

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 249**

51 Int. Cl.:

C08J 3/05 (2006.01)

C08J 3/07 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 183/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.07.2013 PCT/EP2013/002189**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2014 WO14019657**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2013 E 13742593 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 2900734**

54 Título: **Codispersiones acuosas de resinas epoxídicas y silano y usos de las mismas**

30 Prioridad:

31.07.2012 EP 12005547

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

22.06.2020

73 Titular/es:

**HEXION RESEARCH BELGIUM SA (100.0%)
Avenue Jean Monnet 1
1348 Ottignies-Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**HEINE, FRANÇOISE M L;
VAN POPPEL, KARIN;
RANS, MARC, J. y
WAUTERS, NATHALIE**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 768 249 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

Codispersiones acuosas de resinas epoxídicas y silano y usos de las mismas

Esta invención se refiere a un procedimiento para preparar una codispersión acuosa de resinas epoxídicas con un silano como parte A de una composición curable y en la que la parte B comprende un endurecedor.

5 Las resinas epoxídicas ya se usan durante mucho tiempo y se han probado diferentes vehículos (disolvente, polvo). Debido a la preocupación medioambiental, el desarrollo de sistemas acuosos se ha propuesto cada vez más a la industria para varios tipos de aplicaciones finales. Se sabe que añadir silano a la dispersión a base de agua conduce a un producto final inestable.

10 El documento US 6.221.934 describe emulsiones acuosas estables de resinas epoxídicas usando un tensioactivo con funcionalidad epoxi preparado haciendo reaccionar una amidoamina con los grupos epoxi. La resina epoxídica se cura adicionalmente con un oligómero de amina compatible con agua.

15 En el campo de recubrimiento protector, se han propuesto varias opciones, una de ellas es el uso de un metal tal como zinc (documento WO 2011/112452) en combinación con resinas epoxídicas a base de agua para proporcionar una formulación estable con buenas propiedades protectoras. Esta invención trata sobre una emulsión de epoxisilano estable que comprende un epoxisilano ligeramente soluble o insoluble en agua, un emulsionante, agua y un polímero dispersable en agua que contiene un grupo funcional con un hidrógeno activo.

El documento EP 0945498 trata sobre un material de organosilano que incluye un agente de acoplamiento de silano y un agente hidrolizante (que es ácido acético) para el organosilano y como parte (b) una resina epoxídica que incluye un agente de curado de amina, como parte (c) fluido acuoso y como parte (d) material aditivo.

20 La protección de la superficie metálica se mejora también mediante el uso de derivados de silano y especialmente silanos con funcionalidad epoxi. Estos derivados se conocen bien por mejorar la adhesión del recubrimiento al metal. Actualmente, la tendencia es proporcionar sistemas a base de agua para la industria de recubrimientos, sin embargo, los derivados de silano formulados en un sistema epoxídico dispersado en agua muestran a menudo una mala estabilidad en almacenamiento.

25 La invención describe formulaciones epoxídicas de imprimación a base de agua estables que contienen silano. Se describe el modo para estabilizar los silanos en presencia de agua, así como el modo para formular los imprimadores epoxídicos a base de agua.

30 A menudo se usan promotores de adhesión de silanos en imprimadores epoxídicos, especialmente cuando se requiere la adhesión a acero liso. Sin embargo, las pastas de pigmentos a base de agua que contienen silano habitualmente muestran estabilidad en almacenamiento reducida de unas pocas semanas o unos pocos meses. Después unos pocos días o un máximo de 3 meses de almacenamiento de la pasta, la adhesión habitualmente se reduce o desaparece por completo.

Las emulsiones de algunos silanos se describen en la bibliografía, pero no en presencia de resina epoxídica u otros pigmentos o aditivos de recubrimiento (documento EP 1896522).

35 La presente invención trata sobre imprimadores epoxídicos a base de agua estables que contienen promotor de adhesión de silanos con al menos 3 meses de estabilidad en almacenamiento e incluso por encima de 6 meses de estabilidad en almacenamiento. Se ha encontrado que después de este almacenamiento, la adhesión a acero liso se mantiene al valor inicial. Las condiciones del procedimiento que van a usarse con el fin de lograr esta estabilidad son parte de esta invención.

40 Los objetos de esta invención son los siguientes:

(1) un procedimiento para elaborar una codispersión acuosa de resinas epoxídicas y al menos un silano u oligómero de silano,

(2) una composición que comprende emulsión o dispersión de resina epoxídica y la emulsión de silano o emulsión de oligómero de silano,

45 (3) la composición epoxídica anterior formulada en presencia de un agente de curado, como composición de pintura.

La composición de la invención también puede contener disolventes, pigmentos, cargas y aditivos conocidos por el experto en la técnica.

