

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 014**

51 Int. Cl.:

C09D 183/10 (2006.01)

C08G 77/445 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.12.2013 PCT/EP2013/078098**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.07.2014 WO14106610**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2013 E 13814577 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2941461**

54 Título: **Poliéster-silicatos**

30 Prioridad:

04.01.2013 EP 13150276
24.01.2013 US 201361756079 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.04.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

NIXON, STEVEN ALISTER;
PRITCHARD, SUSAN y
DONNELLY, SARAH

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 610 014 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

Poliéster-silicatos

Se ha dedicado un esfuerzo considerable en los últimos años para desarrollar composiciones de recubrimiento que tengan un menor contenido de componentes orgánicos volátiles (COV) debido a peligros ambientales asociados con altos niveles de COV y legislación que limita los COV en composiciones de recubrimiento. Sin embargo se presentan generalmente intentos para disminuir el contenido de componentes orgánicos volátiles (COV) y/o aumentar el contenido de sólidos de los recubrimientos con compromisos con respecto a otras propiedades deseables de la composición de recubrimiento. Particularmente, un aumento del contenido de sólidos y una disminución de COV dan como resultado habitualmente un aumento inaceptable de la viscosidad de aplicación. Una viscosidad deseable es la que permite que la composición de recubrimiento se aplique y se seque rápidamente en condiciones ambientales mediante pulverización, rodillo o cepillo. Son particularmente deseables las composiciones de curado ambientales del recubrimiento cuando se recubren estructuras grandes tales como buques, edificios, puentes, plantas industriales y plataformas petrolíferas. Otras propiedades deseables que a menudo se ven afectadas adversamente debido a un aumento de contenido de sólidos/reducción de COV incluyen la velocidad de secado, la capacidad de curado en condiciones ambientales y la estabilidad de las composiciones de recubrimiento.

Se proporcionan en el presente documento composiciones de recubrimiento novedosas que tienen ventajosamente un alto contenido de sólidos y/o bajo contenido de componentes orgánicos volátiles (COV) en combinación con una viscosidad aceptablemente baja que permiten que se aplique la formulación mediante técnicas convencionales. Las composiciones de recubrimiento pueden secarse rápidamente y secarse en condiciones ambientales. Una ventaja adicional es que las composiciones de recubrimiento pueden formularse como monocomponente.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención comprenden el producto de reacción de un tetraalcoxiortosilicato o un oligómero parcialmente condensado del mismo y una resina de poliéster que contiene grupos hidroxilo (etilénicamente insaturada preferiblemente), en la que resina de poliéster tiene un peso molecular promedio en número de entre 1250 y 4000, y un peso equivalente de hidroxilo de entre 800 y 4500, y la razón de grupos alcoxilo en el tetraalcoxiortosilicato con respecto a grupos hidroxilo en la resina de poliéster que contiene grupos hidroxilo está en el intervalo de 2:1 a 40:1 (grupos alcoxilo:grupos hidroxilo).

La formación de piel de pintura es algo que sucede con bastante frecuencia en toda la industria de las pinturas. Por formación de piel de pintura, se quiere decir el desarrollo de una piel de pintura cuando la pintura en el interior del bote de pintura entra en contacto con el lado inferior de la tapa durante la manipulación, el envío, tintado y/o uso normal. Cuando las condiciones son correctas, la pintura sobre la tapa puede secarse, formar una piel y posteriormente caer de nuevo en la pintura provocando que haya grumos en suspensión en la pintura. Lo más probable es que formen una piel las pinturas con mayor contenido en sólidos/COV.

Sin embargo, sorprendentemente las composiciones de recubrimiento de la invención tienen una tendencia reducida a formar una piel en comparación con composiciones de recubrimiento que comprenden poliésteres no modificados, o poliésteres modificados con silicato fuera del alcance de las reivindicaciones de la presente invención.

Se conocen composiciones de recubrimiento que comprenden poliésteres tales como resinas alquídicas de cadena larga. Sin embargo, tales composiciones se secan lentamente y presentan malas propiedades de película.

Se conocen composiciones de recubrimiento que comprenden combinaciones de polioles y material que contiene silicona orgánica. Por ejemplo, el documento US 4.613.451 da a conocer una composición líquida que comprende una mezcla de (A) un poliol hidróbofo y (B) un material que contiene silicona orgánica. Después de mezclarse los componentes (A) y (B), la composición puede producir autocurado para dar una película continua mediante reacción con humedad y/o el poliol hidróbofo. Sin embargo, a diferencia de la composición de recubrimiento de curado ambiental de la presente invención, sólo se efectúa el curado cuando se aplica calor (temperaturas de aproximadamente 121°C). No se hace mención a una composición de recubrimiento de curado ambiental. No se hace mención a una composición que comprenda un producto de reacción de (A) y (B). El documento GB1423408 da a conocer la preparación de una pintura haciendo reaccionar una resina alquídica, una resina obtenida mediante la polimerización de monómeros olefinicamente insaturados, y una cantidad muy pequeña (2-10% en peso) de alcoxisilano. El resultado es un poliol de bajo contenido de sólidos (aprox. un contenido de sólidos del 60%) para su uso en un sistema de poliol-melamina/formaldehído curado térmicamente bicomponente. No se hace mención a una composición de recubrimiento de curado ambiental monocomponente que comprende un producto de reacción que comprende grupos SiOR residuales. El documento US 5.457.166 da a conocer una resina de silicona modificada con poliéster preparada mezclando un alcoxisilano con resina de poliéster que tiene al menos dos grupos hidroxilo y sometiendo la mezcla a hidrólisis y policondensación en presencia de un catalizador de ácido. Sin embargo, el documento US 5.457.166 enseña que las composiciones deben curarse con calor. No se hace mención a composiciones de recubrimiento de curado ambiental que comprenden un producto de reacción preparado a partir de los poliésteres definidos en el presente documento.

