

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 124**

51 Int. Cl.:

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2015 PCT/EP2015/058868**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2015 WO15165808**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2015 E 15720036 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 3137560**

54 Título: **Método de revestimiento para superficies en instalaciones químicas**

30 Prioridad:

29.04.2014 EP 14166421

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

03.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WRIGHT, ANTHONY COLIN;
UNTHANK, MATTHEW GEORGE y
CAMERON, COLIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 804 124 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

Método de revestimiento para superficies en instalaciones químicas

5 La presente invención se refiere a un método para proveer de un revestimiento a una superficie metálica o de hormigón de una instalación química. La invención también se refiere a composiciones adecuadas para el uso como revestimiento para superficies metálicas o de hormigón en instalaciones químicas, y a las instalaciones químicas provistas de dicho revestimiento.

10 En las instalaciones químicas, las superficies metálicas y de hormigón entran en contacto con una amplia variedad de compuestos químicos. Generalmente, estas superficies están provistas de un revestimiento, que cumple dos propósitos. En primer lugar, el revestimiento está destinado a proteger a la superficie del producto químico en cuestión. En segundo lugar, el revestimiento es para proteger al producto químico de la contaminación por la superficie de la instalación (p. ej. un depósito), p. ej., por corrosión. Para que sea ampliamente aplicable, un revestimiento usado en esta solicitud debe ser capaz de manejar la interacción con un amplio espectro de compuestos químicos. Adicionalmente, el revestimiento debe ser capaz de manejar condiciones de temperatura y presión elevadas.

15 Un problema adicional se produce para superficies que entren en contacto secuencialmente con más de un tipo de producto químico. Este es el caso, p. ej., para depósitos de almacenamiento o transporte, que se usan para almacenar o transportar productos químicos líquidos a granel, por tierra o mar. Una característica clave para revestimientos que entran en contacto con diferentes tipos de productos químicos es la interacción con los diversos productos químicos, donde el objetivo es evitar la contaminación de productos químicos posteriores. Por lo tanto, por una parte, se puede producir absorción de los productos químicos a granel en contacto con la superficie, y esta absorción se debe minimizar. Por otra parte, si los productos químicos son absorbidos por el revestimiento, se deben retirar fácilmente mediante procedimientos de lavado convencionales. Esto se puede describir como que el revestimiento tiene una resistencia química superior, en donde el término resistencia química se refiere a la propensión del revestimiento a absorber y posteriormente desorber un producto químico, mientras que se mantiene la integridad de la película.

20 El documento WO2012/119968 describe una composición de revestimiento que comprende una mezcla de resinas epoxídicas, un agente de curado, un acelerador o una mezcla de aceleradores, y una o más cargas o pigmentos, en donde la mezcla de resinas epoxídicas comprende 60 - 80% en peso de una resina epoxídica de RDGE y 20 - 40% en peso de una resina epoxídica de novolaca. La composición de revestimiento se describe como una composición de recubrimiento del depósito. Aunque la composición de revestimiento descrita en estas referencia muestra buenas propiedades como un revestimiento de recubrimiento del depósito, todavía sigue habiendo una necesidad de composiciones de revestimiento alternativas adecuadas para proporcionar un revestimiento sobre una superficie metálica o de hormigón de una instalación química, que tengan un amplio espectro de aplicación y una alta resistencia química.

35 El documento EP 0 458 502 divulga una composición de resina epoxídica usada en un método para revestimientos que comprenden un poliepóxido y un inhibidor del curado que comprende ácido bórico y un agente de curado capaz de reaccionar con un poliepóxido a temperaturas elevadas.

40 La presente invención proporciona esta composición de revestimiento. La presente invención también proporciona un método para proveer de una capa de revestimiento curada a una superficie de hormigón o metálica de una instalación química, y una superficie provista de esta capa.

Sumario de la invención

45 En una realización, la presente invención trata de un método para proveer de un revestimiento a una superficie metálica o de hormigón de una instalación química, que comprende las etapas de

- 50 - proporcionar una composición de revestimiento de dos componentes en la que el primer componente comprende una resina epoxídica y el segundo componente comprende un agente de curado amínico para la resina epoxídica, comprendiendo además la composición de revestimiento un compuesto organoborado de la fórmula $BX_1X_2X_3$, en la que X_1 , X_2 y X_3 se seleccionan independientemente de $-Y_1$ y $-OY_2$, en donde Y_1 se selecciona independientemente de grupos alquilo C1-C12 monovalentes y grupos arilo C6-C12 monovalentes, e Y_2 se selecciona independientemente de grupos alquilo C1-C12 monovalentes y grupos arilo C6-C12 monovalentes, y en donde al menos uno de X_1 , X_2 y X_3 es un grupo $-OY_2$,
- combinar el primer componente y el segundo componente para formar una composición de revestimiento,

- aplicar la composición de revestimiento a la superficie de una instalación química para formar una capa de revestimiento y
- permitir que la capa de revestimiento se cure a una temperatura en el intervalo de 0 a 50°C.

5 En otra realización, la presente invención trata de una instalación química que comprende una superficie metálica o de hormigón provista de un recubrimiento de una composición de revestimiento curada, en donde la composición de revestimiento se deriva de una composición de revestimiento que comprende resina epoxídica y un agente de curado amínico para la resina epoxídica, comprendiendo además la composición de revestimiento un compuesto organoborado de la fórmula $BX_1X_2X_3$, en donde X_1 , X_2 y X_3 se seleccionan independientemente de $-Y_1$ y $-OY_2$, en donde Y_1 se selecciona independientemente de grupos alquilo C1-C12 monovalentes y grupos arilo C6-C12 monovalentes, e Y_2 se selecciona independientemente de grupos alquilo C1-C12 monovalentes y grupos arilo C6-C12 monovalentes, y en donde al menos uno de X_1 , X_2 y X_3 es un grupo $-OY_2$.

15 En una realización adicional, la presente invención trata de una composición de revestimiento adecuada para proveer de un revestimiento a una superficie metálica o de hormigón de una instalación química, según se describe en la reivindicación 13.

20 Se ha encontrado que la composición de revestimiento según la presente invención muestra resultados particularmente buenos en el revestimiento de superficies de metal y hormigón en instalaciones químicas, en particular humeros, tuberías y depósitos tales como depósitos de almacenamiento y depósitos de carga.

Ventajas adicionales de la invención y sus realizaciones específicas serán evidentes a partir de la memoria descriptiva adicional.

Descripción detallada

25 La composición de revestimiento usada en la presente invención comprende un compuesto organoborado de la fórmula $BX_1X_2X_3$, en la que X_1 , X_2 y X_3 se seleccionan independientemente de $-Y_1$ y $-OY_2$, en donde Y_1 se selecciona independientemente de grupos alquilo C1-C12 monovalentes y grupos arilo C6-C12 monovalentes, e Y_2 se selecciona independientemente de grupos alquilo C1-C12 monovalentes y grupos arilo C6-C12 monovalentes, y en donde al menos uno de X_1 , X_2 y X_3 es un grupo $-OY_2$.