50 Los oligómeros de silano útiles para esta invención se basan en: oligómero de epoxisilano sintetizado usando hidrólisis y condensación controladas de un monómero de epoxisilano con introducción continua de agua y una resina de intercambio catiónico fuerte como catalizador. El monómero de epoxisilano puede ser o bien un epoxisilano de glicidoxilo o cicloalifático que tiene 2 ó 3 grupos funcionales alcoxilo o bien los monómeros de epoxisilano pueden estar basados en epoxisilanos de glicidoxilo o epoxisilanos cicloalifáticos en combinación con

otros silanos monoméricos que pueden proporcionar características organofuncionales específicas como vinilo, metacrilato, alquilo, poli(óxido de alquilenos) y otras con la condición de que no interactúen con las funcionalidades epoxi. Un ejemplo comercial es CoatOSil MP200 disponible de Momentive Performance Materials Inc.

5 Las resinas epoxídicas útiles para la invención se basan en: resina epoxídica de tipo bisfenol obtenida mediante condensación entre bisfenol A [2,2-bis(4-hidroxifenil)propano] o bisfenol F y epoclorohidrina o similares. Las resinas epoxídicas de tipo bisfenol disponibles comercialmente son líquidas o sólidas y tienen un peso molecular de aproximadamente 350 a aproximadamente 3750 y un equivalente epoxídico de aproximadamente 180 a aproximadamente 3500. Los ejemplos preferidos de las resinas epoxídicas acuosas son resinas epoxídicas a base de bisfenol A y/o bisfenol F que tienen un peso molecular desde 350 hasta 3750, dispersadas de manera no iónica en agua con o sin codisolventes de éter de glicol. Los ejemplos comerciales de las resinas epoxídicas acuosas incluyen, por ejemplo, resinas de bisfenol A, como resina EPI-REZ 3510-W-60 (emulsión), resina EPI-REZ 3520-WY-55, resina EPI-REZ 3521-WY-53, resina EPI-REZ 3523-WH-53, resina EPI-REZ 6520-WH-53, resina EPI-REZ 3540-WY-55, resina EPI-REZ 3546-WH-53, resina EPI-REZ 5522-WY-55, resina EPI-REZ 6530-WH-53 (dispersiones), todas ellas disponibles de Momentive Specialty Chemical Inc.

15 Los agentes de curado de la invención son compatibles con dispersiones acuosas sin añadir sales de ácido. Los ejemplos comerciales de los agentes de curado acuosos son agente de curado EPIKURE 6870-W-53 o agente de curado EPIKURE 8545-W-52 y similares disponibles de Momentive Specialty Chemical Inc.

20 Estos sistemas curables contienen una o más resinas epoxídicas y uno o más agentes de curado. Estos sistemas de resina epoxídica curables acuosos pueden catalizarse adicionalmente con un acelerador de amina terciaria disponible comercialmente, tal como 2,4,6-tris(dimetilaminometilfenol) o fenoles para curar a temperaturas más bajas. Los ejemplos de tales materiales son agente de curado EPIKURE 3253 de Momentive Specialty Chemical Inc o DMP-30 de Rohm y Haas.

25 Como agente tensioactivo, pueden mencionarse, por ejemplo, derivados de polietileno y/o polipropilenglicol, tales como Pluronic o Synperonic, tensioactivos basados en ácidos grasos naturales (como ácido esteárico) y sorbitol tal como Span 60, éster de sorbitano etoxilado basado en ácido palmítico tal como Tween 40 o copolímero de etileno alcoxilado tal como Brij S721 (polioxietileno (21) estearil éter) o S2 (polioxietileno (2) estearil éter) disponibles de CRODA o derivados de polietileno y/o polipropilenglicol, tales como Pluronic o Synperonic y derivados que contienen epóxidos.

30 Estos sistemas de resina epoxídica acuosos pueden servir como componentes de pinturas y recubrimientos para su aplicación a sustratos tales como, por ejemplo, metal, madera, sustratos de vidrio y estructuras cementosas. Para preparar tales pinturas y recubrimientos, estas resinas o aminas se mezclan con pigmentos primarios, extensores y anticorrosivos, y opcionalmente, aditivos tales como tensioactivos, agentes antiespumantes, modificadores reológicos y reactivos conservantes y antideslizantes.

35 La selección y la cantidad de estos pigmentos y aditivos depende de la aplicación prevista de la pintura y se reconoce generalmente por los expertos en la técnica.

Las condiciones del procedimiento para aplicar con el fin de lograr una formulación de resina epoxídica acuosa estable en almacenamiento que contiene un silano son las siguientes :

40 el silano se emulsiona en presencia de emulsionante tal como el dado anteriormente y a una temperatura entre 20 y 65°C, esta emulsión de silano se mezcla adicionalmente a temperatura ambiente con una dispersión epoxídica a base de agua.