La resina de poliéster que contiene grupos hidroxilo

La resina de poliéster para preparar el producto de reacción tiene un peso molecular promedio en número de entre

1250 y 4000, y un peso equivalente de hidroxilo de entre 800 y 4500. Pueden medirse las cifras del peso molecular promedio en número usando cromatografía de permeación en gel según el método de la norma ASTM D5296-11. Preferiblemente, el peso molecular promedio en número de la resina de poliéster es de entre 1250 y 2500, e incluso más preferiblemente de entre 1500 y 2500.

- 5 El peso equivalente de hidroxilo de la resina de poliéster debe ser de entre 800 y 4500. Esto es equivalente a un índice de hidroxilo que oscila entre 11 y 70. Preferiblemente, el peso equivalente de hidroxilo de la resina de poliéster es de entre 800 y 3.000.

El índice de hidroxilo puede determinarse experimentalmente según el método de la norma ASTM E222 (revisión 10), método de prueba A. El índice de hidroxilo (IOH) son los miligramos de hidróxido de potasio equivalentes al contenido de hidroxilo en un gramo de polioli,

es decir índice de hidroxilo = $56,1 \times 1000 / \text{peso equivalente de hidroxilo}$, donde 56,1 es el peso atómico del hidróxido de potasio, 1000 es el número de miligramos en un gramo de muestra y el peso equivalente de hidroxilo son los gramos de un polioli que se necesitan para tener un equivalente de grupos OH reactivos.

- 15 Preferiblemente, la resina de poliéster es etilénicamente insaturada o de manera sustancial etilénicamente insaturada. Preferiblemente, la resina de poliéster es etilénicamente insaturada en la medida en que tiene un índice de yodo de entre 50 y 120 cg/g. El índice de yodo es la cantidad de yodo, en centigramos, que capta 1 gramo de la resina de poliéster medida según el método de la norma ASTM D5768-02 (2010).

20 Se prefiere particularmente que la resina de poliéster que contiene grupos hidroxilo tenga un promedio de menos de dos grupos hidroxilo en una molécula, por ejemplo un promedio de menos de 1,5 grupos hidroxilo por molécula. Si la funcionalidad hidroxilo es significativamente mayor de dos, esto conduce a un aumento del riesgo de gelificación cuando se hace reaccionar el poliéster con el tetraalcoxiortosilicato (oligómero).

Los poliésteres pueden prepararse haciendo reaccionar polioles y ácidos policarboxílicos (opcionalmente en combinación con ácidos/alcoholes monohidroxilados). Las resinas de poliéster pueden modificarse con uno o más ácidos grasos (y en este caso el poliéster se conocería como resina alquídica).

- 25 Los ejemplos de polioles útiles en la preparación de los poliésteres de la presente invención incluyen dioles simples, trioles y alcoholes hidroxilados superiores. Los polioles aceptables comprenden preferentemente entre 2 y 14 átomos de carbono. Se conocen generalmente los polioles, cuyos ejemplos incluyen: 1,2-butanodiol; 1,4-butanodiol; 1,3-butanodiol; 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol; 1,5-pentanodiol; 2,4-pentanodiol; 1,6-hexanodiol; 2,5-hexanodiol; 2-metil-1,3-pentanodiol; 2-metil-2,4-pentanodiol; 2,4-heptanodiol; 2-etil-1,3-hexanodiol; 2,2-dimetil-1,3-propanodiol; 1,4-ciclohexanodiol; 1,4-ciclohexanodimetanol; 1,2-bis (hidroximetil)ciclohexano; 1,2-bis(hidroxietil)ciclohexano; 2,2-dimetil-3-hidroxiopropionato de 2,2-dimetil-3-hidroxiopropilo; dipropilenglicol; glicerol; pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetiloletano, trimetilolpropano, etilenglicol, propilenglicol, neopentilenglicol y dipropilenglicol y combinaciones de los mismos. Los polioles preferidos incluyen trimetilolpropano y pentaeritritol y combinaciones de los mismos.

- 35 Los ejemplos de ácidos policarboxílicos aceptables incluyen ácidos policarboxílicos cíclicos, ácidos policarboxílicos aromáticos y ácidos policarboxílicos cicloalifáticos.

Los ejemplos de ácidos policarboxílicos aromáticos adecuados incluyen ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico. También pueden emplearse anhídridos de los ácidos anteriores, cuando existan y están englobados por el término "ácido policarboxílico", por ejemplo anhídrido ftálico y anhídrido trimelítico.

- 40 Los ejemplos de ácidos policarboxílicos cicloalifáticos incluyen ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido tetrahidroftálico, ácido endometilen-tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico ácido tetracloroftálico y ácido metilhexahidroftálico. También pueden emplearse anhídridos de los ácidos anteriores, cuando existan, tales como anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido endometilen-tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico y anhídrido metilhexahidroftálico.