30 El término alquilo incluye grupos alquilo de cadena lineal y ramificados y también abarca grupos cicloalquilo. El término arilo también abarca grupos arilo sustituidos con alquilo y grupo alquilo sustituidos con arilo. Los grupos alquilo o arilo Y_1 e Y_2 también pueden estar sustituidos con grupos que contienen átomos de oxígeno, átomos de nitrógeno, átomos de azufre o átomos de fósforo, pero esto no se prefiere.

35 En una realización, Y_1 y/o Y_2 se seleccionan independientemente de grupos alquilo C1-C8 y grupos arilo C6-C8. En particular, Y_1 e Y_2 se seleccionan ambos independientemente de grupos alquilo C1-C8 y grupos arilo C6-C8.

40 En una realización, Y_1 y/o Y_2 se seleccionan independientemente de grupos alquilo C2-C5. En particular, Y_1 e Y_2 se seleccionan ambos independientemente de grupos alquilo C2-C5.

Se puede preferir que al menos dos de X_1 , X_2 y X_3 sean grupos $-OY_2$ seleccionados independientemente, seleccionándose en particular independientemente los grupos Y_2 de grupos alquilo C1-C8 y grupos arilo C6-C8, más en particular grupos alquilo C2-C5.

45 Se puede preferir particularmente que la totalidad de X_1 , X_2 y X_3 sean grupos $-OY_2$ seleccionados independientemente, seleccionándose en particular independientemente los grupos Y_2 de grupos alquilo C1-C8 y grupos arilo C6-C8, más en particular grupos alquilo C2-C5. El uso de compuestos organoborados de la fórmula $B(OY_2)_3$, en donde los grupos Y_2 se seleccionan independientemente de grupos alquilo C2-C5, se considera particularmente preferido.

50 Ejemplos de compuestos adecuados incluyen borato de trietilo, borato de trimetilo, borato de triisopropilo, borato de tributilo, el éster dietílico de ácido fenilborónico y el éster dietílico de ácido metilborónico. El uso de borato de trietilo se considera particularmente preferido.

55 Como será evidente para el experto en la técnica, cada uno de Y_1 e Y_2 presentes en la composición se puede seleccionar independientemente, y puede ser igual o diferente de los otros grupos Y_1 e Y_2 presentes en la composición. También se pueden usar mezclas de compuestos organoborados de la fórmula $BX_1X_2X_3$.

La cantidad de compuesto organoborado puede estar gobernada por las siguientes consideraciones. Cuando un grupo amino abre un grupo funcional epoxi, se produce un grupo hidroxilo que se dispone de un modo que es β con respecto al átomo de nitrógeno del grupo amino. Sin querer limitarse por una teoría, se cree que la interacción entre el grupo 1,2-aminoalcohol y el compuesto borado da como resultado una reacción que mejora sorprendentemente la resistencia química de la composición de revestimiento. Por 'resistencia química' se entiende la propensión del revestimiento a absorber y posteriormente desorber un producto químico, disolvente u otra carga líquida, mientras que mantiene la integridad de la película.

Por lo tanto, la cantidad de compuesto organoborado proporcionada a la composición de revestimiento está relacionada con la cantidad de grupos 1,2-aminoalcohol formados a partir de la reacción entre los grupos epoxi y el agente de curado amínico presente en la composición. No es necesario proporcionar un grupo B-Y1 o B-OY2 para cada grupo alcohol individual producido a partir de la reacción epoxi-amina.

Una cantidad adecuada de compuesto organoborado, en una realización, se puede calcular como sigue:

- cuando la relación en equivalentes de hidrógenos activos en el agente o los agentes de curado a los grupos epoxi presentes en la composición sea 1,00:1,00 o superior, el número de grupos B-OY2 presentes en la composición sea preferiblemente igual a 5 - 80% del número de grupos epoxi presentes en la composición, más preferiblemente 10 - 50%, lo más preferiblemente 20 - 40%, y
- cuando la relación en equivalentes de hidrógenos activos en el agente o los agentes de curado a los grupos epoxi presentes en la composición esté por debajo de 1,00:1,00, el número de grupos B-OY2 presentes en la composición sea preferiblemente igual a 5 - 80% del número de hidrógenos activos en el agente o los agentes de curado, preferiblemente 10 - 50%, lo más preferiblemente 20 - 40%.

Alternativamente, en otra realización, una cantidad adecuada de compuesto organoborado se puede calcular como sigue:

- cuando la relación en equivalentes de hidrógenos activos en el agente o los agentes de curado a los grupos epoxi presentes en la composición sea 1.00:1.00 o superior, el número de grupos B-OY2 presentes en la composición sea preferiblemente igual a 15 - 50% del número de grupos epoxi presentes en la composición, más preferiblemente 15 - 40%, y
- cuando la relación en equivalentes de hidrógenos activos en el agente o los agentes de curado a los grupos epoxi presentes en la composición esté por debajo de 1,00:1,00, el número de grupos B-OY2 presentes en la composición sea preferiblemente igual a 15 - 50% del número de hidrógenos activos en el agente o los agentes de curado, preferiblemente 15 - 40%.

El agente o los agentes de curado con sus hidrógenos activos y compuestos que contienen grupos epoxi se analizarán con más detalle posteriormente.

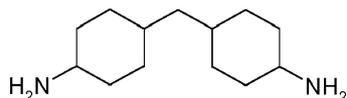
La composición de revestimiento comprende al menos una resina epoxídica. Se conocen en la técnica resinas epoxídicas adecuadas. Abarcan, por ejemplo, resinas epoxídicas de novolaca fenólica, resinas epoxídicas de bisfenol F y una resina epoxídica de éter diglicidílico de resorcinol (RDGE). Otras resinas epoxídicas adecuadas incluyen éter diglicidílico de bisfenol A, resinas de novolaca de bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, o bisfenol S, éteres diglicidílicos condensados o extendidos de cualquiera de los bisfenoles anteriores, éteres glicidílicos condensados hidrogenados de bisfenoles, resinas epoxídicas basadas en dicitropentadieno, éteres poliglicidílicos de alcoholes polihidroxilados tales como éter triglicidílico de trimetilolpropano, éter triglicidílico de glicerol, éter tetraglicidílico de pentaeritritol, éteres poliglicidílicos de dipentaeritritol, éter diglicidílico de butanodiol, éter diglicidílico de neopentilglicol, éter diglicidílico de hexanodiol y éter glicidílico de sorbitol, aceites epoxidados, compuestos epoxídicos como diepoxioctano y polibutadienos epoxidados.

