

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 661**

51 Int. Cl.:

**C08G 59/30** (2006.01)

**C09D 163/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.08.2008 PCT/EP2008/060368**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2009 WO09019296**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2008 E 08786972 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 2176313**

54 Título: **Composición de revestimiento epoxi con alto contenido en solidos**

30 Prioridad:

**09.08.2007 EP 07114118**  
**28.08.2007 US 968435 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.04.2018**

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**  
**ANDREWS, ADRIAN FERGUSON**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 663 661 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 epoxi con alto contenido en sólidos

La presente invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende una resina epoxi modificada con silicato.

- 5 En esta especificación, el término "silicato" se refiere a un compuesto en el que los átomos de silicio están unidos únicamente a átomos de oxígeno, no a átomos de carbono.

10 Se conoce una resina epoxi modificada con silicato de EP 1 114 834, que describe composiciones que comprenden una resina epoxi modificada con silicio que contiene alcoxi que puede obtenerse por condensación de desalcoholización de una resina de bisfenol epoxi - es decir, una resina epoxi aromática - y un alcoxisilano hidrolizable. Esta composición contiene un alto nivel de disolvente y, por lo tanto, tiene un bajo contenido de sólidos, típicamente 60% en volumen o menos. Además, esta composición se cura a altas temperaturas, típicamente a 135-175°C.

15 En los últimos años ha aumentado la preocupación por la liberación de disolventes volátiles a la atmósfera y, por consiguiente, ha habido una necesidad de reducir el contenido de disolvente orgánico volátil de las composiciones de revestimiento. Esto no ha sido fácil para las composiciones de revestimiento que deben aplicarse por pulverización, rodillo o brocha, y particularmente no para composiciones de revestimiento que tienen que aplicarse y curarse rápidamente a temperatura ambiente, tales como composiciones de revestimiento para estructuras grandes como barcos, puentes, edificios, plantas industriales, y plataformas petrolíferas, ya que requieren una viscosidad relativamente baja de menos de 20 Poise.

20 Las composiciones de revestimiento generalmente necesitan contener un polímero para conferir propiedades de formación de película, pero cualquier polímero usado necesita tener un peso molecular suficiente y dar la baja viscosidad requerida, particularmente después de la pigmentación. Los polímeros de baja viscosidad, sin embargo, a menudo requieren largos tiempos de curado para desarrollar propiedades mecánicas satisfactorias, especialmente cuando se curan a baja temperatura.

25 Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que las resinas epoxi modificadas con silicato se pueden usar para formular composiciones de revestimiento con alto contenido de sólidos con propiedades de curado rápido a temperatura ambiente y a temperatura subambiente.

30 La presente invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende un producto de reacción de un tetraalcoxortosilicato o un oligómero parcialmente condensado del mismo y una resina epoxídica que contiene grupos hidroxilo, teniendo dicha composición de revestimiento un contenido de sólidos de al menos 70% en volumen y/o un compuesto orgánico volátil contenido (COV) no superior a 250 g/l.

35 Es esencial que la composición de revestimiento contenga el producto de reacción y no solo una mezcla del tetraalcoxortosilicato (parcialmente hidrolizado) y la resina epoxi. El producto de reacción se obtiene haciendo reaccionar el tetraalcoxortosilicato (parcialmente hidrolizado) y la resina epoxi a temperatura incrementada y en presencia de un catalizador, como se describe a continuación con más detalle.

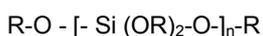
El producto de reacción del tetraalcoxortosilicato (parcialmente condensado) y la resina epoxi (a la que se hace referencia adicionalmente como la resina epoxi modificada con silicato) puede tener una viscosidad tan baja que ni siquiera se requiere un disolvente adicional. Además, la composición de revestimiento según la invención tiene una vida útil prolongada.

40 En la presente especificación, las expresiones "de altos sólidos" y "alto contenido de sólidos" se refieren a contenidos de sólidos de al menos 70% en volumen (% en volumen), más preferiblemente al menos 80% en volumen y lo más preferiblemente al menos 85% en volumen basado en el peso total de la composición de revestimiento. El contenido máximo de sólidos generalmente no es más alto que 95% vol. El contenido de sólidos de la composición puede determinarse de acuerdo con el estándar ASTM D 5201-01.