- 45 Los ejemplos de ácidos policarboxílicos acíclicos incluyen ácido malónico, succínico ácido, ácido málico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido octenilsuccínico, ácido dodecenilsuccínico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido malónico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido 2,2-dimetilsuccínico, ácido 3,3-dimetilglutárico, ácido 2,2-dimetilglutárico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico. También pueden emplearse anhídridos de los ácidos anteriores, cuando existan, tales como éster dimetilico y éster dietílico del ácido malónico, anhídrido succínico, anhídrido octenilsuccínico y anhídrido dodecenilsuccínico.

- 50 Los ácidos policarboxílicos preferidos incluyen los ácidos policarboxílicos isoftálico, tereftálico y ftálico y combinaciones de los mismos.

Además, también son útiles determinados materiales que reaccionan de manera similar a los ácidos para formar poliéster polioles. Tales materiales incluyen lactonas tales como caprolactona, propilol-lactona y metilcaprolactona, e hidroxiaácidos tales como ácido hidroxicaproico y ácido dimetilolpropiónico.

Si se usa un triol o alcohol hidroxilado superior, puede usarse un ácido monocarboxílico, tal como ácido acético y ácido benzoico, en la preparación del poliéster poliol.

Los ejemplos de los alcoholes monohidroxilados opcionales que pueden usarse para preparar los poliéster poliols incluyen: etanol, propanol, isopropanol, n-pentanol; alcohol neopentílico; 2-etoxietanol; 2-metoxietanol; 1-hexanol; 5 ciclohexanol; 2-metil-2-hexanol; alcohol 2-etilhexílico; 1-octanol, 2-octanol, 1-nonanol; 5-butil-5-nonanol, alcohol isodecílico, y similares.

Además, el término poliéster poliols tal como se usa en el presente documento pretende englobar poliéster poliols opcionalmente también modificados con ácidos grasos o aceites de glicéridos de ácidos grasos (es decir, poliols alquídicos convencionales que contienen tal modificación). Se producen normalmente haciendo reaccionar alcoholes polihidroxilados, ácidos policarboxílicos y ácidos grasos derivados de aceites de secantes, semisecantes o no secantes. Las técnicas de preparación de resinas alquídicas se conocen bien. Habitualmente, el procedimiento implica hacer reaccionar conjuntamente el ácido policarboxílico y ácido graso o un glicérido parcial del mismo y el alcohol polihidroxilado (este último habitualmente en exceso estequiométrico) en presencia de un catalizador tal como litargirio, ácido sulfúrico o ácido sulfónico para efectuar la esterificación con generación de agua.

Los ejemplos de ácidos grasos adecuados incluyen ácidos saturados e insaturados que comprenden hasta 20 átomos de carbono, preferiblemente hasta 16 átomos de carbono, y en algunos casos hasta 12 átomos de carbono. Los ejemplos de ácidos grasos incluyen ácido esteárico, ácido oleico, ácido ricinoleico, ácido palmítico, ácido linoleico, ácido linoleénico, ácido licánico, ácido eleosteárico, ácido clupanodónico, anteisoaraquídico, behénico, beseopentaenoico, cáprico, caprílico, catálpico, eicosadienoico, eridiogénico, isomargárico, isomirístico, jacárico, láurico, lesquerólico, mirístico, parinárico, punícico, ricinénico, ruménico, rumelénico, y mezclas de los mismos. Los derivados de ácido graso de aceites útiles en las presentes resinas alquídicas incluyen, pueden ser derivados de aceite de linaza, aceite de soja, aceite de ricino deshidratado, aceite de ricino crudo, aceite de *Lesquerella*, aceite de cacahuete, aceite de bogol, aceite de tung, aceite de pescado, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de semilla de algodón, aceite de colza, aceite de oliva, aceites de coco, o combinaciones de los mismos.

Los ácidos grasos preferidos incluyen aceite de bogol, aceite de tung, aceite de girasol y aceite de cártamo y combinaciones de los mismos.

Los ácidos grasos pueden estar en forma de los ácidos libres, incorporándose un exceso suficiente del alcohol polihidroxilado en la mezcla de esterificación para compensar su inclusión. Sin embargo, en muchos casos, se prefiere emplear aceites de glicéridos que se han alcoholizado parcialmente con una cantidad suficiente de un alcohol polihidroxilado tal como glicerol para suministrar la cantidad requerida de hidroxilos disponibles para la formación del poliálquídico.

Tetra-alcoxiortosilicato

El tetraalcoxiortosilicato y los oligómeros parcialmente condensados del mismo que pueden usarse para preparar la resina epoxídica modificada con silicato están representados por la fórmula:



en la que cada R se selecciona independientemente de grupos alquilo y arilo que tienen hasta 6 átomos de carbono y grupos $-Si(OR)_3$, y $n=1-20$.

Preferiblemente, el tetra-alcoxiortosilicato o un oligómero parcialmente condensado del mismo, es un tetra-alcoxiortosilicato C1-C5) o un oligómero parcialmente condensado del mismo.