En otra realización, los pigmentos y aditivos se añaden a la mezcla de la emulsión o dispersión de resina epoxídica y el silano.

Ejemplos

Dispersión de epoxisilano a base de agua

45 Ejemplo de mezcla en frío: preparación de emulsión MP200

En el caso de mezcla en frío, la emulsión de silano puede producirse mediante diversos métodos y con una amplia gama de tensioactivos.

Fórmula: oligómero de silano:	CoatOsil MP200	40%
	Span 60	2%
	Tween 40	2%
	Agua	56%

1) Método de emulsión por inversión

En un vidrio de vaso de precipitados, se pesan 2 g de Span 60 y 2 g de Tween 40 y se calientan en un baño de agua a 60°C para fundir el tensioactivo sólido. Se añaden CoatOSil MP200 (40 g) y se agitan la mezcla con un agitador mecánico durante varios minutos hasta que sea homogéneo. Enfriar la mezcla hasta por debajo de 35°C y aumentar la velocidad de agitación hasta 3500 rpm o usar un homogeneizador de alta velocidad Turrax a 4000 rpm.

- 5 Añadir gradualmente agua hasta que la mezcla invierta alrededor del 66% de sólidos, para el Turrax se observa inversión en alrededor del 60% de sólidos. Continuar mezclando durante unos pocos minutos y comprobar el tamaño de partícula. Cuando se alcance el tamaño de partícula deseado, añadir el resto del agua para diluir la emulsión hasta el contenido de sólidos requerido.

2) Método de emulsión por adición de sólido

- 10 En un vidrio de vaso de precipitados, se calienta 21 g de agua en un baño de agua a 60°C. Se añaden los tensioactivos Span 60 (2 g) y Tween 40 (2 g) y se agita con un agitador mecánico para fundir el tensioactivo sólido. Una vez que es homogéneo, se enfría la mezcla hasta por debajo de 35°C. Se aumenta la velocidad de agitación hasta 3500 rpm y se añade gradualmente CoatOSil MP200. Después de la adición, continuar agitando hasta que se logre el tamaño de partícula deseado. Diluir la emulsión hasta el contenido de sólido requerido añadiendo el resto del agua.

3) Variaciones en la fórmula

- 20 Los tensioactivos Span y Tween pueden reemplazarse con una mezcla de poloxámeros (copolímero de bloque basado en polietileno y poli(óxido de propileno)) como Pluronic® de BASF o copolímero de etileno alcoxilado tal como Brij S721 (polioxietileno (21) estearil éter) o S2 (polioxietileno (2) estearil éter) disponibles de CRODA o derivados de polietileno y/o polipropilenglicol, tales como Pluronic o Synperonic y derivados que contienen epóxidos.

Pueden aplicarse los métodos de emulsión descritos anteriormente.

- 25 La emulsión de silano se mezcla con una dispersión (emulsión) de resina epoxídica o una mezcla de dispersiones (emulsiones) epoxídicas. Los ejemplos son con resina EPI-REZ 6530-WH-53, resina EPI-REZ 3520-WY-55, resina EPI-REZ 3521-WY-53, resina EPI-REZ 3523-WY-53 o resina EPI-REZ 6520-WY-53.

Preparación de la composición de pintura, la pintura consta de una parte A y una parte B. La parte A siempre es la parte de la pintura que contiene los pigmentos y cargas usados actualmente en pinturas anticorrosivas, esto podría basarse en la resina epoxídica o en el agente de curado; el silano puede estar en la parte A o en la parte B. Si el oligómero de silano se usa con la parte A, a menudo se añade en la llamada "bajada" del procedimiento.

30 Ejemplo de pintura 1 (comparativo)

Se usaron el oligómero de silano (puro) CoatOSil MP200 (denominado adicionalmente MP200) y la emulsión de CoatOSil MP200 como aditivos en la bajada de los imprimadores (parte A). Esto se comparó con nada silano en la pintura. Además, se comprobó la estabilidad de la pasta después de 4 meses.

- 35 A continuación se muestran las 2 formulaciones de partida de referencia sin ningún silano. Se añadieron 5 g de MP200 puro para 1000 g de formulación. Para la emulsión de MP200, esto corresponde a 12,71 g de emulsión de MP200.