En una realización, la resina epoxídica comprende una resina epoxídica aromática, en particular una resina epoxídica de novolaca fenólica. Resinas epoxídicas de novolaca fenólica adecuadas son muy conocidas en la técnica y no requieren una aclaración adicional. Ejemplos de resinas epoxídicas de novolaca fenólica que se pueden usar en la composición según la presente invención incluyen DEN 425, DEN 431 y DEN 438 (de DOW Chemicals), Epon 154, Epon 160, Epon 161 y Epon 162 (de Momentive Performance Chemicals) y Epalloy 8250 (de Emerald Chemical Co.). Estos compuestos epoxídicos tienen un peso equivalente de epoxi en el intervalo de 165 - 185 g/eq. El peso equivalente de epoxi es el peso de la resina epoxídica requerido para dar un mol (o un equivalente) de grupos funcionales epoxi. Otras resinas epoxídicas que se pueden usar comprenden resinas epoxídicas de novolaca cresólica, tales como Epon 164 y Epon 165 (de Momentive Performance Chemicals), o resinas epoxídicas de novolaca de bisfenol A, tales como la gama de resinas Epon SU.

describen en "Protective Coatings, Fundamentals of Chemistry and Composition", de Clive H. Hare, publicado por the Society for Protective Coatings (ISBN 0-938477-90-0). Agentes de curado de poliamina adicionales son agentes de curado de diciandiamida, isoforonadiamina, m-xililendiamina, m-fenilendiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano, N-aminoetilpiperacina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diamino-3,3'-dietil-difenilmetano, diaminodifenilsulfona y base de Mannich. Se pueden usar agentes de curado de calidad comercial de cualquiera de estos agentes de curado de poliamina, por ejemplo Ancamine 2264 (de Air Products) es un agente de curado de calidad comercial que comprende principalmente bis(4-aminociclohexil)metano. Ejemplos de agentes de curado amínicos se describen en "Protective Coatings, Fundamentals of Chemistry and Composition", de Clive H. Hare, publicado por the Society for Protective Coatings (ISBN 0-938477-90-0), "Epoxy resins" de H Lee y K Neville, publicado por LLC (ISBN 978-1258243180), "Resins for Coatings", editado por D Stoye y W Freitag, publicado por Hanser (ISBN 978-1569902097).

También se pueden usar aductos de cualquiera de estas aminas. Estos aductos se pueden preparar mediante la reacción de la amina con un compuesto adecuadamente reactivo tal como una resina epoxídica libre de silicio o un diluyente reactivo con funcionalidad epoxi, por ejemplo butil-glicidil-éter. Esto reducirá el contenido de amina libre del agente de curado, haciéndolo más adecuado para el uso bajo condiciones de baja temperatura y/o alta humedad. Ejemplos adicionales de diluyentes reactivos con funcionalidad epoxi se describen en "Protective Coatings, Fundamentals of Chemistry and Composition", de Clive H. Hare, publicado por the Society for Protective Coatings (ISBN 0-938477-90-0). También se pueden preparar aductos de cualquiera de estas aminas mediante la reacción de la amina con un compuesto adecuadamente reactivo tal como un acrilato, un maleato, un fumarato, un metacrilato, o incluso compuestos vinílicos electrófilos tales como acrilonitrilo.

Se ha encontrado que las aminas cicloalifáticas dan buena resistencia química en la composición de la presente invención. Ejemplos de agentes de curado de amina cicloalifática adecuados incluyen bis(4-aminociclohexil)metano según se muestra posteriormente, e isoforonadiamina.

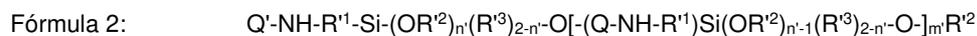


El agente de curado amínico usado en la presente invención será capaz de curar al menos parcialmente la resina epoxídica a una temperatura en el intervalo de 0 a 50°C según se analiza anteriormente.

También se pueden usar mezclas de agentes de curado amínicos.

Dependiendo de los componentes adicionales, el agente de curado amínico puede comprender al menos un silano o siloxano con funcionalidad amino como agente de curado amínico. Compuestos adecuados se analizarán con más detalle posteriormente. También se prevé el uso de una combinación de un agente de curado amínico que contiene silicio y un agente de curado amínico libre de silicio.

Silanos con funcionalidad amino y siloxanos con funcionalidad amino adecuados para el uso en la presente invención incluyen los de Fórmula 2,



en la que Q' representa el residuo $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_z\text{-H}$ o un grupo aminoarilo, R¹ representa un grupo alquilo alifático con 1-6 átomos de carbono, R² representa un grupo alquilo C1-C6 alifático monovalente, R³ representa un grupo alquilo C1-C6 alifático monovalente o un grupo aromático C6 monovalente, n' es 1 o 2, y m' es un número entero mayor de o igual a cero. En la fórmula 2, z' tiene un valor 0, 1 o 2. R¹ tiene preferiblemente 2-4 átomos de carbono, más preferiblemente 3. Preferiblemente, R² es metilo, etilo o propilo, más preferiblemente metilo. Preferiblemente, R³ es un grupo alquilo C1-C6 alifático, más en particular metilo, etilo o propilo, más preferiblemente metilo, o un grupo aromático C6 monovalente, preferiblemente fenilo.

Cuando n' = 2, R³ es inexistente. Cuando m' = 0, la fórmula general describe los silanos con funcionalidad amino. Cuando m' > 0, la fórmula general describe siloxanos con funcionalidad amino. Para los siloxanos con funcionalidad amino, m' puede variar dentro de amplios intervalos. Se prefiere generalmente que los silanos con funcionalidad amino usados en la presente invención tengan un valor promedio numérico para m' de como mucho 10. Se conocen en la técnica compuestos de silano o siloxano con funcionalidad amino adecuados.

Ejemplos de silanos o siloxanos con funcionalidad amino adecuados incluyen aminopropiltrióxosilano (Q' = -H, R¹ = -CH₂CH₂CH₂-, R² = -CH₂CH₃, R³ es inexistente y m' = 0 en la fórmula 2), aminopropiltrimetoxisilano (Q' = -H, R¹ = -CH₂CH₂CH₂-, R² = -CH₃, R³ es inexistente y m' = 0 en la fórmula 2), aminofeniltrimetoxisilano (Q' = -C₆H₄NH₂, R¹ es

inexistente, $R^2 = -CH_3$, R^3 es inexistente y $m' = 0$ en la fórmula 2), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano ($Q' = -NHCH_2CH_2NH_2$, $R^1 = -CH_2CH_2CH_2-$, $R^2 = -CH_2CH_3$, R^3 es inexistente y $m' = 0$ en la fórmula 2), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano ($Q' = -(CH_2CH_2NH)-H$, es decir $z' = 1$ en la fórmula 2, $R^1 = -CH_2CH_2CH_2-$, $R^2 = -CH_3$, R^3 es inexistente y $m' = 0$ en la fórmula 2), y (3-trimetoxisililpropil)diethylentriamina ($Q' = -(CH_2CH_2NH)_2-H$, es decir $z' = 2$ en la fórmula 2, $R^1 = -CH_2CH_2CH_2-$, $R^2 = -CH_3$, R^3 es inexistente y $m' = 0$ en la fórmula 2).