En realizaciones preferidas, R puede seleccionarse de metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo; lo más preferiblemente R es etilo. Ejemplos de tetraalcoxiortosilicatos adecuados son tetra-metoxiortosilicato, tetra-etoxiortosilicato, tetra-propoxiortosilicato, tetra-isopropoxiortosilicato, tetra-butoxiortosilicato, y formas parcialmente polimerizadas/oligomerizadas de los mismos. El tetraalcoxiortosilicato más preferido es un tetra-etoxiortosilicato parcialmente oligomerizado tal como los tetra-etoxiortosilicatos disponibles comercialmente TES40 (de Wacker) y Dynasil 40 (de Degussa).

La preparación de la resina de poliéster modificada con silicato (el "producto de reacción")

La presente invención se refiere a una resina de poliéster modificada con silicato que puede obtenerse mediante condensación por desalcoholización de un tetraalcoxiortosilicato o un oligómero parcialmente condensado del mismo y una resina de poliéster que contiene grupos hidroxilo en la que la resina de poliéster tiene un peso molecular promedio en número de entre 1250 y 4000, y un peso equivalente de hidroxilo de entre 800 y 4500, en la que la razón de grupos alcoxilo en el tetra-alcoxiortosilicato con respecto a grupos hidroxilo en la resina de poliéster que contiene grupos hidroxilo está en el intervalo de 2:1 a 40:1 (grupos alcoxilo:grupos hidroxilo). Preferiblemente, la razón de grupos alcoxilo en el tetra-alcoxiortosilicato con respecto a grupos hidroxilo en la resina de poliéster que contiene grupos hidroxilo está en el intervalo de 6:1 a 30:1, lo más preferiblemente en el intervalo de 8:1 a 20:1.

Puesto que existe un exceso de grupos alcoxilo con respecto a grupos hidroxilo, el producto de reacción comprenderá grupos de función SiOR.

5 Si la razón de grupos alcoxilo en el tetraalcoxiortosilicato con respecto a grupos hidroxilo en la resina de poliéster que contiene grupos hidroxilo es mayor de 40:1, entonces la fracción en peso de tetraalcoxiortosilicato en la formulación es suficientemente grande de modo que el etanol generado durante la reticulación del ortosilicato es tal que se vuelve casi imposible formular recubrimientos con bajo contenido de COV.

10 Si la razón de grupos alcoxilo en el tetraalcoxiortosilicato con respecto a grupos hidroxilo en la resina de poliéster que contiene grupos hidroxilo es menor de 2:1, entonces la resina si no gelifica durante la reacción de desalcoholización, será de una viscosidad tan alta que es imposible formularla en un recubrimiento con bajo contenido de COV. La presente invención también se refiere por tanto a un procedimiento para la preparación de la resina de poliéster modificada con silicato tal como se describió anteriormente mediante calentamiento, en presencia de un catalizador, de una mezcla del tetraalcoxiortosilicato o un oligómero parcialmente condensado del mismo con la resina de poliéster que contiene grupos hidroxilo.

15 La temperatura de reacción de la reacción de condensación por desalcoholización oscila preferiblemente entre 80°C y 150°C, más preferiblemente entre 100 y 120°C. La reacción se realiza preferiblemente durante de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 horas y en condiciones sustancialmente anhidras para impedir reacciones de policondensación del tetraalcoxiortosilicato.

20 De manera adecuada, la resina de poliéster modificada con silicato se prepara a partir del 10 al 40% en peso de tetra-alcoxiortosilicato u oligómero parcialmente condensado del mismo, y del 60 al 90% en peso de resina de poliéster que contiene grupos hidroxilo, en la que el % en peso se basa en el peso total de componentes no volátiles en la composición usada para preparar el producto de reacción.

El contenido de componentes no volátiles puede medirse según el método de la norma ASTM D2697.

25 De manera más adecuada, la resina de poliéster modificada con silicato se prepara a partir del 15 al 40% en peso (por ejemplo el 20-30% en peso) de tetraalcoxiortosilicato u oligómero parcialmente condensado del mismo, y del 60 al 85% en peso (por ejemplo, el 70 80% en peso) de resina de poliéster que contiene grupos hidroxilo, en la que el % en peso se basa en el peso total de componentes no volátiles en la composición usada para preparar el producto de reacción.

30 Los catalizadores adecuados para esta reacción de condensación por desalcoholización son catalizadores conocidos de manera convencional. Ejemplos de tales catalizadores son metales como litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, bario, estroncio, zinc, aluminio, titanio, cobalto, germanio, estaño, plomo, antimonio, arsénico, cerio, boro, cadmio y manganeso, sus óxidos, sales de ácido orgánico, haluros o alcóxidos. Los compuestos de organotitanio y organoestaño son catalizadores preferidos. Incluso más preferidos son los compuestos de dilaurato de dibutilestaño y tetra-alquiltitanio.

35 La resina de poliéster modificada con silicato resultante puede contener cierta cantidad de resina de poliéster sin reaccionar y/o tetraalcoxiortosilicato sin reaccionar. El tetraalcoxiortosilicato sin reaccionar puede convertirse en sílice mediante hidrólisis y condensación. Para fomentar la hidrólisis y la condensación, puede añadirse una cantidad pequeña de agua a la resina epoxídica modificada con silicato cuando se usa.

La composición de recubrimiento y aplicación de la misma

40 La composición de recubrimiento según la presente invención se formula ventajosamente como monocomponente. La composición monocomponente se curará mediante un mecanismo de curado doble (mediante curado por y autooxidación). Así, esta composición debe estar sustancialmente libre de humedad y protegida frente a la exposición al oxígeno atmosférico.

