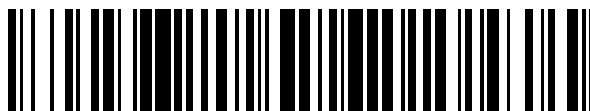


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 269**

51 Int. Cl.:

C09D 4/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2008 PCT/EP2008/058048**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2009 WO09013090**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2008 E 08761350 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2171005**

54 Título: **Formulación de revestimiento con adherencia sobre metal mejorada**

30 Prioridad:

20.07.2007 DE 102007034456

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

10.12.2018

73 Titular/es:

**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
Kirschenallee
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**SCHMITT, GÜNTER;
NEUGEBAUER, PETER;
SCHOLL, SYBILLE;
HEEB, HEIKE;
REINHARD, PETER y
KÜHL, GILBERT**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 693 269 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

Formulación de revestimiento con adherencia sobre metal mejorada

5 La invención se refiere a una formulación de revestimiento mejorada con adherencia sobre metal mejorada. Las pinturas y barnices para edificios impiden el deterioro rápido y mantienen la funcionalidad de construcciones. Para cada material de construcción, cada fondo, cada tipo de carga posterior, los fabricantes de pinturas de construcción ofrecen sustancias de revestimiento adaptadas, casi siempre reunidas en sistemas.

10 El documento JP 02 151669 A describe una emulsión de resina que, mediante polimerización en emulsión de un 0,1-30 % de ácidos carboxílicos con insaturación etilénica y un 99,9-70 % con los monómeros copolimerizables con insaturación etilénica, y un compuesto de quelato hidrosoluble, está constituida por un ion metálico y un compuesto volátil quelatizante, y una resina que dispone de una alta capacidad de absorción de agua. La mezcla se emplea como revestimiento.

15 El documento WO A 2005/087875 describe una mezcla de resinas que contiene un componente monomérico con insaturación etilénica (por ejemplo (met)acrilato de metilo, S. 4, P.11), un componente polimérico (por ejemplo polímeros de resina de (met)acrilato, "thermoplastic acrylic polymers", S 2-3) y ácido carboxílico polifuncionalizado incorporable por polimerización o (met)acrilato de ácido (por ejemplo ácido itacónico, ácido maleico o β -CEA, S.3-4, P. 9). Este documento describe solo fotoiniciadores y la mezcla se emplea como revestimiento de superficies de madera.

20 El documento WO 2005/000975 A describe una formulación de revestimiento constituida por monómeros de (met)acrilato con insaturación etilénica, por un componente polimérico diferente e iniciadores de peróxido. La mezcla se emplea como revestimiento de acero. En el caso de acero se trata de un material de construcción que posee valor elevado y es empleable casi universalmente. Además, éste posibilita por primera vez determinadas construcciones estructurales. Puentes, postes e instalaciones químicas, muy interesantes, se construyen a partir de acero no aleado a poco aleado. El acero de esta clase presenta una propiedad problemática: se corroe en presencia simultánea de oxígeno ambiental y humedad. En este caso, el metal ferroso rico en energía, obtenido mediante el proceso de fundición, se transforma de nuevo en su forma oxidica natural y pobre en energía, el óxido. El componente de acero pierde paulatinamente sustancia. Por consiguiente, se ponen en peligro estabilidad y capacidad de carga.

30 Los sistemas anticorrosivos están constituidos por varios revestimientos parciales adaptados entre sí, que forman conjuntamente una barrera contra oxígeno y humedad. Sobre el revestimiento básico, cuyos agentes aglutinantes están constituidos particularmente por resinas alquídicas o epoxídicas, sigue el revestimiento intermedio para la mejora de la función barrera. El revestimiento protector proporciona por una parte una estabilidad a la intemperie, por otra parte calidad óptica, es decir, coloración y brillo. Las resinas alquídicas y los agentes aglutinantes de poliuretano de valor elevado a base de resinas acrílicas y endurecedores de poliisocianato alifático representan actualmente los agentes aglutinantes más importantes.

35 Representa un problema en el revestimiento de materiales de construcción la adherencia de los sistemas anticorrosivos sobre los diferentes materiales. Solo mediante una combinación de materiales en toda la superficie de material de construcción y revestimiento se puede efectuar la inhibición de la corrosión. Además, los sistemas protectores se agrietan debido a influencias medioambientales, y se caen debido a la más mínima carga mecánica. De este modo, en la mayor parte de los casos se producen pequeños defectos en el revestimiento, en los que comienza muy rápidamente la degradación por corrosión del material situado por debajo. Por lo tanto, en el caso de objetos cuya estabilidad, o bien capacidad de carga, son de importancia decisiva, se debe establecer un proceso de control que requiere personal y costes elevados. Con pasos de control regulares, a modo de ejemplo se deben comprobar daños por corrosión eventuales en construcciones de puentes.