Existen muchos compuestos adicionales adecuados que se pueden usar, incluyendo Silres HP2000 de Wacker, (un compuesto de fórmula 2 en donde $m' = 2$, $n' = 1$, $R^2 = CH_3$, $R^3 =$ fenilo). Este es un ejemplo de un aminosiloxano. Aminas con unidades de alcoxisilano relacionadas con la presente invención también incluyen aminoalquilalcoxisilanos, aminoalquildialcoxisilanos y aminoalquilalcoxisilanos precondensados. Otros compuestos adecuados incluyen la gama Dynasilan de siloxanos con funcionalidad amino, disponible de Evonik, incluyendo bis(trimetoxisililpropil)amina, un siloxano con funcionalidad amina secundaria (Dynasilan 1124) o 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMMO Dynasilan).

Se prefiere que el agente de curado amínico (es decir la cantidad total de agente de curado amínico presente en la composición de revestimiento) tenga de promedio al menos 2 hidrógenos activos por molécula. Está dentro del alcance de los expertos seleccionar un agente de curado amínico (o una combinación de agentes de curado amínicos) que tenga suficiente funcionalidad amina para obtener una reticulación adecuada.

En una realización de la presente invención, la cantidad de agente de curado amínico presente en la composición de revestimiento es tal que la relación en equivalentes de los hidrógenos activos en el agente de curado al número total de grupos epoxi en la composición esté entre aproximadamente 0,7:1,00 y 1,3:1,00, en particular entre 0,85:1,00 y 1,10:1,00. Esta relación de grupos hidrógeno activo a epoxi permite el curado eficaz de la composición de revestimiento según la invención. El término hidrógenos activos en el agente de curado abarca hidrógenos activos derivados de todos los agentes de curado amínicos presentes en la composición (tanto agente de curado amínico libre de silicio como de agente de curado amínico que contiene silicio (es decir silanos con funcionalidad amino y siloxanos con funcionalidad amino).

En una realización, la composición de revestimiento comprende además un diluyente reactivo. Como es bien conocido para los expertos, un diluyente reactivo es un aditivo que se comporta como un disolvente para reducir la viscosidad de una composición pero a diferencia de un disolvente no contribuye a los VOC de la composición debido a que posee grupos reactivos que permiten bien que se una a resinas de revestimiento o bien que sufra una reacción química independiente de la reacción de curado principal. Un diluyente reactivo que posea la misma funcionalidad química que uno de los componentes aglutinantes principales, por ejemplo la resina epoxídica de novolaca fenólica o la resina epoxídica de bisfenol F en la presente composición, se puede distinguir generalmente de la resina por su viscosidad inferior y por su incapacidad para formar una película de revestimiento mecánicamente robusta coherente adaptada al propósito pretendido cuando se cure en ausencia de la resina para la que es un diluyente, a menudo como resultado de poseer un número insuficiente de grupos funcionales para permitir que tenga lugar la formación de una red polimérica.

Un diluyente reactivo puede estar presente en cantidades razonables, por ejemplo suministrando 50% o menos de la funcionalidad reactiva total del componente de revestimiento con el que se usa para reducir la viscosidad, pero como norma general, estará presente en cantidades menores en comparación con la resina que se usa para diluir.

Se ha encontrado que la presencia de un diluyente reactivo hace más fácil formular el revestimiento como una composición pulverizable. La pulverización es el modo preferido de aplicar la composición de revestimiento. Dentro del significado de la presente memoria descriptiva están compuestos que reducen la viscosidad de la composición de revestimiento, y que contienen grupos que reaccionan consigo mismos, con la resina epoxídica y/o con el agente de curado amínico.

Diluyentes reactivos preferidos son silanos con funcionalidad epoxi, siloxanos con funcionalidad epoxi y carbonatos de dialquilo. La composición de revestimiento de la invención también puede comprender compuestos diluyentes reactivos que no poseen agente de curado – funcionalidad reactiva. Ejemplos de compuestos adecuados son feniltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano y metiltrimetoxisilano.

En particular, se prefieren el glicidoxipropiltrimetoxisilano (GOPTMS) y el carbonato de dimetilo (DMC), debido a que se encontró que estos compuestos proporcionan una composición pulverizable mientras que se mantiene la resistencia química del revestimiento que no contiene los diluyentes reactivos. El uso de GOPTMS se considera particularmente preferido, debido a que se ha encontrado que este compuesto también mejora la resistencia química de la composición de revestimiento. Por lo tanto, es una realización particular de la presente invención que la composición de revestimiento comprenda glicidoxipropiltrimetoxisilano (GOPTMS). Con solo un grupo epóxido, el GOPTMS no puede formar una red polimérica con un agente de curado amínico por sí mismo a través de la reacción de los grupos epóxido solos. Por lo tanto, se puede distinguir de la resina epoxídica a este respecto.

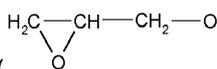
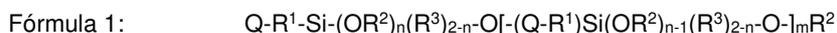
Si se usa, la cantidad de diluyente reactivo usada en la composición puede variar dentro de amplios intervalos. Por ejemplo, se puede añadir suficiente material para reducir la viscosidad de la composición hasta el nivel deseado para una aplicación eficaz de la composición por pulverización. Esto variará dependiendo de la resina epoxídica usada y el compuesto diluyente reactivo seleccionado.

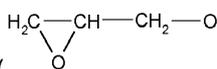
5 Cuando el diluyente reactivo comprende uno o más grupos epóxido, p. ej., en el caso de GOPTMS, puede estar presente, p. ej., en una cantidad de 0 a 50%, en particular de 10 a 35% calculada a partir del número de grupos epóxido en el diluyente reactivo sobre el número total de grupos epóxido presentes en la composición de revestimiento.

10 Cuando el diluyente reactivo no comprende grupos epóxido, generalmente estará presente en una cantidad de menos de 30% en peso, calculada sobre el peso de la resina epoxídica.

15 En una realización de la presente invención, la composición de revestimiento comprende al menos un silano o siloxano con funcionalidad epoxi. Dentro del contexto de la presente memoria descriptiva, el término silano con funcionalidad epoxi se refiere a monoglicidilalcoxisilanos y siloxano con funcionalidad epoxi se refiere a composiciones de mono- y poliglicidilpolisiloxano que comprenden cualquier componente de la composición que contiene al menos un enlace - Si - O - Si -.

20 Silanos con funcionalidad epoxi y siloxanos con funcionalidad epoxi adecuados para el uso en la presente invención incluyen los de Fórmula 1,

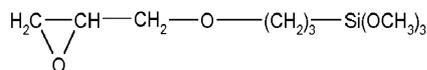


25 en donde Q representa un grupo glicidoxi (), R¹ representa un grupo alquilo alifático con 1-6 átomos de carbono, R² representa un grupo alquilo C1-C6 alifático monovalente, R³ representa un grupo alquilo C1-C6 alifático monovalente o un grupo aromático C6 monovalente, n es 1 o 2, y m es un número entero mayor que o igual a cero.