“Sustancialmente libre de humedad” en esta memoria descriptiva significa que contiene menos del 1,0% en peso, más preferiblemente menos del 0,5% en peso, y lo más preferiblemente menos del 0,1% en peso de agua.

45 De manera sorprendente, los inventores han encontrado que los poliésteres modificados con silicato pueden producir composiciones monocomponente, de alto contenido de sólidos y bajo contenido de COV, que producen recubrimientos que tienen rápidas velocidades de secado en condiciones ambientales y subambientales.

50 La composición de recubrimiento según la invención también puede contener un compuesto que actúa como catalizador para la condensación de Si-O-Si. En general, la composición de recubrimiento puede producir curado en condiciones ambientales de temperatura y humedad a un recubrimiento sin pegajosidad en de 2 a 10 horas incluso sin un catalizador de este tipo, pero puede preferirse un catalizador para proporcionar un curado más rápido.

Un ejemplo de un catalizador para la condensación de Si-O-Si es un compuesto de alcoxitanio, por ejemplo un compuesto de quelato de titanio tal como un bis(acetilacetato)dialcóxido de titanio, por ejemplo, bis(acetilacetato)diisopropóxido de titanio, un bis(acetoacetato)dialcóxido de titanio, por ejemplo,

5 bis(etilacetoacetato)diisopropóxido de titanio, o un titanato de alcanolamina, por ejemplo, bis(trietanolamina)diisopropóxido de titanio, o un compuesto de alcoxítanio que no es un quelato tal como titanato de tetra(isopropilo) o titanato de tetrabutilo. Tales compuestos de titanio que contienen grupos alcoxilo unidos al titanio no pueden actuar como catalizadores solos, puesto que el grupo alcóxido de titanio es hidrolizable y el catalizador puede llegar a unirse a la composición curada mediante uniones Si-O-Ti. La presencia de tales restos de titanio en la composición curada puede ser ventajosa al proporcionar una estabilidad térmica incluso mayor. El compuesto de titanio puede usarse, por ejemplo, a del 0,1 al 5% en peso del aglutinante. También son útiles compuestos de alcóxido de de zirconio o aluminio correspondientes como catalizadores.

10 Un catalizador alternativo para la condensación de Si-O-Si es un nitrato de un ion de metal polivalente tal como nitrato de calcio, nitrato de magnesio, nitrato de aluminio, nitrato de zinc o nitrato de estroncio. El nitrato de calcio es un catalizador eficaz para curar un silicato mediante condensación de Si-O-Si cuando la composición también incluye una amina orgánica. El nitrato de calcio se usa preferiblemente en su forma tetrahidratada, pero pueden usarse otras formas hidratadas. El nivel de catalizador de nitrato de calcio requerido generalmente es de no más del 3% en peso del aglutinante, por ejemplo del 0,05 al 3% en peso. Los recubrimientos curados usando catalizador de nitrato de calcio son especialmente resistentes al amarilleo tras exposición a la luz solar.

15 Otro ejemplo de un catalizador adecuado es un compuesto de organoestaño, por ejemplo un dicarboxilato de dialquilestaño tal como dilaurato de dibutilestaño o diacetato de dibutilestaño. Un catalizador de organoestaño de este tipo puede usarse, por ejemplo, a del 0,05 al 3% en peso, basado en el peso de la resina epoxídica modificada con silicato.

20 Otros compuestos eficaces como catalizadores en las composiciones de recubrimiento de la invención son sales orgánicas tales como carboxilatos, de bismuto, por ejemplo tris(neodecanoato) de bismuto. También pueden ser eficaces como catalizadores sales orgánicas y/o quelatos de otros metales tales como zinc, aluminio, zirconio, estaño, calcio, cobalto o estroncio, por ejemplo acetilacetato de zirconio, acetato de zinc, acetilacetato de zinc, octoato de zinc, octoato estannoso, oxalato estannoso, acetilacetato de calcio, acetato de calcio, 2-etilhexanoato de calcio, naftenato de cobalto, dodecibencenosulfonato de calcio o acetato de aluminio. La reacción de curado por humedad también está catalizada por bases, aminas por ejemplo 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, y guanidinas.

25 La composición de recubrimiento de la invención puede contener uno o más componentes adicionales. Puede contener disolventes. Preferiblemente, sin embargo el contenido de sólidos es de al menos el 70% en vol.

30 También puede contener uno o más pigmentos, por ejemplo dióxido de titanio (pigmento blanco), pigmentos coloreados tales como óxido de hierro amarillo o rojo o un pigmento de ftalocianina y/o uno o más pigmentos de refuerzo tales como óxido de hierro micáceo o sílice cristalina y/o uno o más pigmentos anticorrosivos tales como zinc metálico, fosfato de zinc, wollastonita o un cromato, molibdato o fosfonato y/o un pigmento de carga tal como baritas, talco o carbonato de calcio. La composición también puede contener uno o más agentes espesantes tales como sílice en partículas finas, arcilla de tipo bentonita, aceite de ricino hidrogenado o cera de poliamida, uno o más plastificantes, dispersantes de pigmento, estabilizadores, agentes de desmoldeo, modificadores de superficies, retardantes del fuego, agentes antibacterianos, antimohos, agentes de nivelación y agentes antiespumantes, etc.

