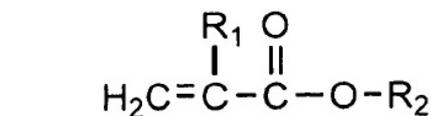
### Compendio de la invención

Objetivo a alcanzar por esta invención

20 Se necesita una gran cantidad de trabajo y coste para el cambio del diseño del agente de curado, resina, pintura, etc., con el propósito de mejora como se menciona anteriormente. No se había conocido, sin embargo, una forma más conveniente para sustituir estos medios en aras de la mejora de la inhibición de la adhesión provocada por el blanqueamiento de la amina. Así, el objetivo de esta invención es proporcionar unos medios nuevos, convenientes, para que la pintura de resina epoxi de curado de amina mejore la inhibición de la adhesión provocada por el blanqueamiento de la amina.

Medios para alcanzar el objetivo

25 Esta invención proporciona una pintura de resina epoxi de curado de amina que tiene adhesión entre capas mejorada con un recubrimiento superior, conteniendo dicha pintura un mejorador de la adhesión en la proporción de 0,1% en peso a 5% en peso, como componentes no volátiles, en la base del peso de resina, en que dicho mejorador de la adhesión comprende una composición que contiene un polímero obtenido mediante la polimerización de (A) éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico (en adelante denominado como monómero (A)) que tiene una fórmula como sigue:



35 en donde R<sub>1</sub> denota un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R<sub>2</sub> denota un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 18 átomos de carbono, y (B) éster de ácido acrílico distinto del monómero (A) y/o éster de ácido metacrílico distinto del monómero (A) y/o viniléter (en adelante denominado como monómero (B)), comprendiendo dicho polímero 50 a 100% en peso, en base al peso de componentes monoméricos totales, de una parte hecha a partir de la polimerización de monómero (A) y 0 a 50% en peso, en base al peso de componentes monoméricos totales, de una parte hecha a partir de la polimerización de monómero (B), y teniendo dicho polímero un peso molecular promedio en número de 1000 a 30000. El objetivo mencionado anteriormente se alcanza añadiendo este mejorador de la adhesión a la pintura de resina epoxi de curado de amina.

40 Efectos de la invención

El mejorador de la adhesión, cuando se añade a la pintura de resina epoxi de curado de amina de esta invención, puede evitar el blanqueamiento de la amina y puede mejorar así la inhibición de la adhesión del recubrimiento superior provocado por el blanqueamiento de la amina.

Modo en que hacer funcionar esta invención

El mejorador de la adhesión de la pintura de resina epoxi de curado de amina de esta invención contiene un polímero que se obtiene mediante la polimerización de monómero (A) y monómero (B). Cuando la proporción de monómero (A) es menor que 50% en peso en la base del peso de monómeros totales que se usan para la producción del polímero, el efecto de la prevención de la inhibición de la adhesión que está provocada por blanqueamiento de la amina sería insuficiente.

El grupo alquilo  $R_2$  en el monómero (A) tiene 3 a 18 átomos de carbono. Cuando  $R_2$  tiene más de 18 átomos de carbono, el efecto de la prevención de la inhibición de la adhesión que está provocada por el blanqueamiento de la amina sería insuficiente.  $R_2$  tiene preferiblemente 3 a 8 átomos de carbono.

El polímero tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 30000. Cuando el peso molecular promedio en número es menor que 1000 o mayor que 30000, el efecto de la prevención de la inhibición de la adhesión que está provocada por el blanqueamiento de la amina sería insuficiente. El peso molecular promedio en número está preferiblemente en el intervalo de 2000 a 20000, en particular de 3000 a 10000.

Ejemplos de monómero (A) incluyen isopropiléster de ácido (met)acrílico, isobutiléster de ácido (met)acrílico, 2-butiléster de ácido (met)acrílico, *terc*-butiléster de ácido (met)acrílico, 2-pentiléster de ácido (met)acrílico, 3-pentiléster de ácido (met)acrílico, isoamiléster de ácido (met)acrílico, *terc*-amiléster de ácido (met)acrílico, neopentiléster de ácido (met)acrílico, 2-hexiléster de ácido (met)acrílico, 3-hexiléster de ácido (met)acrílico, 2-metil-1-pentiléster de ácido (met)acrílico, 3-metil-1-pentiléster de ácido (met)acrílico, 4-metil-1-pentiléster de ácido (met)acrílico, isoheptiléster de ácido (met)acrílico, isoocetiléster de ácido (met)acrílico, isononiléster de ácido (met)acrílico e isodeciléster de ácido (met)acrílico, que pueden usarse de forma individual o en combinación de dos o más.