45 El contenido orgánico volátil (VOC) de la composición de revestimiento preferiblemente no excede de 250 g/l y más preferiblemente es menor que 100 g/l de disolvente por litro de la composición. El nivel de VOC se puede medir de acuerdo con el método de referencia 24 de la EPA en conjunto con la norma ASTM D 3960-02.

50 Los valores anteriores se refieren a los de la composición de revestimiento completa. Por lo tanto, si la composición de revestimiento tiene la forma de una composición de 2 paquetes, se refieren al contenido de sólidos y al VOC de la composición después de mezclar ambos paquetes.

El tetraalcoxortosilicato y los oligómeros parcialmente condensados de los mismos que pueden usarse para preparar la resina epoxi modificada con silicato están representados por la fórmula:



en el que cada R se selecciona independientemente de grupos alquilo y arilo que tienen hasta 6 átomos de carbono y -Si (OR)<sub>3</sub> grupos, y n = 1-20.

En una realización preferida, R se selecciona de metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo; más preferiblemente, R es etilo.

5 Ejemplos de tetraalcoxortosilicatos adecuados son tetrametoxortosilicato, tetraetoxortosilicato, tetrapropoxortosilicato, tetraisopropoxortosilicato, tetrabutoxitrosilicato y formas parcialmente polimerizadas / oligomerizadas de los mismos. Un tetraalcoxortosilicato más preferido es un tetraetoxortosilicato parcialmente oligomerizado tal como los tetraetoxortosilicatos disponibles comercialmente TES40 (de Wacker) y Dynasil 40 (de Degussa).

10 La resina epoxi que contiene grupos hidroxilo que se pueden usar en la presente invención puede ser una resina epoxi aromática o alifática. Preferiblemente, la resina epoxi es una resina epoxi alifática. Más preferiblemente, se usa una mezcla de una o más resinas epoxi alifáticas y una o más resinas aromáticas con grupos hidroxilo. Las resinas epoxídicas alifáticas modificadas con silicato, las mezclas modificadas con silicato de una o más resinas epoxi aromáticas y una o más resinas alifáticas tienen una viscosidad menor que las resinas epoxi aromáticas modificadas con silicato. Por lo tanto, las resinas epoxi alifáticas modificadas con silicato, opcionalmente en combinación con una o más resinas epoxi aromáticas modificadas con silicato, pueden usarse para formular composiciones de revestimiento con una viscosidad más baja y, por lo tanto, un mayor contenido de sólidos y un VOC inferior que las resinas epoxi aromáticas modificadas con silicato.

20 Por lo tanto, la presente invención también se refiere a resinas epoxi modificadas con silicato obtenibles por condensación de desalcoholización de un tetraalcoxortosilicato y una combinación de (i) una o más resinas epoxídicas alifáticas que contienen grupos hidroxilo y (ii) una o más resinas epoxídicas aromáticas que contienen grupos hidroxilo.

25 Ejemplos de resinas epoxi alifáticas que contienen grupos hidroxilo incluyen resinas epoxi de bisfenol A hidrogenadas y éteres poliglicidílicos de alcoholes polihídricos tales como trimetilolpropano triglicidil éter, pentaeritritol tetraglicidil éter, dipentaeritritol tetraglicidil éter, butanodiol diglicidil éter, y hexanodiol diglicidil éter.

30 Ejemplos de resinas epoxídicas aromáticas que contienen grupos hidroxilo son resinas epoxi de bisfenol y resinas de novolaca parcialmente hidrolizadas. Las resinas epoxi de bisfenol pueden obtenerse mediante la reacción entre bisfenoles y haloepóxidos tales como epiclorohidrina o β-metilepiclorohidrina. Los bisfenoles adecuados pueden obtenerse mediante la reacción entre fenol o 2,6-dihalofenol y aldehídos o cetonas tales como formaldehído, acetaldehído, acetona, acetofenona, ciclohexanona o benzofenona, mediante oxidación de dihidroxifenilsulfuro con un perácido, y por eterificación de uno o más hidroquinonas.

La resina epoxi puede haber reaccionado parcialmente con una amina secundaria antes de su reacción con el tetraalcoxortosilicato.

35 El equivalente epoxi de las resinas epoxi que contienen grupos hidroxilo es preferiblemente de aproximadamente 180 a aproximadamente 5.000 g/eq, más preferiblemente de 180 a 1.000 g/eq. Con un equivalente epoxi por debajo de 180 g/eq, el número de grupos hidroxilo capaces de reaccionar con el tetraalcoxortosilicato será demasiado pequeño para proporcionar una unión suficiente entre la resina epoxi y el tetraalcoxortosilicato. Con un equivalente de epóxido superior a 5.000 g/eq, la cantidad de grupos hidroxilo será tan alta que la condensación será difícil de controlar y se producirá una gelificación rápida.