35 Preferiblemente, la composición de recubrimiento de la presente invención comprende un contenido de componentes orgánicos volátiles (COV) de menos de 250 gramos de disolvente por litro de la composición (g/l) y/o un contenido de sólidos de al menos el 70% en volumen.

40 Preferiblemente, el contenido de sólidos calculado es mayor del 75% en volumen, y más preferiblemente mayor del 80% en volumen, basado en el volumen total de todos los componentes en la composición de recubrimiento.

Preferiblemente, los COV no superan los 200 g/l. Los COV de la composición de recubrimiento pueden determinarse según el método federal 24 de la EPA.

45 Si la composición de recubrimiento tiene la forma de una composición bicomponente, el contenido de sólidos y COV corresponden al contenido de sólidos y los COV de la composición después de mezclar ambos componentes.

A pesar del alto contenido de sólidos y/o bajo COV, la composición de recubrimiento de la invención también puede tener una baja viscosidad. Una viscosidad deseablemente baja es inferior a 20 poises a 25°C (humedad relativa del 50%), e incluso de manera más deseable inferior a 15 poises a 25°C, e incluso de manera deseable inferior a 10 poises a 25°C tal como se mide según la norma ASTM D 4287 00. La baja viscosidad significa que el recubrimiento puede aplicarse mediante técnicas convencionales tales como pulverización, rodillo o cepillo.

50 Puesto que la composición de recubrimiento de la invención se cura generalmente a temperaturas ambientales o incluso menores, por ejemplo de -5 a 30°C (por ejemplo, a una HR del 50%), por tanto es adecuada para la aplicación a estructuras grandes en las que el curado con calor es poco práctico. La composición de recubrimiento de la invención puede curarse alternativamente a temperaturas elevadas, por ejemplo de desde 30 ó 50°C hasta 100 o 130°C, si así se desea.

La hidrólisis de de grupos alcoxilo unidos a silicio depende de la presencia de humedad: en casi todos los climas es

suficiente la humedad atmosférica, pero puede ser necesario que se añada una cantidad controlada al recubrimiento cuando se cura a temperatura subambiental o cuando se cura en ubicaciones de humedad muy baja (desierto). El agua se envasa preferiblemente por separado de cualquier compuesto o polímero que contenga grupos alcoxilo unidos a silicio.

- 5 La composición de recubrimiento de la invención puede usarse como recubrimientos de acabado y/o recubrimientos de imprimación. Puede aplicarse un recubrimiento de acabado según la invención sobre diversos recubrimientos de imprimación, por ejemplo imprimaciones de silicato de zinc inorgánico o silicato rico en zinc orgánico e imprimaciones orgánicas, por ejemplo de resina epoxídica, que contienen metal zinc, pigmentos de inhibición de la corrosión, escamas metálicas o pigmentos de barrera. Por ejemplo, la composición de recubrimiento puede usarse como recubrimiento de acabado en edificios, estructuras de acero, automóviles, vehículos aeronáuticos y otros, y maquinaria y accesorios industriales generales. El recubrimiento de acabado puede estar pigmentado o puede ser una capa transparente (no pigmentada), particularmente en coches y yates. La composición de recubrimiento puede aplicarse directamente a acero al carbono preparado como imprimación/acabado. Las composiciones de recubrimiento de imprimación según la invención pueden usarse como recubrimientos de mantenimiento y reparación sobre superficies imperfectas tales como acero granallado envejecido o acero "Ginger" (acero que se ha granallado y ha empezado a oxidarse en pequeños puntos), acero expuesto a la intemperie preparado a mano y recubrimientos envejecidos.

La composición de recubrimiento puede contener un alcohol, por ejemplo etanol o butanol, preferiblemente envasado en el envase 1, para ampliar la vida útil de aplicación y la velocidad de curado inicial de control.

- 20 La invención se dilucidará a continuación con referencia a los siguientes ejemplos. Estos pretenden ilustrar la invención pero no han de interpretarse como limitativos en modo alguno del alcance de la misma.

Ejemplos

Métodos de prueba usados en los ejemplos

- 25 Se determinó el contenido de componentes no volátiles (CNV / % de contenido de sólidos) colocando un peso conocido (~ 0,3 g) de disolución de polímero en un pesasustancias de aluminio pesado previamente y calentando la muestra en un horno a 105°C durante 30 minutos y volviendo a pesar el pesasustancias. Puede calcularse el contenido de componentes no volátiles a partir de la diferencia de peso entre la muestras antes de calentarse y después de calentarse (método de la norma ASTM D2697).

- 30 Se midió la viscosidad usando un viscosímetro de alta cizalladura según la norma ASTM D 4287 00 con una velocidad de cizalladura de 10.000 - 12.000 s⁻¹, a una temperatura de 25°C.

Se determinó el contenido de componentes orgánicos volátiles (COV) de la composición de recubrimiento según el método federal 24 de la EPA.

Se midió el tiempo para que se secasen los recubrimientos mediante un registrador de pista seca BK (norma ASTM D 5895).

- 35 Ejemplo 1 Demostración de la reducción del tiempo de secado de resinas alquídicas modificadas con silicato en comparación con resinas alquídicas no modificadas.