El monómero (B) también puede usarse de forma individual o en combinación de dos o más. Ejemplos de monómero (B) incluyen ésteres (met)acrílicos tales como metiléster de ácido (met)acrílico, etiléster de ácido (met)acrílico, *n*-propiléster de ácido (met)acrílico, *n*-butiléster de ácido (met)acrílico, *n*-ocetiléster de ácido (met)acrílico, lauriléster de ácido (met)acrílico, esteariléster de ácido (met)acrílico, ciclohexiléster de ácido (met)acrílico, benciléster de ácido (met)acrílico, isoborniléster de ácido (met)acrílico, 2-metoxietiléster de ácido (met)acrílico, 2-etoxietiléster de ácido (met)acrílico, 2-butoxietiléster de ácido (met)acrílico, 2-octoxietiléster de ácido (met)acrílico, 2-lauroxietiléster de ácido (met)acrílico, 3-metoxibutiléster de ácido (met)acrílico, 4-metoxibutiléster de ácido (met)acrílico, etilcarbitoléster de ácido (met)acrílico, metoxi-polietilenglicoléster de ácido (met)acrílico (el número de unidades de etilenglicol (m) es 1 a 50), metoxi-polipropilenglicoléster de ácido (met)acrílico, (el número de unidades de propilenglicol (m) es 1 a 50); y éteres vinílicos tales como metilviniléter, etilviniléter, *n*-propil-viniléter, *i*-propil-viniléter, *n*-butil-viniléter, *i*-butil-viniléter, *terc*-butil-viniléter, *n*-ocetil-viniléter, 2-etilhexil-viniléter y ciclohexilviniléter.

En la explicación mencionada anteriormente, la expresión "éster de ácido (met)acrílico" significa éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico.

El polímero de esta invención se va a sintetizar por polimerización en emulsión, polimerización en suspensión, polimerización en disolución, polimerización a granel, etc. Como un iniciador de polimerización, se va a usar iniciador de polimerización tipo azo convencional o peróxido.

Como esta invención se refiere a la función de polímero, no está limitado en absoluto por como sintetizar el polímero.

La pintura de resina epoxi de curado de amina de esta invención que contiene el mejorador de la adhesión es pintura que comprende resina epoxi tipo glicidiléter que es curable mediante la adición de agente de curado tipo amina tal como poliamina alifática y resina de poliamidapoliamina.

Es opcional cuando añadir el mejorador de la adhesión a la pintura de resina epoxi de curado de amina de esta invención. Puede añadirse durante el procedimiento de producción de pintura (por ejemplo, cuando el pigmento se está moliendo) o después de que la pintura se ha producido.

La dosis del mejorador de la adhesión que se va a añadir a la pintura de resina epoxi de curado de amina difiere dependiendo de las especies de resina para pintar o la formulación del pigmento. Sin embargo, es 0,1% en peso a 5% en peso como componentes no volátiles en la base de componentes de resina, más deseablemente 0,25% en peso a 2% en peso. Cuando la dosis es menor que 0,1% en peso, podría darse insuficiente adhesión entre capas. Cuando es más de 5% en peso, la propiedad física de la película de recubrimiento es probable que esté afectada de forma adversa en varios aspectos.

### Ejemplos

Esta invención se explica en más detalle en los siguientes Ejemplos. Estos ejemplos, sin embargo, no se pretende que limiten esta invención. De forma incidental, "parte(s)" y "%" en lo siguiente significa "parte(s) en peso" y "% en peso" respectivamente.

Ejemplo de producción 1

5 Un reactor de 1000 mL equipado con agitador, condensador de reflujo, embudo de adición, termómetro y puerto de soplado de gas nitrógeno se alimentó con 96,4 partes de acetato de butilo, que se puso después a reflujo mientras se estaba introduciendo el gas nitrógeno. Bajo la condición de que el acetato de butilo se estaba poniendo a reflujo, la siguiente disolución de adición por goteo (a-1) se dejó caer gota a gota con el embudo de adición a una velocidad constante durante un periodo de 100 minutos.