40 La resina epoxi modificada con silicato se puede obtener por condensación de desalcoholización del tetraalcoxortosilicato (parcialmente hidrolizado) y la resina epoxi que contiene grupos hidroxilo. Durante la condensación de desalcoholización, parte o la totalidad de los grupos hidroxilo de la resina epoxi reaccionan con tetraalcoxortosilicato (parcialmente hidrolizado).

45 La relación en peso de resina epoxi a tetraalcoxortosilicato está preferiblemente en el intervalo de 1:10 a 10: 1, más preferiblemente 1: 1 a 5: 1.

50 Preferiblemente, la relación de grupos alcoxi del tetraalcoxortosilicato (parcialmente hidrolizado) a grupos hidroxilo de la resina epoxi se encuentra en el intervalo de 2: 1 a 100: 1, más preferiblemente en el intervalo de 3: 1 a 50: 1, y más preferiblemente en el intervalo de 4: 1 a 12: 1. No se desea una relación estequiométrica, porque con una resina epoxídica que tiene en promedio de más de un grupo hidroxilo por molécula podría dar como resultado que el producto forme un gel intratable. Y aunque es posible usar un exceso de grupos hidroxilo, el producto resultante tendría una alta viscosidad y no presentaría un secado rápido.

55 La reacción de condensación de desalcoholización puede realizarse calentando, en presencia de un catalizador, una mezcla de la resina epoxi y el tetraalcoxortosilicato (parcialmente hidrolizado). Los tetraalcoxortosilicatos tienen una compatibilidad muy limitada con los polímeros orgánicos y se separarán en fases cuando se mezclen con los mismos. Esto está en contraste con los silanos que contienen uno o más enlaces Si-C, que tienen una mejor compatibilidad con los polímeros orgánicos y forman fácilmente mezclas homogéneas. Después del calentamiento

en presencia de un catalizador adecuado, tiene lugar una reacción entre los grupos hidroxilo de la resina epoxi y el ortosilicato, como lo demuestran los cambios en el espectro de  $^1\text{H}$  NMR de la resina epoxi. A medida que avanza la reacción, la miscibilidad de los dos componentes mejora hasta tal punto que resulta una mezcla homogénea de fase única.

- 5 La temperatura de reacción oscila preferiblemente de 50°C a 130°C, más preferiblemente de 70 a 110°C. La reacción se realiza preferiblemente durante aproximadamente 1 a aproximadamente 15 horas y en condiciones sustancialmente anhidras con el fin de evitar las reacciones de policondensación del tetraalcoxortosilicato.

Los catalizadores adecuados para esta reacción de condensación de desalcoholización son catalizadores conocidos convencionalmente que no provocan la apertura del anillo de un anillo epoxi. 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 ácidos orgánicos, haluros, o alcóxidos. Los compuestos de organotitanio y organoestaño son catalizadores preferidos. Aún más preferidos son el dilaurato de dibutilestaño, y los compuestos de tetraalquil titanio.

15 Sin embargo, se deben evitar los catalizadores base, tales como aminas, ya que pueden reaccionar directamente con los grupos epoxi en la resina epoxi o promover reacciones de homopolimerización no deseadas de los grupos epoxi.

La resina epoxi modificada con silicato resultante puede contener algo de resina epoxídica sin reaccionar y/o tetraalcoxortosilicato sin reaccionar. El tetraalcoxortosilicato sin reaccionar puede convertirse en sílice por hidrólisis y condensación. Para promover la hidrólisis y la condensación, se puede agregar una pequeña cantidad de agua a la resina epoxi modificada con silicato cuando se use.

20 La composición de revestimiento según la presente invención puede tener la forma de una composición de 1 paquete o 2 paquetes.

Una composición de 1 paquete requiere que la resina epoxi haya reaccionado previamente con una amina secundaria antes de su reacción con el tetraalcoxortosilicato (parcialmente hidrolizado) y que sea curable por humedad. Por lo tanto, esta composición debería estar sustancialmente libre de humedad.