30 R¹ tiene preferiblemente 2-4 átomos de carbono, más preferiblemente 3. Preferiblemente, R² es metilo, etilo o propilo, más preferiblemente metilo. Preferiblemente, R³ es un grupo alquilo C1-C6 alifático, más en particular metilo, etilo o propilo, más preferiblemente metilo o un grupo aromático C6 monovalente, preferiblemente fenilo.

35 Cuando n = 2, R³ es inexistente. Cuando m = 0, la fórmula general describe los silanos con funcionalidad epoxi. Cuando m > 0, la fórmula general describe los siloxanos con funcionalidad epoxi. Para los epoxisiloxanos, m puede variar dentro de amplios intervalos. Generalmente, se prefiere que los silanos con funcionalidad epoxi usados en la presente invención tengan un valor numérico medio para m de como mucho 10. Compuestos de silano o siloxano con funcionalidad epoxi adecuados son conocidos en la técnica.

40 En una realización, se usa un silano con funcionalidad epoxi de fórmula 1 en donde R¹ = -CH₂CH₂CH₂-, R² = CH₃, R³ es inexistente, n = 2 y m = 0. Este compuesto tiene la fórmula



45 Este material es glicidoxipropiltrimetoxisilano (GOPTMS) y, por ejemplo, está disponible de Evonik (bajo el nombre comercial Dynasilan GLyMO).

50 En otra realización, se usa un oligómero de siloxano con funcionalidad epoxi que tiene un esqueleto de - (Si-O)- y grupos epoxi colgantes. En una realización, se usa un oligómero de siloxano con funcionalidad epoxi de este tipo que es de la fórmula 1 anterior, en donde R¹ = -CH₂CH₂CH₂-, R² = CH₃, R³ es inexistente, n = 2 y m tiene un valor promedio en número en el intervalo de 2 a 8, en particular 3-5, p. ej. alrededor de 4. Este material es fabricado por Momentive Performance Chemicals y se vende bajo el nombre comercial Momentive MP200.

55 Existen muchos compuestos adecuados adicionales que se pueden usar, incluyendo glicidoxipropiltrióxido de silano (un compuesto de fórmula 1 en donde R¹ = -CH₂CH₂CH₂-, R² = CH₂CH₃, R³ es inexistente, n = 2 y m = 0), Silres HP1000 de Wacker, (un compuesto de fórmula 1 en donde m = 2, n = 1, R² = CH₃, R³ = fenilo), glicidoxipropildimetiletoxosilano (un compuesto de fórmula 1 en donde R¹ = -CH₂CH₂CH₂-, R² = CH₂CH₃, R³ = CH₃, n = 0 y m = 0), 3-glicidoxipropilmetildimetoxosilano (un compuesto de fórmula 1 en donde R¹ = -CH₂CH₂CH₂-, R² = CH₃, R³ = CH₃, n = 1 y m = 0), 3-glicidoxipropilmetildietoxosilano (un compuesto de fórmula 1 en donde R¹ = -CH₂CH₂CH₂-, R² = CH₂CH₃, R³ = CH₃, n = 1 y m = 0).

60

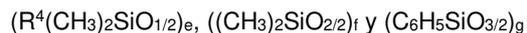
ES 2 804 124 T3

En una realización, se usan uno o más de los siguientes silanos con funcionalidad epoxi y siloxanos con funcionalidad epoxi, en donde R^4 es un grupo glicidoxi, e tiene un valor de 0,1 a 0,5, f tiene un valor de 0,1 a 0,5 y g tiene un valor de 0,5 a 0,9:

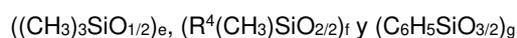
materiales de silicio con funcionalidad epoxi que comprenden las unidades:



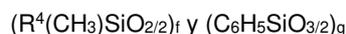
materiales de silicio con funcionalidad epoxi que comprenden las unidades:



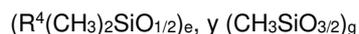
materiales de silicio con funcionalidad epoxi que comprenden las unidades:



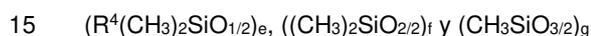
10 materiales de silicio con funcionalidad epoxi que comprenden las unidades:



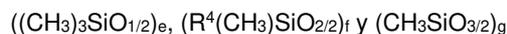
materiales de silicio con funcionalidad epoxi que comprenden las unidades:



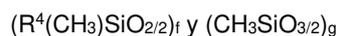
materiales de silicio con funcionalidad epoxi que comprenden las unidades:



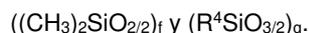
materiales de silicio con funcionalidad epoxi que comprenden las unidades:



materiales de silicio con funcionalidad epoxi que comprenden las unidades:



20 materiales de silicio con funcionalidad epoxi que comprenden las unidades:



En una realización, la composición de revestimiento comprende un acelerador que aumentan la velocidad de la reacción de curado entre los grupos epoxi de la resina epoxídica y los grupos funcionales del agente de curado amínico.

25 Ejemplos de aceleradores que se sabe que aumentan la velocidad de la reacción de curado entre una resina epoxídica y el agente de curado incluyen los siguientes: alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, sales y aminas terciarias:

30 Ejemplos de aceleradores que se sabe que aumentan la velocidad de la reacción de curado entre una resina epoxídica y el agente de curado amínico incluyen los siguientes: alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, sales y aminas terciarias:

35 Alcoholes: Ejemplos de alcoholes adecuados incluyen etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, t-butanol, alcohol bencílico, alcohol furfúrico y otros alcoholes alquílicos, propanodiol, butanodiol, glicerol y otros alcoholes polihidroxilados, trietanolamina, triisopropanolamina, dimetilaminoetanol y otras aminas terciarias hidroxiladas en beta.

5 Fenoles: Ejemplos de fenoles adecuados incluyen fenol, 2-clorofenol, 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2,4,6-trinitrofenol, 4-cianofenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, 4-etilfenol, 4-isopropilfenol, 2,4-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol, nonilfenol, eugenol, isoeugenol, cardanol y otros fenoles alquilados, 2,2'-dihidroxibifenilo, 2,4'-dihidroxibifenilo, 4,4'-dihidroxibifenol, bisfenol A, bisfenol F, catecol, 4-t-butilcatecol, resorcinol, 4-hexilresorcinol, orcinol, hidroquinona, naftalenodiol, antracenodiol, bifenilenodiol y otros fenoles dihidroxilados sustituidos, floroglucinol, floroglucida, calixareno, poli(4-vinilfenol) y otros fenoles polibásicos.

10 Ácidos carboxílicos: Ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados incluyen ácido acético, ácido propanoico, ácido butírico, ácido láctico, ácido fenilacético y otros ácidos alquilcarboxílicos, ácido malónico, ácido oxálico, ácido maleico, ácido fumárico y otros ácidos dibásicos o sus monoésteres, ácido benzoico, ácido 4-t-butilbenzoico, ácido salicílico, ácido 3,5-diclorosalicílico, ácido 4-nitrobenzoico y otros ácidos aromáticos.