45 El revestimiento se aplica frecuentemente in situ durante la fase de construcción. No obstante, son preferentes aplicaciones en taller, ya que éstas se pueden efectuar bajo condiciones controladas. No obstante, en el caso de un secado lento se produce un tiempo de ciclo impracticable, ya que los componentes no pueden mover hasta el secado completo.

Existía la tarea de poner a disposición una formulación de revestimiento mejorada según las reivindicaciones 1 a 7, que presentara buenas propiedades de adherencia, en especial sobre superficies metálicas.

50 Además existía la tarea de poner a disposición un procedimiento para su producción según las reivindicaciones 8 a 10, y el empleo para el revestimiento de superficies metálicas según la reivindicación 11.

La tarea se solucionó mediante formulaciones de revestimiento para metales que contienen un sistema de resina con al menos un componente monomérico con insaturación etilénica, caracterizado por que están contenidos al menos un componente polimérico con un (met)acrilato de ácido, o ácidos carboxílicos polifuncionalizados incorporables por polimerización, seleccionados a partir del grupo de ácidos dicarboxílicos, así como iniciadores AZO o peróxidos inorgánicos, estando constituido el componente monomérico por el grupo de (met)acrilatos de metilo, (met)acrilatos de etilo, (met)acrilatos de n-butilo, (met)acrilatos de isobutilo, (met)acrilatos de t-butilo, (met)acrilatos de 2-hidroxietilo, (met)acrilatos de 2-hidroxipropilo y/o (met)acrilatos de 2-etilhexilo, y el componente polimérico por un (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y/o (met)acrilato de 2-etilhexilo.

Sorprendentemente se descubrió que la nueva formulación de revestimiento presenta excelentes propiedades de adherencia en superficies metálicas, en especial en acero.

Los revestimientos según la invención se pueden emplear tanto in situ, como también en taller.

Se descubrió que las formulaciones de revestimiento se secan muy rápidamente. Se alcanzan tiempos de secado de aproximadamente 1 hora. Mediante la adición ulterior de endurecedores se puede reducir adicionalmente el tiempo de secado/endurecimiento. Por consiguiente, la aplicación en taller preferente se puede efectuar en tiempos de ciclo aceptables.

Además se descubrió que las formulaciones de revestimiento, de secado/endurecimiento rápido y convenientemente adherentes, son extraordinariamente apropiadas también para películas de revestimiento gruesas, a modo de ejemplo 1-5 mm.

Como reticulantes se emplean en especial metacrilatos polifuncionales, como metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, diacetacrilato de 1,12-dodecanodiol, dimetacrilato de glicerol, trimetacrilato de trimetilolpropano.

Los sistemas de resina para el revestimiento de superficies metálicas son conocidos.

La resina de revestimiento contiene preferentemente al menos un polímero termoplástico combinado con monómeros u oligómeros de bajo peso molecular con dobles enlaces con insaturación etilénica, a modo de ejemplo como grupos éster de carboxilato con insaturación alfa-beta etilénica, como por ejemplo grupos metacrilato o acrilato.

En este caso, la notación (met)acrilato significa tanto metacrilato, como por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, etc, como también acrilato, como por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, etc., así como mezclas de ambos.

Un polímero termoplástico es preferentemente una resina de (met)acrilato como homopolímero, copolímero y/o terpolímero. Un componente polimérico puede ser un polímero de (met)acrilato de modo especialmente preferente. Éste se puede sintetizar a través de la polimerización de uno o varios monómeros de metacrilato o acrilato, preferentemente a partir del grupo de (met)acrilatos de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y/o (met)acrilato de 2-etilhexilo. Pueden ser correactivos estireno y viniltoluenos. Un polímero termoplástico especialmente preferente es un copolímero de metacrilato de butilo y metacrilato de metilo. Un polímero termoplástico especialmente preferente es un copolímero de metacrilato de butilo y metacrilato de metilo.

Un componente monomérico con insaturación etilénica se selecciona a partir del grupo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y/o (met)acrilato de 2-etilhexilo.

Otra clase de resinas poliméricas termoplásticas incluye homopolímeros, copolímeros o terpolímeros de monómeros vinílicos, como por ejemplo estireno, viniltolueno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno y/o éster vinílico. Pueden ser correactivos los dienos, como por ejemplo butadieno.