- 40 Setal 291 XX99 (500g Setal 291 XX99 es una resina alquídica de aceite larga disponible comercialmente con un peso equivalente de hidroxilo de 2250), se añadieron TES40WN (tetraetilortosilicato, 124,33 g) y butóxido de titanio (IV) (0,6g) a un recipiente de reacción equipado con un agitador mecánico, entrada de nitrógeno, refrigerante y termopar. Se purgó el recipiente de reacción con nitrógeno durante 15 minutos, tiempo después del cual se calentó el contenido del recipiente de reacción hasta 100°C durante un total de 12 horas. El producto de reacción era un líquido de color naranja transparente con una viscosidad de 11,4 poises y un contenido de componentes no volátiles del 94,5% en peso. Setal 291XX99 tiene una viscosidad citada de 20 - 30 poises, con un contenido de componentes no volátiles de > 99%.

- 45 TES40WN es un polímero de silicato de etilo parcialmente condensado, 40 se refiere al % de Si en el material. La ²⁹Si-RMN de TES40WN sugiere que tiene una fórmula empírica de SiO_{0,8}(OEt)_{2,4}, y por tanto un peso equivalente de etoxilo de 62. Se usó este valor para calcular la razón SiOR:OH en las formulaciones de polímero. En este ejemplo, la razón fue de 9:1

- 50 Para demostrar la mejora en la velocidad de secado que puede lograrse mediante el silicato alquídico, se determinó el tiempo de secado del silicato alquídico descrito anteriormente junto con el de la resina alquídica no modificada (Setal 291XX99). Se mezcló el polímero (25 g) con un secante de Co (0,6 g), un secante de Ca (0,3 g) y diazabicicoundeceno (0,1 g) y se colaron películas sobre un portaobjetos de vidrio usando un aplicador de cubo de 200 μ y se midió el tiempo para que se secasen los recubrimientos a 25°C mediante un registrador de pista seca BK según la norma ASTM D 5895. El silicato alquídico del ejemplo 1 se había secado en el plazo de 3 horas mientras que la resina alquídica no modificada tuvo un tiempo de secado superior a las tres horas.

55

Ejemplos 2 - 7 Preparación de silicatos alquídicos según la invención

	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Pentaeritritol	70,3	65,3	65,3	73,4	73,4	65,3
IPA	30,4	41,5	49,8	49,8	33,3	36,5
TOFA	374,4	365,7	351,4	334,1	362,6	374,4
TES 40	137,9	106,4	135,4	132,8	136,3	204,1
Peso molecular promedio en número	1337,6	1922,2	2416,4	1777,9	1298,2	1714,6
Peso equivalente de OH	1119	2984	4430	1070	885	2500
Funcionalidad OH (Fn)	1,195	0,644	0,545	1,661	1,467	0,686
Razón SiOEt:OH	5,59	11,62	22,31	5,39	4,42	18,50

Tabla 1 – cantidades de cada reactivo (gramos) usado para preparar los silicatos alquídicos de los ejemplos 2 – 7 y propiedades calculadas de las formulaciones.

5 En la primera fase, se cargó un matraz de fondo redondo y boca ancha con pentaeritritol, ácido isoftálico (IPA), ácido graso de aceite de bogol (TOFA) y butóxido de titanio (IV) como catalizador. Se encerró el matraz mediante una tapa con brida con 5 entradas dotadas de suministro de nitrógeno, termopar conectado con la manta calefactora sobre la que descansa el matraz, aparato de Dean y Stark dotado de un refrigerante, y un tapón. En el centro había un agitador de áncora, que se hacía girar mecánicamente mediante una banda. Se calentaron los monómeros para fomentar la reacción de esterificación a una temperatura máxima de 250°C, bajo nitrógeno, hasta que se logró un índice de acidez de < 5 mg de KOH/g. El aparato de Dean y Stark permite la retirada de agua del matraz de reacción para ayudar a lograr altas conversiones. Puede añadirse xileno (a ~5% en peso) para facilitar la retirada de agua si se requiere, y se hizo así en estos ejemplos.

10 Se realizó la segunda fase, reacción de la resina alquídica con TES40WN (oligómero de tetraetilortosilicato) en el mismo recipiente de reacción, con el aparato de Dean y Stark retirado y el matraz de reacción configurado para reflujo. Se añadió TES40WN al precursor de resina alquídica a temperatura ambiente. Se calentó la reacción mezcla a 120°C durante 12 horas, usando una cantidad catalítica de butóxido de titanio (IV), añadido previamente en la fase I. La mezcla de reacción era inicialmente incompatible pero se volvió homogénea a medida que reaccionó TESwoWN con el polímero alquídico.

15 Se midieron la viscosidad (a 25°C), el contenido de componentes no volátiles y el tiempo de secado duro de la resina alquídica y se presentan en la tabla 2.

	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Viscosidad (poises)	2,2	5,4	9,7	9,4	5	1,5
CNV (% en peso)	91,91	89,91		91,98	95,46	88,85
tiempo de secado duro (horas)	1,8	2,8	4	7,5	8	9

Tabla 2 - propiedades de los silicatos alquídicos

Ejemplos 8 - 10 Preparación de silicatos alquídicos fuera de las enseñanzas de la invención

	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Pentaeritritol	68,0	81,6	70,5
IPA	66,4	66,4	16,6
TOFA	316,8	288,0	398,0
TES 40	112,8	109,0	121,3
Peso eq. de OH	4264	676	936
Mn	4193	2025	1094

Tabla 3 – cantidades de cada reactivo (gramos) usado para preparar los silicatos alquídicos de los ejemplos 8 – 10 y propiedades calculadas de las formulaciones.