15 Ácidos sulfónicos: Ejemplos de ácidos sulfónicos adecuados incluyen ácido metanosulfónico y otros ácidos alquilsulfónicos, ácido p-toluenosulfónico, ácido 4-dodecilbencenosulfónico, y otros ácidos sulfónicos aromáticos, ácido naftalenodisulfónico, ácido dinonilnaftalenodisulfónico y otros ácidos sulfónicos polibásicos

20 Sales: Ejemplos de sales adecuadas incluyen nitrato cálcico, naftenato cálcico, tiocianato amónico, tiocianato sódico, tiocianato potásico, tiocianato de imidazolinio, tetrafluoroborato de litio, bromuro de litio, trifluoroacetato de litio, cloruro cálcico, triflato de iterbio, perclorato de litio, triflato de cinc, nitrato de litio. Para todas estas sales, el calcio se podría intercambiar por litio, sodio o potasio.

25 En la composición de revestimiento de la presente invención, también se puede presentar una polimerización aniónica de los grupos epoxi. En una realización, la polimerización aniónica de los grupos epoxi se acelera al incluir un acelerador en la composición. Ejemplos de aceleradores de la polimerización aniónica adecuados son aminas terciarias, como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, trietilendiamina (diazabicyclooctano), bencildimetilamina, dimetilaminopropilamina, dietilaminopropilamina, N-metilmorfolina, 3-morfolinopropilamina, trietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-dimetilaminometilfenol, 4-dimetilaminometilfenol, 2,4-bis(dimetilaminometil)fenol, 2,6-bis(dimetilaminometil)fenol, y 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol; imidazoles como 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 2-fenilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol y 2-heptadecilimidazol. Estos aceleradores también aceleran el curado entre los grupos epoxi de las resinas epoxídicas y los grupos funcionales del agente de curado que tienen un hidrógeno activo.

35 Aceleradores preferidos en el contexto de esta solicitud incluyen aminas terciarias, como 1,8-diaza-bicyclo[5.4.0]undec-7-eno, trietilendiamina (diazabicyclooctano), bencildimetilamina, trietanolamina, dimetilaminoetanol y 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)fenol; imidazoles como 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 2-fenilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol y 2-heptadecilimidazol, opcionalmente en combinación con uno o más de los otros catalizadores y aceleradores mencionados anteriormente.

40 Los aceleradores de amina terciaria también funcionan como catalizadores para la hidrólisis y la condensación de los grupos alcoxilano del organosilano u organosiloxano analizado anteriormente para el uso en la presente invención.

45 Además de las aminas terciarias, los grupos amina del agente de curado, en su forma sin reaccionar o que ha reaccionado, también acelerarán las reacciones de hidrólisis y condensación de los grupos alcoxilano presentes en el GOPTMS u otro diluyente reactivo similar, si está presente, también puede ser ventajoso añadir un acelerador que también aumenta la velocidad de este proceso. Ciertos de estos aceleradores también pueden promover una polimerización aniónica de los grupos epoxi en la resina o las resinas epoxídicas presentes en la composición. También es posible añadir aceleradores que aumentan la velocidad de la hidrólisis y la condensación de los grupos alcoxilano, pero que no tienen un impacto significativo sobre la reacción entre los grupos amina y los grupos epoxi, o sobre la polimerización aniónica de los grupos epoxi. Ejemplos de estos aceleradores son dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, diacetato de dibutilestaño, neodecanoato de bismuto, tetrabutóxido de titanio, tetraisopropóxido de titanio, poli(titanato de n-butilo) y similares.

50 El acelerador o los aceleradores, si están presentes, se usan adecuadamente en una cantidad de 0,1 a 5 partes en peso con relación a 100 partes en peso de la resina epoxídica, preferiblemente de 0,5 a 5 partes en peso con relación a 100 partes en peso de la resina epoxídica.

55 Se prefiere que el acelerador o los aceleradores estén presentes en el componente que contiene el agente de curado amínico. No se recomienda que el acelerador o los aceleradores estén presentes en el componente que contiene la mezcla de resinas epoxídicas, ya que esto podría reducir la vida útil de este componente.

60 En una realización, la composición de revestimiento de la invención comprende uno o más pigmentos y/o cargas. El uno o más pigmentos pueden ser pigmentos colorantes, por ejemplo dióxido de titanio (pigmento blanco), pigmentos coloreados tales como óxido de hierro amarillo o rojo o un pigmento de ftalocianina. El uno o más pigmentos pueden ser pigmentos de refuerzo tales como óxido de hierro micáceo, sílice cristalina y wollastonita. El uno o más pigmentos

pueden ser pigmentos anticorrosivos tales como fosfato, molibdato o fosfonato de cinc. El uno o más pigmentos pueden ser un pigmento de carga tal como baritina, talco, feldespato o carbonato cálcico.

La composición puede contener uno o más ingredientes adicionales, por ejemplo un agente espesante o tixótropeo tal como sílice en partículas finas, arcilla bentonítica, aceite de ricino hidrogenado o una cera de poliamida. La composición también puede contener un plastificante, pigmento, dispersante, estabilizante, adyuvante del flujo, agente humectante, antiespumante, promotor de la adherencia o disolvente diluyente. En una realización, la composición de revestimiento usada en la presente invención tiene un contenido de disolvente de como mucho 250 g/l, en particular como mucho 200 g/l, más en particular como mucho 150 g/l, aún más en particular como mucho 100 g/l. Se puede preferir que el contenido de disolvente sea como mucho 50 g/l. En una realización, la composición no tiene disolvente añadido.

El contenido de disolvente se puede determinar como sigue: El contenido de disolvente comprende los ingredientes que son líquidos a 0-50°C, que no son reactivos con la resina epoxídica o el agente de curado amínico, y que poseen una presión de vapor de más de 0,01 kPa a 25°C o un punto de ebullición de menos de 250°C a una presión de 1 atmósfera. Con propósitos de claridad, ningún material volátil según la definición anterior producido por el curado de la composición de revestimiento se incluye en el contenido de disolvente.

La composición de revestimiento es una composición de revestimiento de dos componentes en la que el primer componente comprende una resina epoxídica y el segundo componente comprende un agente de curado amínico para la resina epoxídica. Una característica del método según la invención es que el revestimiento se cura a una temperatura en el intervalo de 0 a 50°C. Esta característica está relacionada con el uso de una composición de revestimiento de dos componentes, ya que una composición que muestra curado a una temperatura en el intervalo de 0 a 50°C muestra una vida útil insuficiente en una composición de revestimiento de un componente.