Una composición de 2 paquetes contendrá un agente de curado en un paquete separado. Por lo tanto, el paquete 1 contendrá la resina epoxi modificada con silicato, el paquete 2 un agente de curado epoxi-reactivo. El paquete 1 está preferiblemente libre de bases u otros compuestos que pueden reaccionar con las funcionalidades epoxi de la resina epoxi modificada con silicato. Es particularmente preferido que el paquete 1 esté libre de aminas. Además, el paquete 1 debe estar sustancialmente libre de humedad.

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

El agente de curado epoxídico que está presente en la composición de revestimiento de 2 paquetes puede ser cualquier agente de curado comúnmente conocido como agente de curado para resinas epoxi. Son ejemplos los agentes de curado de resina de fenol, los agentes de curado de poliamina, los agentes de curado de poliol, los agentes de curado de polianhídrido, y los agentes de curado de ácido policarboxílico, siendo preferidos los agentes de curado de poliamina. Opcionalmente, el agente de curado puede comprender un organosiloxano amino funcional que es capaz de reaccionar con ambos grupos epoxi y grupos alcoxilicato. Ejemplos de agentes de curado de resina de fenol son resina fenólica novolaca, resina bisfenol novolaca, y poli p-vinilfenol.

40 Ejemplos de agentes de curado de poliamina son dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, diciandiamida, poliamida-amina, resina de poliamida, compuestos de cetimina, isoforondiamina, m-xilendiamina, m-fenilendiamina, 1,3-bis (aminometil) ciclohexano, N-aminoetilpiperazina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diamino-3,3'-diethyl-difenilmetano, diaminodifenilsulfona y aductos de cualquiera de estas aminas. Dichos aductos pueden prepararse por reacción de la amina con un compuesto adecuadamente reactivo tal como una resina epoxi. Esto reducirá el contenido de amina libre del agente de curado, por lo que es más adecuado para su uso en condiciones de baja temperatura y/o alta humedad.

Los ejemplos de agentes de curado de ácido policarboxílico incluyen anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido 3,6-endometilentetrahidroftálico, anhídrido hexacloroendometilentetrahidroftálico y anhídrido metil-3,6-endometilentetrahidroftálico.

50 La cantidad de agente de curado presente en la composición de revestimiento de 2 paquetes es preferiblemente tal que la relación equivalente de los grupos funcionales que tienen hidrógeno activo en el agente de curado a los grupos epoxi de la resina epoxi modificada con silicato está entre aproximadamente 0,2 y 2.

Además, la composición de revestimiento de 2 paquetes puede contener un acelerador para acelerar la reacción de curado. Ejemplos de aceleradores adecuados son aminas terciarias tales como 1,8-diaza-biciclo [5.4.0] undec-7-eno, trietildiamina, bencildimetilamina, trietanolamina, dimetilaminoetanol y tris-(dimetilaminometil) fenol; imidazoles

como 2-metilimidazol, 2-fenilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol y 2-heptadecilimidazol; fosfinas orgánicas como tributilfosfina, metildifenilfosfina, trifenilfosfina, difenilfosfina, y fenilfosfina; nonil fenol; ácido salicílico; diazabiciclo octano; nitrato de calcio.

5 El acelerador se usa preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 5 partes en peso con relación a 100 partes en peso de la resina epoxi modificada con silicato.

El acelerador puede estar presente en el paquete 1 (que contiene la resina epoxi modificada con silicato) y/o en el paquete 2 (que contiene el agente de curado).

10 La composición de revestimiento de acuerdo con la invención también puede contener un compuesto que actúa como un catalizador para la condensación de Si-O-Si. En general, el revestimiento es capaz de curarse en condiciones de temperatura y humedad ambiente a un revestimiento sin pegajosidad en 2 a 20 horas incluso sin dicho catalizador, pero puede preferirse un catalizador para proporcionar un curado más rápido.

15 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 de titanio) dialcóxido, por ejemplo, bis (acetilacetato de titanio) diisopropóxido, un bis (acetoacetato) dialcóxido de titanio, por ejemplo, bis (etil-acetoacetato) diisopropóxido de titanio, o un titanato de alcanolamina, por ejemplo, diisopropóxido de bis (trietanolamina) de titanio, o un compuesto de alcoxitanio que no es un quelato tal como titanato de tetra (isopropilo) o titanato de tetrabutilo. Dichos compuestos de titanio que contienen grupos alcoxi unidos al titanio pueden no actuar como catalizadores solos, ya que el grupo alcóxido de titanio es hidrolizable y el catalizador puede unirse a la composición curada mediante enlaces Si-O-Ti. La presencia de tales restos de titanio en la composición curada puede ser ventajosa para proporcionar una estabilidad térmica incluso mayor. El compuesto de titanio puede usarse, por ejemplo, de 0,1 a 5% en peso del aglutinante. Los compuestos de alcóxido correspondientes de zirconio o aluminio también son útiles como catalizadores.