Disolución de adición por goteo (a-1)

Isobutiléster de ácido acrílico	207,1 partes
<i>n</i> -butiléster de ácido acrílico	207,1 partes
<i>terc</i> -amilperoxi 2-etilhexanoato	20,7 partes

10 Después de que se acabó el goteo de la disolución de adición por goteo (a-1), se hizo continuar la reacción 40 minutos más con temperatura de reflujo mantenida. Después de que se acabó la reacción, el contenido de componentes no volátiles se ajustó a 50% con acetato de butilo para dar el mejorador de la adhesión [A-1]. El peso molecular promedio en número del copolímero así sintetizado en términos del peso molecular promedio en número de poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación en gel fue 6100.

15 Ejemplo de producción 2

Se obtuvo el mejorador de la adhesión [A-2] de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1 excepto que la disolución de adición por goteo (a-1) se sustituyó con disolución de adición por goteo (a-2) como sigue.

Disolución de adición por goteo (a-2)

Isobutiléster de ácido acrílico	289,7 partes
20 <i>n</i> -butiléster de ácido acrílico	124,5 partes
<i>terc</i> -amilperoxi 2-etilhexanoato	20,7 partes

El peso molecular promedio en número del copolímero así sintetizado en términos del peso molecular promedio en número de poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación en gel fue 6000.

Ejemplo de producción 3

25 El mejorador de la adhesión [A-3] se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1 excepto que la disolución de adición por goteo (a-1) se sustituyó con disolución de adición por goteo (a-3) como sigue.

Disolución de adición por goteo (a-3)

Isobutiléster de ácido acrílico	414,2 partes
<i>Terc</i> -amilperoxi 2-etilhexanoato	20,7 partes

30 El peso molecular promedio en número del polímero así sintetizado en términos de peso molecular promedio en número de poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación en gel fue 6300.

Ejemplo de producción 4

El mejorador de la adhesión [A-4] se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1 excepto que la disolución de adición por goteo (a-1) se sustituyó con disolución de adición por goteo (a-4) como sigue.

35 Disolución de adición por goteo (a-4)

Isooctiléster de ácido acrílico	244,3 partes
<i>n</i> -butiléster de ácido acrílico	169,9 partes
<i>terc</i> -amilperoxi 2-etilhexanoato	20,7 partes

40 El peso molecular promedio en número del copolímero así sintetizado en términos del peso molecular promedio en número de poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación en gel fue 5400.

Ejemplo de producción 5

El mejorador de la adhesión [A-5] se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1 excepto que la disolución de adición por goteo (a-1) se sustituyó con disolución de adición por goteo (a-5) como sigue.

Disolución de adición por goteo (a-5)

<i>Terc</i> -butiléster de ácido acrílico	207,1 partes
<i>n</i> -butiléster de ácido acrílico	207,1 partes
<i>terc</i> -amilperoxi 2-etilhexanoato	20,7 partes

- 5 El peso molecular promedio en número del copolímero así sintetizado en términos del peso molecular promedio en número del poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación en gel fue 5500.

Ejemplo de producción 6

El mejorador de la adhesión [A-6] se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1 excepto que la disolución de adición por goteo (a-1) se sustituyó con disolución de adición por goteo (a-6) como sigue.

- 10 Disolución de adición por goteo (a-6)

Isobutiléster de ácido acrílico	289,7 partes
<i>i</i> -butil-viniléter	124,5 partes
<i>terc</i> -amilperoxi 2-etilhexanoato	20,7 partes

- 15 El peso molecular promedio en número del copolímero así sintetizado en términos del peso molecular promedio en número de poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación en gel fue 4000.

Ejemplo de producción 7

El mejorador de la adhesión [A-7] se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1 excepto que la disolución de adición por goteo (a-1) se sustituyó con disolución de adición por goteo (a-7) como sigue.