25 Se prepararon las formulaciones de resina alquídica de los ejemplos 8-10 tal como se describe en los ejemplos 2 - 7 anteriormente. La resina alquídica del ejemplo 8 gelificó durante la fabricación. El silicato alquídico del ejemplo 9

gelificó durante la reacción de la segunda fase entre la resina alquídica y TES40WN. La resina alquídica del ejemplo 10 se preparó satisfactoriamente, pero no se secó en el plazo de 7 días cuando se curó en las condiciones descritas en el ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento de curado ambiental que comprende el producto de reacción de un tetraalcoxiortosilicato o un oligómero parcialmente condensado del mismo y una resina de poliéster que contiene grupos hidroxilo, en la que
- 5 (a) la resina de poliéster tiene un peso molecular promedio en número de entre 1250 y 4000, medido según la norma ASTM D5296-11, y un peso equivalente de hidroxilo de entre 800 y 4500, calculado tal como se da a conocer en la descripción a partir del índice de hidroxilo medido según la norma ASTM E222 (revisión 10), método de prueba A, y
- (b) la razón de grupos alcoxilo en el tetraalcoxiortosilicato con respecto a grupos hidroxilo en la resina de poliéster etilénicamente insaturada que contiene grupos hidroxilo está en el intervalo de 2:1 a 40:1.
- 10 2. Composición de recubrimiento de curado ambiental según la reivindicación 1, en la que el producto de reacción se prepara a partir del 15 al 40% en peso de tetraalcoxiortosilicato u oligómero parcialmente condensado del mismo, y del 60 al 85% en peso de resina de poliéster etilénicamente insaturada que contiene grupos hidroxilo, en la que el % en peso se basa en el peso total de componentes no volátiles en la composición usada para preparar el producto de reacción.
- 15 3. Composición de recubrimiento de curado ambiental según cualquier reivindicación anterior, en la que la resina de poliéster que contiene grupos hidroxilo es etilénicamente insaturada.
4. Composición de recubrimiento de curado ambiental según cualquier reivindicación anterior, en la que la resina de poliéster que contiene grupos hidroxilo comprende menos de dos grupos hidroxilo por molécula.
- 20 5. Composición de recubrimiento de curado ambiental según cualquier reivindicación anterior, en la que el tetraalcoxiortosilicato o un oligómero parcialmente condensado del mismo, es un tetra(alcoxiortosilicato C1-C5) o un oligómero parcialmente condensado del mismo, por ejemplo un tetraetoxiortosilicato o un oligómero parcialmente condensado del mismo.
6. Composición de recubrimiento de curado ambiental según cualquier reivindicación anterior, en la que la resina de poliéster tiene un peso molecular promedio en número de entre 1250 y 2500, y un peso equivalente de hidroxilo de entre 800 y 3000.
- 25 7. Composición de recubrimiento de curado ambiental según cualquier reivindicación anterior, en la que dicha composición de recubrimiento tiene un contenido de sólidos de al menos el 70% en vol. y/o un contenido de componentes orgánicos volátiles (COV) medido según el método federal 24 de la EPA que no supera 250 g/l.
- 30 8. Composición de recubrimiento de curado ambiental según cualquier reivindicación anterior, en la que la resina de poliéster que contiene grupos hidroxilo es una resina alquídica.
9. Composición de recubrimiento monocomponente, que comprende la composición de recubrimiento de curado ambiental según cualquier reivindicación anterior.
- 35 10. Resina de poliéster modificada con silicato que puede obtenerse mediante condensación por desalcoholización de un tetraalcoxiortosilicato o un oligómero parcialmente condensado del mismo y una resina de poliéster que contiene grupos hidroxilo, en la que
- (a) la resina de poliéster tiene un peso molecular promedio en número de entre 1250 y 4000, medido según la norma ASTM D5296-11, y un equivalente de hidroxilo calculado tal como se da a conocer en la descripción a partir del índice de hidroxilo medido según la norma ASTM E222 (revisión 10), método de prueba A, de entre 800 y 4500, y
- 40 (b) la razón de grupos alcoxilo en el tetraalcoxiortosilicato con respecto a grupos hidroxilo en la resina de poliéster etilénicamente insaturada que contiene grupos hidroxilo está en el intervalo de 2:1 a 40:1.
11. Procedimiento para la preparación de una resina de poliéster modificada con silicato según la reivindicación 10, mediante calentamiento, en presencia de un catalizador, de una mezcla del alcoxiortosilicato o un oligómero parcialmente condensado del mismo con la resina de poliéster que contiene grupos hidroxilo.
12. Uso de la resina de poliéster modificada con silicato según la reivindicación 10, para recubrir un sustrato.
- 45 13. Procedimiento para recubrir un sustrato que comprende las etapas de (i) aplicar sobre el sustrato una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, y (ii) curar la composición de recubrimiento aplicada.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que se realiza el curado a una temperatura en el intervalo de -5°C a 30°C.
- 50 15. Sustrato recubierto que puede obtenerse mediante el procedimiento según la reivindicación 13 o la

reivindicación 14.