25 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 de tetrahidrato, pero se pueden usar otras formas hidratadas. El nivel de catalizador de nitrato de calcio requerido generalmente no es más de 3% en peso del aglutinante, por ejemplo de 0,05 a 3% en peso. Los revestimientos curados con catalizador de nitrato de calcio son especialmente resistentes al amarilleo al exponerse a la luz solar.

30 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. Tal catalizador de organoestaño puede usarse, por ejemplo, a razón de 0,05 a 3% en peso, basado en el peso de la resina epoxi modificada con silicato.

35 Otros compuestos eficaces como catalizadores en las composiciones de revestimiento de la invención son sales orgánicas, tales como carboxilatos, de bismuto, por ejemplo tris(neodecanoato) de bismuto. Sales orgánicas y/o quelatos de otros metales 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, dodecibenceno sulfonato de calcio o acetato de aluminio, también pueden ser eficaces como catalizadores.

40 La composición de revestimiento de la invención puede contener uno o más ingredientes adicionales. Puede contener disolventes, siempre que el contenido de sólidos sea al menos del 70% en volumen. 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 relleno tal como baritina, talco o carbonato de calcio. La composición también puede contener uno o más agentes espesantes tales como sílice de partículas finas, arcilla de bentonita, aceite de ricino hidrogenado, o cera de poliamida, uno o más plastificantes, dispersantes de pigmentos, estabilizantes, agentes desmoldantes, modificadores de superficie, retardadores de fuego, agentes antibacterianos, fungicidas, agentes de nivelación, y agentes antiespumantes, etc.

50 La composición de revestimiento de la invención generalmente se cura a temperatura ambiente o incluso inferior, por ejemplo, de -5 a 30°C, y por lo tanto es adecuada para la aplicación a estructuras grandes donde el curado con calor no es práctico. La composición de revestimiento de la invención alternativamente se puede curar a temperaturas elevadas, por ejemplo, de 30 o 50°C hasta 100 o 130°C, si así se desea. La hidrólisis de los grupos alcoxi unidos a silicio depende de la presencia de humedad: en casi todos los climas, la humedad atmosférica es suficiente, pero puede ser necesario agregar una cantidad controlada de humedad al revestimiento cuando se cura a temperatura inferior a la ambiental o cuando se cura en lugares de muy baja humedad (desierto). El agua preferiblemente se envasa por separado de cualquier compuesto o polímero que contenga grupos alcoxi unidos a silicio.

55 La composición de revestimiento de la invención puede usarse como revestimientos de acabado y/o revestimientos de imprimación. Las composiciones de revestimiento que contienen una proporción relativamente alta de silicatos

tienen un alto brillo que se retiene notablemente bien en la intemperie y la exposición a los rayos UV. Son particularmente adecuados para revestir sustratos que están expuestos a la intemperie, por ejemplo, la luz del sol, por largos períodos antes de volver a recubrir. Los niveles más altos de brillo se pueden conseguir si la composición de revestimiento incluye un disolvente orgánico (diluyente) tal como xileno, aunque el uso de disolvente generalmente no es necesario en las composiciones de revestimiento de la invención. La composición de revestimiento puede contener un alcohol, por ejemplo, etanol o butanol, preferentemente envasados en el paquete 1, para extender la vida útil y controlar la velocidad inicial de curado. Un revestimiento de acabado de acuerdo con la invención puede aplicarse sobre diversos revestimientos de imprimación, por ejemplo, imprimaciones de silicato de zinc inorgánico o de silicato ricos en zinc orgánicos e imprimaciones orgánicas, por ejemplo, de resina epoxi, que contienen zinc metálico, pigmentos inhibidores de la corrosión, virutas de metal, o pigmentos de barrera. La composición de revestimiento de la invención tiene una adhesión particularmente buena a los revestimientos de silicato de zinc inorgánico sin necesidad de una capa de unión intermedia o revestimiento de sellado. Una composición de revestimiento de acabado de la invención también se puede aplicar directamente sobre revestimientos de "pulverización metálica" de aluminio o zinc, en cuyo caso actúa como sellador y como revestimiento superior, o sobre superficies de acero galvanizado, acero inoxidable, aluminio, o plástico tal como poliéster reforzado con fibra de vidrio o una capa de gel de poliéster. La composición de revestimiento puede usarse, por ejemplo, como un revestimiento de acabado en edificios, estructuras de acero, automóviles, aviones y otros vehículos, y maquinaria industrial general y accesorios. El revestimiento de acabado puede pigmentarse o puede ser una capa transparente (no pigmentada), particularmente en automóviles o yates. La composición de revestimiento puede aplicarse directamente al acero al carbono preparado como imprimación / acabado.