Disolución de adición por goteo (a-7)

- |   |              |
|---|--------------|
| 20 Isobutiléster de ácido metacrílico   | 207,1 partes |
| <i>n</i> -butiléster de ácido acrílico  | 207,1 partes |
| <i>terc</i> -amilperoxi 2-etilhexanoato | 4,1 partes   |

El peso molecular promedio en número del copolímero así sintetizado en términos del peso molecular promedio en número de poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación en gel fue 27000.

- 25 Ejemplo de producción 8

- 30 Un reactor de 2000 mL equipado con agitador, condensador de reflujo, embudo de adición, termómetro y puerto de soplado de gas nitrógeno se alimentó con 96,4 partes de disolvente de alto punto de ebullición SHELLSOL TK (disolvente de alto punto de ebullición fabricado por Shell Chemicals Japan Ltd.), que se puso después a reflujo mientras se estaba introduciendo el gas nitrógeno. Bajo la condición de que SHELLSOL TK estaba poniéndose a reflujo (aproximadamente 190°C), la siguiente disolución de adición por goteo (a-8) se echó gota a gota con el embudo de adición a una velocidad constante durante un periodo de 100 minutos.

Disolución de adición por goteo (a-8)

- |  |              |
|--|--------------|
| Isobutiléster de ácido acrílico        | 207,1 partes |
| <i>n</i> -butiléster de ácido acrílico | 207,1 partes |
| 35 SHELLSOL TK                         | 414,2 partes |
| <i>Terc</i> -amilperoxi acetato        | 49,7 partes  |

- 40 Después de terminarse el goteo de la disolución de adición por goteo (a-8), se hizo continuar la reacción 40 minutos más con temperatura de reflujo mantenida. Después de terminarse la reacción, el contenido de componentes no volátiles se ajustó a 40% con SHELLSOL TK para dar mejorador de la adhesión [A-8]. El peso molecular promedio en número del copolímero así sintetizado en términos del peso molecular promedio en número de poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación en gel fue 1300.

Ejemplo de producción 9

El mejorador de la adhesión [A-9] se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1 excepto que la disolución de adición por goteo (a-1) se sustituyó con disolución de adición por goteo (a-9) como sigue.

Disolución de adición por goteo (a-9)

5	<i>i</i> -esteariléster de ácido acrílico	270,2 partes
	<i>n</i> -butiléster de ácido acrílico	144,0 partes
	<i>terc</i> -amilperoxi 2-etilhexanoato	20,7 partes

El peso molecular promedio en número del copolímero así sintetizado en términos del peso molecular promedio en número de poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación en gel fue 3900.

10 Ejemplo de producción 10

El mejorador de la adhesión [A-10] se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1 excepto que la disolución de adición por goteo (a-1) se sustituyó con disolución de adición por goteo (a-10) como sigue.

Disolución de adición por goteo (a-10)

	Isopropiléster de ácido acrílico	207,1 partes
15	<i>n</i> -butiléster de ácido acrílico	207,1 partes
	<i>terc</i> -amilperoxi 2-etilhexanoato	20,7 partes

El peso molecular promedio en número del copolímero así sintetizado en términos del peso molecular promedio en número de poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación en gel fue 6000.

Ejemplo comparativo de producción 1

20 El mejorador de la adhesión [N-1] se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1 excepto que la disolución de adición por goteo (a-1) se sustituyó con disolución de adición por goteo (n-1) como sigue.

Disolución de adición por goteo (n-1)

	<i>n</i> -butiléster de ácido acrílico	414,2 partes
	<i>terc</i> -amilperoxi 2-etilhexanoato	20,7 partes

25 El peso molecular promedio en número del polímero así sintetizado en términos del peso molecular promedio en número de poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación en gel fue 5900.

Ejemplo comparativo de producción 2

El mejorador de la adhesión [N-2] se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1 excepto que la disolución de adición por goteo (a-1) se sustituyó con disolución de adición por goteo (n-2) como sigue.

30 Disolución de adición por goteo (n-2)

	<i>i</i> -butiléster de ácido acrílico	124,3 partes
	<i>n</i> -butiléster de ácido acrílico	289,9 partes
	<i>terc</i> -amilperoxi 2-etilhexanoato	20,7 partes

35 El peso molecular promedio en número del copolímero así sintetizado en términos del peso molecular promedio en número de poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación en gel fue 6100.