La composición de revestimiento de la presente invención es capaz de curar al menos parcialmente la resina con funcionalidad epoxi a una temperatura en el intervalo de 0 a 50°C. Por lo tanto, la composición de revestimiento de la presente invención es una composición de revestimiento curable a temperatura ambiente. Si este requisito no se cumple, la composición es menos adecuada para revestir superficies metálicas o de hormigón en una instalación química. Una característica del método según la invención es que la composición de revestimiento se cura en una primera etapa a una temperatura en el intervalo de 0 a 50°C, p. ej. 10-30°C, más en particular 15-25°C. En esta etapa, el curado debe tener lugar al menos hasta el punto de que posteriormente se pueda pulverizar agua sobre el revestimiento o que el revestimiento se pueda tratar físicamente sin alterar la superficie del revestimiento. Esta etapa se indicará adicionalmente como la etapa de curado ambiente. La etapa de curado ambiente se puede llevar a cabo, p. ej., durante un tiempo de 1 a 24 horas, en particular de 3 a 10 horas, en donde las temperaturas superiores reducirán el tiempo de curado requerido y en donde las temperaturas inferiores incrementarán el tiempo de curado requerido.

Se puede preferir que la etapa de curado ambiente se lleve a cabo en el intervalo de humedad relativa de 0-100%, más preferiblemente en el intervalo 20 - 80%, lo más preferiblemente en el intervalo 40-60%. Cuando la superficie que se va a revestir está relativamente encerrada, p. ej., cuando es parte de un depósito, es una práctica común controlar la humedad relativa durante las operaciones de revestimiento, para asegurar que tenga lugar la formación de película para aportar un revestimiento integral, libre de defectos significativos.

A menudo, a fin de aportar un revestimiento con el comportamiento de resistencia química óptimo, es ventajoso curar adicionalmente la composición de revestimiento en una segunda etapa, particularmente cuando el revestimiento va a entrar en contacto con productos químicos muy agresivos. En esta segunda etapa, que también se indicará como etapa de poscurado, la capa de revestimiento se calienta hasta una temperatura por encima de 50°C durante un tiempo dado, p. ej., durante un período de, p. ej., 1 a 24 horas, en particular 3 a 16 horas. En general, el poscurado puede tener lugar a una temperatura de al menos 50°C, p. ej., 50-150°C. En una realización, el poscurado tendrá lugar a una temperatura de 50-100°C, p. ej., 50-80°C. En otra realización, el poscurado tendrá lugar a una temperatura de 100-150°C.

Cómo se efectúe el poscurado dependerá de la naturaleza de la superficie que se va a revestir, y será evidente para el experto en la técnica. Por ejemplo, el curado se puede efectuar al calentar la superficie con aire caliente o agua caliente, p. ej., mediante pulverización. Cuando la instalación química es un depósito, el calentamiento también se puede efectuar, p. ej., al poner en contacto la superficie revestida con carga caliente, usando el calor procedente de la carga para efectuar el curado adicional, o rellenar el depósito con agua caliente. El comportamiento de una etapa de poscurado a una temperatura de al menos 50°C es una realización preferida de la presente invención.

En una realización, el poscurado se realiza al calentar la superficie con aire caliente o poner en contacto la superficie revestida con carga caliente.

La composición de revestimiento se puede aplicar a la superficie que se va a revestir mediante métodos conocidos en la técnica. Ejemplos de métodos adecuados incluyen aplicación con rodillo, pulverización y aplicación con brocha. Se

5 prefiere la aplicación mediante pulverización, ya que conduce a una deposición eficaz de una capa de revestimiento homogénea. Una característica de la presente invención es que la composición de revestimiento se puede formular para tener una viscosidad pulverizable sin tener que recurrir a cantidades sustanciales de disolventes. La composición se puede aplicar, p. ej., a través de tecnología de pulverización sin aire de una sola alimentación o a través de tecnologías de aplicación de varios componentes.

10 Cada capa de revestimiento aplicada en la presente invención puede tener un grosor después del curado de, p. ej., 50 a 350 micras, en particular de 75 a 200 micras. Este grosor se aplica a cada capa, independientemente de si se curan individualmente después de la aplicación o al mismo tiempo.

15 La presente invención trata del revestimiento de la superficie metálica o de hormigón de una instalación química. En el contexto de la presente memoria descriptiva, "instalación química" significa edificios, estructuras artificiales y/o equipos que se usan para producir y/o almacenar y/o transportar productos químicos líquidos o gaseosos a granel. Ejemplos específicos de instalaciones químicas incluyen edificios, estructuras artificiales y/o equipos en instalaciones químicas tanto existentes como nuevas para la industria naviera o marina, la industria petrolífera y gasífera, la industria del procesamiento químico, la industria energética, la industria de los residuos y el agua, la industria del transporte y la industria de la minería y los metales.

20 Productos químicos a granel se refiere a productos químicos que están presentes a granel, es decir, en un volumen de al menos 10 m³. Los productos químicos a granel varían de ser completamente inocuos a muy agresivos para el acero, el hormigón y/u otros materiales. Los productos químicos líquidos a granel se pueden clasificar ampliamente en mercancías comestibles y no comestibles. Ejemplos de cargas químicas líquidas a granel son zumos de frutas, leche y aceites vegetales, mientras que ejemplos de productos químicos a granel no comestibles incluyen disolventes químicos, productos intermedios químicos reactivos tales como acetato de vinilo, petróleo, ácidos, álcalis y gas natural licuado (LNG).

30 La superficie metálica o de hormigón puede comprender las superficies tanto internas como externas de depósitos de almacenamiento, recipientes de almacenamiento, sus canalizaciones u otras canalizaciones en general, humeros y zonas de contención. Además de los productos químicos líquidos o gaseosos, estas superficies de metal u hormigón en instalaciones químicas se pueden exponer a altas temperaturas, ya sean estáticas o cíclicas, y también altas presiones, ya sean estáticas o cíclicas.

35 En una realización, la instalación química revestida en la presente invención es una chimenea, una tubería o un depósito, p. ej., un depósito de carga o almacenamiento.

40 Se ha encontrado que la composición de revestimiento según la presente invención muestra resultados particularmente buenos como una composición de recubrimiento de depósitos, combinando una baja absorción para una amplia variedad de productos químicos con una buena capacidad de lavado, dando como resultado que la composición de revestimiento sea capaz de soportar una carga cíclica con diversos tipos de productos químicos a granel. Se ha encontrado además que la composición de revestimiento tiene una buena estabilidad a temperatura elevada, lo que la hace adecuada para el uso en depósitos de almacenamiento en tierra, donde la alta temperatura puede ser un problema. La presente invención es de uso particular en y para depósitos de carga, pero también para depósitos adicionales, tales como depósitos de almacenamiento terrestres para una variedad de productos químicos y crudo de petróleo o mezclas de hidrocarburo-agua, y zonas de contención secundarias para estos depósitos.

45 La composición de revestimiento se puede aplicar directamente a la superficie como una imprimación/un acabado, es decir la composición se puede usar como el único tipo de revestimiento protector sobre una superficie.