La composición de revestimiento de la invención puede usarse alternativamente como un revestimiento de imprimación protector, particularmente en superficies de acero, por ejemplo puentes, tuberías, plantas industriales o edificios, instalaciones de petróleo y gas, o barcos. Para este uso, generalmente está pigmentado con pigmentos anticorrosivos. Por ejemplo, puede estar pigmentado con polvo de zinc; las composiciones de revestimiento de acuerdo con la invención tienen un rendimiento anticorrosivo similar a los revestimientos de silicato de zinc conocidos, pero son menos propensas a la formación de grietas en el barro y pueden recubrirse fácilmente, por ejemplo, con un revestimiento de acabado de acuerdo con la presente invención. Las composiciones de revestimiento de imprimación de acuerdo con la invención se pueden usar como revestimientos de mantenimiento y reparación en superficies menos que perfectas tales como acero granallado envejecido o con aspecto similar al "jengibre" (acero que ha sido erosionado y ha empezado a oxidarse en pequeños puntos), acero erosionado tratado a mano, y revestimientos envejecidos.

Además de tener una excelente resistencia a la intemperie UV, los revestimientos producidos a partir de la composición de la invención tienen buena flexibilidad y adhesión a la mayoría de las superficies y tienen una alta resistencia al calor, hasta 150°C y usualmente hasta 200°C.

Además, debe observarse que en lugar de los tetraalcoxortosilicatos, pueden usarse otras especies reactivas a la humedad tales como titanatos para modificar las resinas epoxídicas.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

En este ejemplo, se preparó una resina epoxi modificada con silicato haciendo reaccionar una mezcla de resinas epoxi de tipo Bisfenol A aromáticas que contienen grupos hidroxilo con un tetraalcoxortosilicato parcialmente condensado, en presencia de un catalizador.

Un tetraalcoxortosilicato parcialmente condensado (TES40) (119,88 g), titanato de tetra-n-butilo (0,60 g) y dos resinas epoxídicas de Bisfenol A aromáticas que contienen grupos hidroxilo - DER 331 (376,74 g, de una resina líquida libre de disolvente) y Epikote 836-X-80 (102,78 g, de una resina semisólida que contiene 20% en peso de xileno) se cargaron en un matraz de reacción de 700 ml provisto de un agitador, un condensador, un termopar y una purga de N<sub>2</sub>. El matraz de reacción se purgó con nitrógeno durante 15 minutos y los reactivos se calentaron posteriormente a 100°C. La temperatura de reacción se mantuvo a 100°C durante 3 horas antes de que el producto de reacción se enfriara a 40°C y se descargara.

Se observó que los reactivos eran inicialmente incompatibles entre sí. Sin embargo, después de 30 minutos a 100 °C, el recipiente contenía un líquido claro, homogéneo y móvil. Se midió que la viscosidad del líquido resultante era de 12 poises a 25 °C usando un viscosímetro de cono y placa Sheen, de acuerdo con la norma ASTM D 4287-00. El contenido de sólidos, es decir, el contenido no volátil del líquido, varió entre 90 y 92% en peso. La cantidad de xileno en el líquido fue de aproximadamente 3,5% en peso; la cantidad de etanol (formado durante la reacción) fue de aproximadamente 1,8% en peso. El material no volátil restante era el componente volátil sin reaccionar del silicato.

Las viscosidades de las resinas epoxi de partida fueron (de acuerdo con sus especificaciones) 110-140 poises para DER 331 y 31-47 poises para Epikote 836-X-80. Esto demuestra que las resinas epoxi modificadas con silicato tienen viscosidades significativamente más bajas que las resinas epoxídicas no modificadas.