Ejemplo comparativo de producción 3

El mejorador de la adhesión [N-3] se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1 excepto que la disolución de adición por goteo (a-1) se sustituyó con disolución de adición por goteo (n-3) como sigue.

Disolución de adición por goteo (n-3)

40	<i>n</i> -butiléster de ácido acrílico	232,6 partes
	etiléster de ácido acrílico	181,6 partes

## ES 2 591 229 T3

*terc*-amilperoxi 2-etilhexanoato 20,7 partes

El peso molecular promedio en número del copolímero así sintetizado en términos del peso molecular promedio en número de poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación en gel fue 5500.

Ejemplo comparativo de producción 4

- 5 Un reactor de 2000 mL equipado con agitador, condensador de reflujo, embudo de adición, termómetro y puerto de soplado de gas nitrógeno se alimentó con 96,4 partes de disolvente de alto punto de ebullición SHELLSOL TK (disolvente de alto punto de ebullición fabricado por Shell Chemicals Japan Ltd.), que se puso entonces a reflujo mientras se estaba introduciendo gas nitrógeno. Bajo la condición de que SHELLSOL TK estaba puesto a reflujo (aproximadamente 190°C), la siguiente disolución de adición por goteo (n-4) se echó gota a gota con el embudo de adición a una velocidad constante durante un periodo de 100 minutos.

Disolución de adición por goteo (n-4)

Isobutiléster de ácido acrílico 207,1 partes

*n*-butiléster de ácido acrílico 207,1 partes

SHELLSOL TK 414,2 partes

- 15 *Terc*-amilperoxi acetato 62,1 partes

Después de terminarse el goteo de la disolución de adición por goteo (n-4), la reacción se hizo continuar 40 minutos más con la temperatura de reflujo mantenida. Después de terminarse la reacción, el contenido de componentes no volátiles se ajustó a 40% con SHELLSOL TK para dar mejorador de la adhesión [N-4]. El peso molecular promedio en número del copolímero así sintetizado en términos del peso molecular promedio en número de poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación en gel fue 800.

Ejemplo comparativo de producción 5

El mejorador de la adhesión [N-5] se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1 excepto que la disolución de adición por goteo (a-1) se sustituyó con disolución de adición por goteo (n-5) como sigue.

Disolución de adición por goteo (n-5)

- 25 Isobutiléster de ácido acrílico 207,1 partes

*n*-butiléster de ácido acrílico 207,1 partes

*terc*-amilperoxi 2-etilhexanoato 3,3 partes

El peso molecular promedio en número del copolímero así sintetizado en términos del peso molecular promedio en número de poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación en gel fue 33000.

- 30 Ejemplo comparativo de producción 6

El mejorador de la adhesión [N-6] se obtuvo de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1 excepto que la disolución de adición por goteo (a-1) se sustituyó con disolución de adición por goteo (n-6) como sigue.

Disolución de adición por goteo (n-6)

Isoeicosiléster de ácido acrílico 270,2 partes

- 35 *n*-butiléster de ácido acrílico 144,0 partes

*terc*-amilperoxi 2-etilhexanoato 20,7 partes

El peso molecular promedio en número del copolímero así sintetizado en términos del peso molecular promedio en número del poliestireno estándar medido por cromatografía de permeación en gel fue 3700.

Tabla 1

Mejorador de la adhesión en los ejemplos de producción

	Mejorador de la adhesión	Peso molecular promedio en número	Componentes no volátiles (%)
Ejemplo de producción 1	A-1	6100	50
Ejemplo de producción 2	A-2	6000	50
Ejemplo de producción 3	A-3	6300	50
Ejemplo de producción 4	A-4	5400	50
Ejemplo de producción 5	A-5	5500	50
Ejemplo de producción 6	A-6	4000	50
Ejemplo de producción 7	A-7	27000	50
Ejemplo de producción 8	A-8	1300	40
Ejemplo de producción 9	A-9	3900	50
Ejemplo de producción 10	A-10	6000	50

Tabla 2

5 Mejorador de la adhesión en Ejemplos comparativos de producción

	Mejorador de la adhesión	Peso molecular promedio en número	Componentes no volátiles (%)
Ejemplo comparativo de producción 1	N-1	5900	50
Ejemplo comparativo de producción 2	N-2	6100	50
Ejemplo comparativo de producción 3	N-3	5500	50
Ejemplo comparativo de producción 4	N-4	800	40
Ejemplo comparativo de producción 5	N-5	33000	50
Ejemplo comparativo de producción 6	N-6	3700	50

Ejemplo de ensayo de pintura

Los mejoradores de la adhesión mencionados anteriormente se sometieron a ensayo de rendimiento con composición de pintura de resina epoxi de curado de amina de la formulación como se menciona en la Tabla 3, 1).