Componentes, parte A	Peso, g
EPI-REZ 3520-WY-55	300
Dowanol PPH (Dow)	28,05
EFKA2526 (EFKA)	2,74
Ti-Pure R960 (DuPont)	91,19
Tremin 283-600EST (Sibelco)	89,55
Albawhite 80 (Sachtleben)	61,06
Heucophos CAPP (Heubach)	84,93
MicaS (Aspanger)	6,54
EPI-REZ 3520-WY-55	149,43
Silano	Véase la nota anterior
Agua desmineralizada	92,41
Componentes, parte B	

EPIKURE 8545-W-52	93,19
Raybo 80 (Raybo Chemicals)	0,9
Total	1000

Tabla 1a: composición comparativa, ejemplo 1a

Componentes, parte A	Peso, g
EPI-REZ 6520-WH-53	300
Dowanol PPH (Dow)	27,23
EFKA2526 (EFKA)	2,66
Ti-Pure R960 (DuPont)	88,53
Tremin 283-600EST (Sibelco)	86,93
Albawhite 80 (Sachtleben)	59,27
Heucophos CAPP (Heubach)	82,45
MicaS (Aspanger)	6,35
EPI-REZ 6520-WH-53	142,16
Silano	Véase la nota anterior
Agua desmineralizada	89,71
Componentes, parte B	
EPIKURE 6870-W-53	113,84
Raybo 80 (Raybo Chemicals)	0,88
Total	1000

Tabla 1b: composición comparativa, ejemplo 1b

Se rociaron los paneles con estas formulaciones. El tiempo de curado fue de 20 minutos a 70°C, luego 2 semanas a 23°C. Se expusieron los paneles durante 500 horas en niebla salina neutra, y luego se evaluaron para determinar la corrosión y la adhesión, según la norma ISO 7253-84 (resistencia a la niebla salina).

El silano se necesita para conseguir un buen rendimiento en paneles de acero liso (Gardobond OC). Sin embargo, se observó una disminución muy significativa en el rendimiento en el acero liso después de 4 meses de almacenamiento de la parte A que contenía el oligómero de silano. Esto muestra que el silano no es más eficiente como promotor de la adhesión después de 4 meses de almacenamiento; véase la tabla 2. Se sometió a prueba la adhesión según una evaluación visual en la cruz (rascada con cuchillo) después de una exposición de 500 horas de exposición a niebla salina (puntuación 5 = perfecto, 1 = malo).

Puntuación 1-5 (5 es excelente, 1 es malo)	Niebla salina, 500 horas, Gardobond OC	Niebla salina, 500 horas, Gardobond OC, 4 meses de envejecimiento.
ER3520/EK8545, sin silano	1	2
ER3520/EK8545, MP200 en bajada	5	1
ER3520/EK8545, emulsión MP200 en bajada	5	1
ER6520/EK6870, emulsión MP200 en bajada	4	1

Tabla 2: estabilidad del silano en la pintura 1a y 1b

Ejemplo 2

Ejemplo 2a, el procedimiento para preparar la codispersión de epóxido y silano en agua se proporciona en la primera sección de los ejemplos. La emulsión de silano puede ser recién preparada o incluso envejecida (a temperatura ambiente) durante algunas semanas. La mezcla de epoxisilano de estos ejemplos se mezclan en frío de EPI-REZ

ES 2 768 249 T3

6530-WH-53 con la emulsión de MP200.

El ejemplo 2b se basa en una emulsión de MP200 de 3 meses de envejecimiento, mezclada con EPI-REZ 6530-WH-53, luego envejecida (a temperatura ambiente) durante 1 año como mezcla.

Componentes, parte A	Peso, g
EPIKURE 8545-W-52	114,15
Dowanol PPH (Dow)	26,88
EFKA2526 (EFKA)	2,6
Ti-Pure R960 (DuPont)	86,74
Tremin 283-600AST (Sibelco)	85,17
Albawhite 80 (Sachtleben)	58,08
Heucophos CAPP (Heubach)	80,78
MicaS (Aspanger)	6,22
Additol VXW 6208 (Cytac)	5,63
Agua desmineralizada	87,89
Raybo 80 (Raybo Chemicals)	0,86
Componentes, parte B	
EPI-REZ 6530-WH-53 con la emulsión MP200	445,17
Total	1000

Tabla 3: composición de los ejemplos 2a y 2b

Puntuación 1-5 (5 es excelente, 1 es malo)	Niebla salina, 500 horas, Gardobond OC
2a	4-5
2b	4-5

5 Referencias citadas en la descripción

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es sólo para la comodidad de lector. No forma parte del documento de patente europea. A pesar de que se ha tenido un gran cuidado en la recopilación de las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP renuncia a toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

- 10 Documento US 6.221.934 página 1, línea 12
 Documento WO 2011/112452 página 1, línea 18
 Documento EP 0945498 página 1, línea 26
 Documento EP 1896522 página 2, línea 21

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para elaborar una codispersión acuosa estable en almacenamiento de al menos una resina epoxídica y al menos un silano u oligómero de silano, caracterizado porque el silano se emulsiona en presencia de un emulsionante a una temperatura entre 20 y 65°C, esta emulsión de silano se mezcla adicionalmente a temperatura ambiente con una resina epoxídica a base de agua.
- 5
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añaden pigmentos y aditivos a la mezcla de la emulsión o dispersión de resina epoxídica y el silano u oligómero de silano.