**Ejemplos 2-9**

5 Se prepararon resinas epoxi modificadas con silicato de acuerdo con el Ejemplo 1. Se usaron cuatro resinas epoxídicas diferentes que contenían grupos hidroxilo: dos aromáticas tipo Bisfenol A (DER 331 y DER 660-X-80) y dos alifáticas (hexandiol diglicidil éter (HDDGE) y bisfenol A diglicidil éter hidrogenado (Eponex 1510)). Las composiciones se especifican adicionalmente en la Tabla 1. Esta Tabla también muestra la viscosidad de las composiciones de resina resultantes.

tabla 1

| Ejemplo | % en peso de TES40 | % en peso de DER660-X-80 | % en peso de DER331 | % en peso de HDDGE | % en peso de Eponex 1510 | Viscosidad (Poise) | Contenido de sólidos (% en peso) |
|---------|--------------------|--------------------------|---------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|----------------------------------|
| 2       | 30,0               | 15,0                     | 55,0                |                    |                          | 7,1                | -                                |
| 3       | 20,0               | 17,2                     | 62,8                |                    |                          | 12,0               | 90,48                            |
| 4       | 30,0               |                          | 40,0                | 30,0               |                          | 0,57               | 86,81                            |
| 5       | 25,0               |                          | 50,0                | 25,0               |                          | 1,4                | 90,50                            |
| 6       | 40,0               | 60,0                     |                     |                    |                          | 6,0                | 77,88                            |
| 7       | 30,0               |                          | 50,0                | 20,0               |                          | 1,2                | 89,10                            |
| 8       | 20,0               |                          |                     |                    | 80,0                     | 3,4                | 94,68                            |
| 9       | 20,0               |                          |                     | 20,0               | 60,0                     | 1,2                | 91,38                            |

10 Es claro a partir de estos ejemplos que es posible producir silicatos epoxídicos que tienen viscosidades excesivamente bajas, sin disolventes añadidos. Los mejores resultados se obtienen cuando se usan resinas epoxi alifáticas o mezclas de resinas epoxi alifáticas y aromáticas.

**Ejemplos 10-19**

15 Las resinas epoxi modificadas con silicato de los Ejemplos 3-9 y algunas adicionales (preparadas a partir de las resinas epoxi representadas en la Tabla 2 según el método del Ejemplo 1) se mezclaron con un agente de curado de amina cicloalifática. En todos los ejemplos, se usó el mismo agente de curado, que se formuló de manera que la relación de grupos epoxi a hidrógenos activos fue de 1: 1. Se añadió un catalizador de amina terciaria, DBU (1,8-diaza-biciclo [5.4.0] undec-7-eno) a una relación en moles constante. Las composiciones de revestimiento resultantes se aplicaron sobre una superficie. Se curaron rápidamente a baja temperatura. El VOC de todas estas composiciones de revestimiento estaba por debajo de 250 g/l y el contenido de sólidos por encima del 70% en volumen.

20 Las viscosidades de la mezcla y el tiempo de curado a 10°C se tabulan en la Tabla 2. La viscosidad de la mezcla a 25°C se presenta en poise. El tiempo de curado se define como el tiempo para alcanzar la etapa III como se describe en ASTM D 5895-03; esto es equivalente al "Tiempo de secado hasta endurecer".

Tabla 2

| Ejemplo | Resina epoxi     | resina epoxi (g) | agente de curado (g) | catalizador (g) | Contenido de sólidos (vol%) | viscosidad de la mezcla (poise) | tiempo de curación (horas) |
|---------|------------------|------------------|----------------------|-----------------|-----------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| 10      | DER 331          | 18,7             | 8,30                 | 0,50            |                             | 106,2                           | 6                          |
| 11      | Epikote 836-X-80 | 31,2             | 8,30                 | 0,50            | 82,8                        | 134,2                           | 13                         |

| Ejemplo | Resina epoxi | resina epoxi (g) | agente de curado (g) | catalizador (g) | Contenido de sólidos (vol%) | viscosidad de la mezcla (poise) | tiempo de curación (horas) |
|---------|--------------|------------------|----------------------|-----------------|-----------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| 12      | Eponex 1510  | 22,4             | 8,30                 | 0,50            |                             | 32,0                            | 12                         |
| 13      | HDDGE        | 14,9             | 8,30                 | 0,50            |                             | 1,9                             | 18                         |
| 14      | Ejemplo 3    | 26,79            | 8,30                 | 0,50            | 97,1                        | 29,3                            | 2                          |
| 15      | Ejemplo 5    | 23,11            | 8,30                 | 0,50            |                             | 4,6                             | 1                          |
| 16      | Ejemplo 6    | 66,23            | 8,30                 | 0,50            | 88,35                       | 12,3                            | 1                          |
| 17      | Ejemplo 7    | 25,06            | 8,30                 | 0,50            |                             | 4,2                             | 1                          |
| 18      | Ejemplo 8    | 28,00            | 8,30                 | 0,50            |                             | 8,0                             | 1                          |
| 19      | Ejemplo 9    | 24,87            | 8,30                 | 0,50            |                             | 3,9                             | 3,5                        |