Las resinas termoplásticas forman un 10-60 % en peso de componentes de resina de la mezcla de revestimientos.

El componente polimérico contiene (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo y/o (met)acrilato de 2-etilhexilo.

5 Un componente polimérico puede ser también un producto de reacción de uno o varios dienos con al menos un estireno, viniltolueno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno y/o éster vinílico.

Al menos uno de los componentes monoméricos líquidos contiene funcionalidades de metacrilato, de modo especialmente preferente metacrilatos. En caso dado, también puede estar contenida una funcionalidad de acrilato, preferentemente acrilato.

10 Además, un componente monomérico es monofuncional para que el producto de reacción con un peróxido orgánico sea termoplástico, se funda y fluya hasta la temperatura de reacción de los aditivos.

Un componente monomérico con insaturación etilénica se selecciona a partir del grupo de (met)acrilatos de metilo, (met)acrilatos de etilo, (met)acrilatos de n-butilo, (met)acrilatos de isobutilo, (met)acrilatos de terc-butilo, (met)acrilatos de 2-hidroxietilo, (met)acrilatos de 2-hidroxipropilo y/o (met)acrilatos de 2-etilhexilo, y sus mezclas. Son especialmente preferentes metacrilato de metilo y acrilato de 2-etilhexilo.

15 El componente monomérico líquido forma un 30-60 % en peso del componente de resina de la mezcla de revestimiento.

El componente de resina forma un 10-60 % en peso, de modo especialmente preferente un 25-50 % en peso de la mezcla de revestimiento.

20 Se emplean iniciadores para endurecer la formulación de revestimiento líquida. Se emplean iniciadores AZO o peróxidos orgánicos. Como iniciadores se emplean preferentemente peróxidos de dialquilo, cetoperóxidos, peroxiésteres, peróxidos de diacilo, hidroperóxidos y/o peroxicetales. El iniciador se emplea en cantidades de un 0,5 a un 5 %, de modo especialmente preferente un 1-4 % respecto a la composición de resina total.

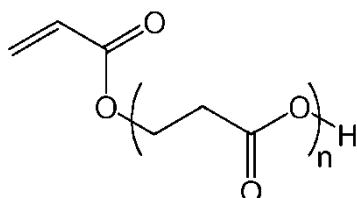
En el caso de empleo de peróxido de dibenceno como iniciador se añade preferentemente una amina terciaria para acelerar el endurecimiento. Son aminas terciarias N,N-dimetilanilinas y N,N-dialquil-p-toluidinas.

25 La proporción de aminas terciarias en la mezcla de resinas total se sitúa en un 0,1-4%, preferentemente en un 0,25-3%.

Son iniciadores azoicos preferentes dihidrocloruro de 2,2-azobis(amidinopropano), 2,2-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2-azobis(2-metilpropanonitrilo), 2,2-azobis(2,4-dimetilpentanonitrilo), y sus mezclas.

30 Mediante la adición de (met)acrilatos de ácido o ácidos carboxílicos polifuncionalizados incorporables por polimerización se obtiene una mejora esencial de las propiedades de adherencia del revestimiento sobre superficies metálicas. Los (met)acrilatos de ácido se seleccionan preferentemente a partir del grupo de ácidos dicarboxílicos, de modo especialmente preferente se emplea β -CEA. Los ácidos carboxílicos polifuncionalizados incorporables por polimerización se seleccionan de modo especialmente preferente a partir del grupo de ácidos itacónicos, ácidos fumáricos, ácidos maleicos.

35 Beta-CEA es el producto de Michael de ácido acrílico y es siempre una mezcla de:



Acrilato de beta-carboxietilo

con $n = 1-20$

Los (met)acrilatos de ácido, o bien los ácidos carboxílicos polifuncionalizados incorporables por polimerización, son preferentemente parte integrante del componente polimérico de la resina.

Estos (met)acrilatos de ácido ocasionan adicionalmente una buena acción dispersante sobre los componentes de color empleados.

5 La tarea se solucionó también un procedimiento para la producción de formulaciones de revestimiento. El procedimiento según la invención está caracterizado por que al menos un componente monomérico con insaturación etilénica y al menos un componente polimérico se polimerizan con un (met)acrilato de ácido del grupo de ácidos dicarboxílicos o ácidos carboxílicos polifuncionalizados incorporables por polimerización, y los habituales adyuvantes y aditivos, por medio de polimerización radicalaria libre.