Tabla 3

## 1) Primera capa

Pintura de resina epoxi de curado de amina

## (Parte A)

Materia prima	Cantidad (parte)	Suministrador
Epikote 828	40,0	Mitsubishi Chemical Corporation
Necirès EPX-L2	5,0	PTI JAPAN
Talco núm. 1	35,0	TAKEHARA KAGAKU KOGYO CO., LTD.
Tipaue R 820	10,0	ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.
Xileno	5,0	
<i>n</i> -butanol	5,0	
DISPARLON 6650	1,0	Kusumoto Chemicals, Ltd.

5

## (Parte B)

Agente de curado: VERSAMID 140 (fabricado por Cognis Japan Ltd.)/xileno/*n*-butanol = 6/2/2 (20,0 partes)Diluyente: xileno/metil-amil-cetona/*n*-butanol = 1/1/1

## 2) Segunda capa

10 Pintura de uretano acrílico 2K

## (Parte A)

Materia prima	Cantidad (parte)	Suministrador
Acrylic A801	100,00	DJC Corporation
Tipaue CR-93	68,11	ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.
Xileno	16,00	
Acetato de butilo	4,00	
Negro de carbono MA100	0,30	Mitsubishi Chemical Corporation
DISPARLON 4200-20	1,02	Kusumoto Chemicals, Ltd.
Dilaurato de di- <i>n</i> -butilestaño al 1% (disolución en acetato sódico)	0,68	

## (Parte B)

Agente de curado: BURNOCK DN-980 (fabricado por DIC Corporation: 24,15 partes)

15 A la parte A de la Tabla 3, 1), los mejoradores de la adhesión A-1 a A-10 de la Tabla 1 y N-1 a N-6 de la Tabla 2 se añadieron cada uno en la proporción de 0,25% como componentes no volátiles. La mezcla resultante se dispersó con un disolvente a 2000 rpm durante un minuto.

20 El agente de curado de la Tabla 3, 1) se añadió a la mezcla que contenía mejorador de la adhesión mencionado anteriormente, y se mezcló. La mezcla resultante se aplicó a un plato de acero tratado con fosfato de zinc con un aplicador de 700 µm. El plato así recubierto se dejó reposar durante tres días a una temperatura de 10°C y una humedad de 80%. Este plato recubierto se recubrió adicionalmente mediante un aplicador de 250 µm con pintura de uretano acrílico 2K de la Tabla 3, 2). El plato recubierto así obtenido se hizo curar bajo condiciones ambiente

## ES 2 591 229 T3

durante una semana. La propiedad de adhesión entre capas se evaluó de acuerdo con el ensayo de cortes cruzados JIS-K-5400.6.15, como se menciona a continuación.

- 5 Once cortes verticales paralelos y once cortes horizontales paralelos se hicieron a un intervalo de 1 mm en la película de recubrimiento de la muestra (plato recubierto) con un cúter y una guía de cúter para dar un patrón de entramado de 100 cuadros por cm<sup>2</sup>. Se presionó firmemente Cellotape (marca comercial de una cinta de celofán fabricada por Nichiban Co., Ltd.) sobre el entramado. La cinta se eliminó entonces, y se contó el número de cuadrados restantes.

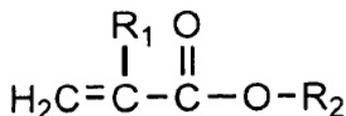
La Tabla 4 muestra los resultados del ensayo anterior.