#### Ejemplo 20

5 La vida útil de la composición de revestimiento del Ejemplo 14 se determinó de acuerdo con ISO 9514: 1992, midiendo el aumento de la viscosidad de la composición en función del tiempo. La vida útil se excede una vez que la viscosidad de la mezcla es mayor que la que permitirá la aplicación por pulverización. La viscosidad se midió a 25 °C de acuerdo con el estándar ASTM D 4287-00, usando un viscosímetro de cono y placa Sheen.

La vida útil de esta composición de revestimiento fue 1,5-2 horas.

#### Ejemplo 21

10 Se preparó una resina epoxídica modificada con silicato de un solo paquete mediante la prereacción en primer lugar de una resina epoxídica aromática tipo Bisfenol A que contenía grupos hidroxilo - DER 331, (374,0 g) - con una cantidad estequiométrica de dibutilamina (258,0 g) mediante (i) la adición de la resina epoxi a un matraz de reacción de 700 ml provisto de un agitador, condensador, termopar, y purga de N<sub>2</sub>, (ii) elevar la temperatura a 100°C, (iii) agregar dibutilamina durante un período de tres horas, y (iv) enfriar el producto de reacción a 40°C.

15 El aducto de DER331-dibutilamina resultante (210,7 g), un tetraetoxitrosilicato parcialmente condensado - TES40 (217,0 g) - y un catalizador de titanato de tetra-n-butilo (0,40 g) se cargaron en un matraz de reacción de 700 ml provisto de un agitador, condensador, termopar, y purga de N<sub>2</sub>. La mezcla se calentó a 100°C, se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas, y luego se enfrió a 40°C, después de lo cual se descargó el producto de reacción.

20 Los reactivos fueron inicialmente incompatibles entre sí. Sin embargo, después de 30 minutos a 100°C, el recipiente contenía un líquido transparente. El material resultante era un líquido transparente, homogéneo y móvil con una viscosidad de 6,6 poises a 25°C.

Una muestra del material resultante, sin más agente de curado o catalizador, se moldeó sobre un panel de vidrio y su tiempo de curado (Etapa III) se midió de acuerdo con ASTM D 5895-03, que es equivalente al "Tiempo de secado hasta endurecer". Se obtuvo un tiempo de secado de 2 horas y 45 minutos a 10°C.

**REIVINDICACIONES**

- 5      **1.** Una composición de revestimiento de 2 paquetes que comprende el producto de reacción de (a) un tetraalcoxortosilicato o un oligómero parcialmente condensado del mismo y (b) una resina epoxi que contiene grupos hidroxilo en donde la resina epoxi que contiene grupos hidroxilo es una resina epoxi alifática o una mezcla de una o más resinas epoxi alifáticas que contienen grupos hidroxilo y una o más resinas epoxídicas aromáticas que contienen grupos hidroxilo; y un agente de curado epoxi-reactivo, teniendo dicha composición de revestimiento un contenido de sólidos de al menos 70% en volumen y/o un contenido de componentes orgánicos volátiles (VOC) que no exceda de 250 g/l.
- 10     **2.** Composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la resina epoxi que contiene grupos hidroxilo es una mezcla de una o más resinas epoxídicas alifáticas que contienen grupos hidroxilo y una o más resinas epoxídicas aromáticas que contienen grupos hidroxilo.
- 15     **3.** Una composición de revestimiento de 1 paquete curable por humedad que comprende el producto de reacción de (a) un tetraalcoxortosilicato o un oligómero parcialmente condensado del mismo y (b) un producto de reacción de una amina secundaria y resina epoxi que contiene grupos hidroxilo, teniendo dicha composición de revestimiento un contenido de sólidos de al menos 70% en volumen y/o un contenido de componentes orgánicos volátiles (COV) que no exceda de 250 g/l.
- 20     **4.** Procedimiento para revestir un sustrato que comprende las etapas de (i) aplicar sobre el sustrato una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, y (ii) curar el revestimiento aplicado a una temperatura en el intervalo de -5 a 30°C.
- 5.** Sustrato revestido que se puede obtener mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4.