10 Se pueden añadir aditivos tixotrópicos para la mejora de la reología, con el fin de posibilitar revestimientos gruesos en una capa de aplicación. Estos se añaden en cantidades de un 0-2%, preferentemente 0,05-1%, referido a la cantidad total de revestimiento.

Del mismo modo se pueden añadir aditivos humectantes o dispersantes.

15 Antes de la aplicación del revestimiento sobre la superficie metálica se añade el peróxido orgánico. De este modo se inicia la reacción radicalaria, en la que el revestimiento líquido se endurece. El tiempo de endurecimiento asciende habitualmente a 30 minutos. Esto puede variar mediante la cantidad de iniciador y acelerador.

La formulación de revestimiento se puede aplicar por medio de técnica de pulverización, pincel, rodillo, espátula o procedimiento de inmersión. Alternativamente, también se puede emplear un sistema de pulverización de varios componentes.

20 La superficie metálica se limpia habitualmente antes de la aplicación del revestimiento para eliminar residuos de elaboración, entre otros. También se aplican imprimadores parcialmente.

Del mismo modo se puede aplicar un barniz de acabado, a modo de ejemplo para superficies metálicas expuestas.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Formulaci3n de revestimiento para metales que contiene un sistema de resina, con al menos un componente monom3rico con insaturaci3n etil3nica, caracterizado por que est3n contenidos al menos un componente polim3rico con un (met)acrilato de 3cido, o 3cidos carbox3licos polifuncionalizados incorporables por polimerizaci3n, seleccionados a partir del grupo de 3cidos dicarbox3licos, as3 como iniciadores AZO o per3xidos inorg3nicos, estando constituido el componente monom3rico por el grupo de (met)acrilatos de metilo, (met)acrilatos de etilo, (met)acrilatos de n-butilo, (met)acrilatos de isobutilo, (met)acrilatos de t-butilo, (met)acrilatos de 2-hidroxi3tilo, (met)acrilatos de 2-hidroxi3propilo y/o (met)acrilatos de 2-etilhexilo, y el componente polim3rico por un (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-hidroxi3tilo, (met)acrilato de 2-hidroxi3propilo y/o (met)acrilato de 2-etilhexilo.
- 10 2.- Formulaci3n de revestimiento seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizada por que el (met)acrilato de 3cido se selecciona a partir del grupo de beta-CEA.
- 15 3.- Formulaci3n de revestimiento seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizada por que el 3cido carbox3lico polifuncionalizado incorporable por polimerizaci3n se selecciona a partir del grupo de 3cidos itac3nicos, 3cidos fum3ricos, 3cidos maleicos.
- 4.- Formulaci3n de revestimiento seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizada por que se selecciona un componente polim3rico a partir del grupo de resinas termopl3sticas.
- 5.- Formulaci3n de revestimiento seg3n la reivindicaci3n 3, caracterizada por que se selecciona un componente polim3rico a partir del grupo de homopol3meros, copol3meros y/o terpol3meros de una resina (met)acr3lica.
- 20 6.- Formulaci3n de revestimiento seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizada por que un componente polim3rico contiene un copol3mero de (met)acrilato.
- 7.- Formulaci3n de revestimiento seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizada por que un componente polim3rico puede ser un producto de reacci3n de uno o varios dienos con un estireno, viniltolueno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno y/o 3ster vin3lico.
- 25 8.- Formulaci3n de revestimiento seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizada por que se polimerizan al menos al menos un componente monom3rico con insaturaci3n etil3nica y al menos un componente polim3rico con un (met)acrilato de 3cido o 3cidos carbox3licos polifuncionalizados incorporables por polimerizaci3n del grupo de 3cidos dicarbox3licos y los habituales adyuvantes y aditivos por medio de polimerizaci3n radicalaria libre.
- 30 9.- Procedimiento para la producci3n de una formulaci3n de revestimiento seg3n la reivindicaci3n 8, caracterizado por que se emplean iniciadores, preferentemente per3xidos org3nicos, como adyuvantes y aditivos.
- 10.- Procedimiento para la producci3n de una formulaci3n de revestimiento seg3n la reivindicaci3n 9, caracterizado por que se emplean per3xidos de dialquilo, cetoper3xidos, peroxi3steres, per3xidos de diacilo, hidroper3xidos y/o peroxicetales como iniciadores.
- 35 11.- Empleo de la formulaci3n de revestimiento seg3n la reivindicaci3n 1 para el revestimiento de superficies met3licas.