Tabla 4

Mejorador de la adhesión	Dosis de componentes no volátiles añadidos (%)	Adhesión
A-1	0,25	100/100
A-2	0,25	100/100
A-3	0,25	100/100
A-4	0,25	100/100
A-5	0,25	100/100
A-6	0,25	100/100
A-7	0,25	50/100
A-8	0,25	40/100
A-9	0,25	20/100
A-10	0,25	100/100
N-1	0,25	0/100
N-2	0,25	0/100
N-3	0,25	0/100
N-4	0,25	0/100
N-5	0,25	0/100
N-6	0,25	0/100

## REIVINDICACIONES

1. Una pintura de resina epoxi de curado de amina que tiene adhesión entre capas mejorada con un recubrimiento superior, conteniendo dicha pintura un mejorador de la adhesión en la proporción de 0,1% en peso a 5% en peso, como componentes no volátiles, en la base del peso de resina, en que dicho mejorador de la adhesión comprende una composición que contiene un polímero obtenido mediante la polimerización de (A) éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico (en adelante denominado como monómero (A)) que tiene una fórmula como sigue:



en donde R<sub>1</sub> denota un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R<sub>2</sub> denota un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 18 átomos de carbono, y (B) éster de ácido acrílico distinto del monómero (A) y/o éster de ácido metacrílico distinto del monómero (A) y/o viniléter (en adelante denominado como monómero (B)), comprendiendo dicho polímero 50 a 100% en peso, en base al peso de los componentes monoméricos totales, de una parte hecha a partir de la polimerización del monómero (A) y 0 a 50% en peso, en base al peso de componentes monoméricos totales, de una parte hecha a partir de la polimerización de monómero (B), y teniendo dicho polímero un peso molecular promedio en número de 1000 a 30000.

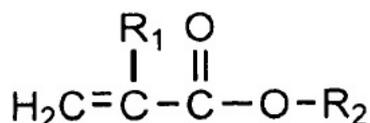
2. La pintura según la reivindicación 1 en donde R<sub>2</sub> tiene 3 a 8 átomos de carbono.

3. La pintura según la reivindicación 1 en donde el peso molecular promedio en número es 2000 a 20000, preferiblemente 3000 a 10000.

4. La pintura según la reivindicación 1 en donde el monómero (A) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en isopropiléster de ácido (met)acrílico, isobutiléster de ácido (met)acrílico, 2-butiléster de ácido (met)acrílico, *terc*-butiléster de ácido (met)acrílico, 2-pentiléster de ácido (met)acrílico, 3-pentiléster de ácido (met)acrílico, isoamiléster de ácido (met)acrílico, *terc*-amiléster de ácido (met)acrílico, neopentiléster de ácido (met)acrílico, 2-hexiléster de ácido (met)acrílico, 3-hexiléster de ácido (met)acrílico, 2-metil-1-pentiléster de ácido (met)acrílico, 3-metil-1-pentiléster de ácido (met)acrílico, 4-metil-1-pentiléster de ácido (met)acrílico, isoheptiléster de ácido (met)acrílico, isooctiléster de ácido (met)acrílico, isononiléster de ácido (met)acrílico e isodeciléster de ácido (met)acrílico.

5. La pintura según la reivindicación 1 en donde el monómero (B) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metiléster de ácido (met)acrílico, etiléster de ácido (met)acrílico, *n*-propiléster de ácido (met)acrílico, *n*-butiléster de ácido (met)acrílico, *n*-octiléster de ácido (met)acrílico, lauriléster de ácido (met)acrílico, esteariléster de ácido (met)acrílico, ciclohexiléster de ácido (met)acrílico, benciléster de ácido (met)acrílico, isoborniléster de ácido (met)acrílico, 2-metoxietiléster de ácido (met)acrílico, 2-etoxietiléster de ácido (met)acrílico, 2-butoxietiléster de ácido (met)acrílico, 2-octoxietiléster de ácido (met)acrílico, 2-lauroxietiléster de ácido (met)acrílico, 3-metoxibutiléster de ácido (met)acrílico, 4-metoxibutiléster de ácido (met)acrílico, etilcarbitaléster de ácido (met)acrílico, metoxipolietilenglicoléster de ácido (met)acrílico (el número de unidades de etilenglicol (m) es 1 a 50), metoxipolipropilenglicoléster de ácido (met)acrílico (el número de unidades de propilenglicol (m) es 1 a 50), metilviniléter, etilviniléter, *n*-propil-viniléter, *i*-propil-viniléter, *n*-butil-viniléter, *i*-butil-viniléter, *terc*-butil-viniléter, *n*-octil-viniléter, 2-etilhexil-viniléter y ciclohexil-viniléter.

6. Un método para mejorar la adhesión entre capas de una pintura de resina epoxi de curado de amina con un recubrimiento superior que comprende añadir a la pintura de resina epoxi de curado de amina una composición que contiene un polímero obtenido por la polimerización de monómero (A) que tiene una fórmula como sigue:



en donde R<sub>1</sub> denota un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R<sub>2</sub> denota un grupo alquilo ramificado que tiene 3 a 18 átomos de carbono, y monómero (B), comprendiendo dicho polímero 50 a 100% en peso, en base al peso de componentes monoméricos totales, de una parte hecha a partir de la polimerización de monómero (A) y 0 a 50% en peso, en base al peso de componentes monoméricos totales, de una parte hecha a partir de la polimerización de monómero (B), y teniendo dicho polímero un peso molecular promedio en número de 1000 a 30000,

en donde dicha composición se añade en la proporción de 0,1% en peso a 5% en peso, preferiblemente 0,25% en peso a 2% en peso, como componentes no volátiles en la base del peso de la resina, a pintura de resina epoxi de

curado de amina, por lo que dicha composición puede evitar el blanqueamiento de amina y puede mejorar así la inhibición de la adhesión de recubrimiento superior provocado por el blanqueamiento de la amina.

7. El método según la reivindicación 6 en donde  $R_2$  tiene 3 a 8 átomos de carbono.

5 8. El método según la reivindicación 6 en donde el peso molecular promedio en número es 2000 a 20000, preferiblemente 3000 a 10000.

10 9. El método según la reivindicación 6 en donde el monómero (A) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en isopropiléster de ácido (met)acrílico, isobutiléster de ácido (met)acrílico, 2-butiléster de ácido (met)acrílico, *tert*-butiléster de ácido (met)acrílico, 2-pentiléster de ácido (met)acrílico, 3-pentiléster de ácido (met)acrílico, isoamiléster de ácido (met)acrílico, *tert*-amiléster de ácido (met)acrílico, neopentiléster de ácido (met)acrílico, 2-hexiléster de ácido (met)acrílico, 3-hexiléster de ácido (met)acrílico, 2-metil-1-pentiléster de ácido (met)acrílico, 3-metil-1-pentiléster de ácido (met)acrílico, 4-metil-1-pentiléster de ácido (met)acrílico, isoheptiléster de ácido (met)acrílico, isoociléster de ácido (met)acrílico, isononiléster de ácido (met)acrílico e isodeciléster de ácido (met)acrílico.

15 10. El método según la reivindicación 6 en donde el monómero (B) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metiléster de ácido (met)acrílico, etiléster de ácido (met)acrílico, *n*-propiléster de ácido (met)acrílico, *n*-butiléster de ácido (met)acrílico, *n*-octiléster de ácido (met)acrílico, lauriléster de ácido (met)acrílico, esteariléster de ácido (met)acrílico, ciclohexiléster de ácido (met)acrílico, benciléster de ácido (met)acrílico, isoborniléster de ácido (met)acrílico, 2-metoxietiléster de ácido (met)acrílico, 2-etoxietiléster de ácido (met)acrílico, 2-butoxietiléster de ácido (met)acrílico, 2-octoxietiléster de ácido (met)acrílico, 2-lauroxietiléster de ácido (met)acrílico, 3-metoxibutiléster de ácido (met)acrílico, 4-metoxibutiléster de ácido (met)acrílico, etilcarbitoléster de ácido (met)acrílico, metoxi-  
20 polietilenglicoléster de ácido (met)acrílico (el número de unidades de etilenglicol (m) es 1 a 50), metoxi-polipropilenglicoléster de ácido (met)acrílico (el número de unidades de propilenglicol (m) es 1 a 50), metilviniléter, etilviniléter, *n*-propil-viniléter, *i*-propil-viniléter, *n*-butil-viniléter, *i*-butil-viniléter, *tert*-butil-viniléter, *n*-octil-viniléter, 2-etilhexil-viniléter y ciclohexil-viniléter.

25