50 También es posible aplicar la composición de revestimiento según la invención como una imprimación, es decir, para aplicar en primer lugar el revestimiento de la invención sobre la superficie para formar una primera capa de revestimiento, curar la capa de revestimiento a una temperatura de 0-50°C, proporcionar un revestimiento adicional sobre la primera capa de revestimiento para formar una segunda capa de revestimiento, y curar la segunda capa de revestimiento. También es posible la aplicación de capas de revestimiento adicionales, para proporcionar tres o más capas de la composición de revestimiento de la invención. Habitualmente, no se requieren más de tres capas, dependiendo el número preciso del grosor de las capas individuales. Si se lleva a cabo una etapa de poscurado, se prefiere que esta se lleve a cabo después de que se hayan depositado todas las capas.

60 Se apunta que las realizaciones de composición de revestimiento descritas en la presente se pueden combinar entre sí de modos claros para el experto. Esto se aplica a todas las preferencias, propiedades y composiciones. Todas las realizaciones y propiedades descritas para el revestimiento también son aplicables al método para proveer a un depósito de un recubrimiento para el depósito y al depósito provisto de un recubrimiento de la composición de revestimiento curada.

La invención se aclarará ahora con referencia a los siguientes ejemplos. Estos están destinados a ilustrar la invención pero no se consideran de ningún modo limitativas de su alcance.

Ejemplo 1: Ejemplo según la invención

5 Este ejemplo según la invención muestra el efecto de mezclar una resina epoxídica de novolaca con un agente de curado amínico y éster de borato de triálquilo sobre la captación en % en masa de acetato de vinilo y dicloruro de etileno sin añadir ningún éter diglicidílico de resorcinol.

10 DEN 431 (de Dow Chemicals; 5,0 g, 0,0285 eq. de epoxi) se mezcló a fondo a temperatura ambiente con una mezcla de bis(4-aminociclohexil)metano (PACM; 1,496 g, 0,0285 eq. N-H) y borato de trietilo (0,416 g, 10% en moles basado en eq. de epoxi). En esta composición, 100% de los grupos epoxi procedente de la resina epoxídica de novolaca DEN431. La relación en equivalentes de hidrógenos activos a grupos epoxi es 1,00.

15 La mezcla se aplicó usando un aplicador cúbico de 400 micras a 6 portaobjetos de microscopio de vidrio prepesados exactamente hasta 4 decimales. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en una cabina climatizada mantenida a 23°C y 50% de humedad relativa y se dejaron curar durante 24 horas. Los revestimientos se secaron bien en el período de 24 horas. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en un horno asistido por ventilador a 80°C durante 16 horas. Al retirar del horno, los portaobjetos se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y los portaobjetos de vidrio se pesaron exactamente hasta 4 decimales. Cada portaobjetos se puso en una botella de vidrio individual que contenía bien acetato de vinilo o bien dicloruro de 1,2-etileno. Se usaron tres portaobjetos revestidos para cada disolvente. La captación en masa de acetato de vinilo o 1,2-dicloroetano se comprobó al retirar los portaobjetos de vidrio periódicamente de su botella, secar la superficie del portaobjetos revestido y pesar rápidamente exactamente hasta 4 decimales. La captación se expresó como un % de la masa de la película original, calculada como sigue:

$$25 \quad \% \text{ Captación} = \frac{\text{Masa portaobjetos sumergido} - \text{Masa portaobjetos revestido después del curado}}{\text{Masa portaobjetos revestido después del curado} - \text{Masa portaobjetos de vidrio}} \times 100$$

Los resultados dados en la tabla posterior representan la captación promedio de los tres portaobjetos para cada líquido de inmersión después de 28 días de inmersión a temperatura ambiente.

Líquido de inmersión	% Captación
Acetato de vinilo	1,05
1,2-Dicloroetano	2,50

30 Ejemplo 2: Ejemplo según la invención

Este ejemplo según la invención muestra el efecto de mezclar una resina epoxídica de novolaca, donde la viscosidad de la resina se ha modificado a través de su combinación con una resina de silano con funcionalidad epoxi, de modo que 80% de los grupos epoxi se derive de la resina epoxídica de novolaca y 20% de los grupos epoxi se derive de la resina de silano con funcionalidad epoxi, y curada con un agente de curado amínico y un éster de borato de triálquilo, sobre la captación en % en masa de acetato de vinilo y dicloruro de etileno sin añadir éter diglicidílico de resorcinol.

35 DEN 431 (de Dow Chemicals; 5,0 g, 0,0285 eq. de epoxi) se combinó y agregó con glicidoxipropiltrimetoxisilano (1,68 g, 0,00711 eq. de epoxi) y se mezcló a fondo a temperatura ambiente con una mezcla de bis(4-aminociclohexil)metano (PACM; 1,87 g, 0,0356 eq. N-H), borato de trietilo (0,520 g, 10% en moles basado en eq. epoxi) y tris(2,4,6-dimetilaminometil)fenol (0,189 g, 2% en moles basado en eq. epoxi). La relación en equivalentes de hidrógenos activos a grupos epoxi es 1,00.

40 La mezcla se aplicó usando un aplicador cúbico de 400 micras a 6 portaobjetos de microscopio de vidrio prepesados exactamente hasta 4 decimales. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en una cabina climatizada mantenida a 23°C y 50% de humedad relativa y se dejaron curar durante 24 horas. Los revestimientos se secaron bien en el período de 24 horas. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en un horno asistido por ventilador a 80°C durante 16 horas. Al retirar del horno, los portaobjetos se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y los portaobjetos de vidrio se pesaron exactamente hasta 4 decimales. Cada portaobjetos se puso en una botella de vidrio individual que contenía bien acetato de vinilo o bien dicloruro de 1,2-etileno. Se usaron tres portaobjetos revestidos para cada disolvente. La captación en masa de acetato de vinilo o 1,2-dicloroetano se comprobó al retirar los portaobjetos de vidrio periódicamente de su botella, secar la superficie del portaobjetos revestido y pesar

rápida y exactamente hasta 4 decimales. La captación se expresó como un % de la masa de la película original, calculada como sigue:

$$\% \text{ Captación} = \frac{\text{Masa portaobjetos sumergido} - \text{Masa portaobjetos revestido después del curado}}{\text{Masa portaobjetos revestido después del curado} - \text{Masa portaobjetos de vidrio}} \times 100$$

- 5 Los resultados dados en la tabla posterior representan la captación promedio de los tres portaobjetos para cada líquido de inmersión después de 28 días de inmersión a temperatura ambiente.

Líquido de inmersión	% Captación
Acetato de vinilo	0,80
1,2-Dicloroetano	2,35

Ejemplo 3: Ejemplo según la invención

10 Este ejemplo según la invención muestra el efecto de mezclar una resina epoxídica de novolaca, donde la viscosidad de la resina se ha modificado a través de su combinación con una resina de siloxano con funcionalidad epoxi, de modo que 70% de los grupos epoxi se derive de la resina de novolaca y 30% de los grupos epoxi se derive de la resina de silano con funcionalidad epoxi, con un agente de curado amínico y un éster de borato de triálquilo sobre la captación en % en masa de acetato de vinilo y dicloruro de etileno sin añadir éter diglicidílico de resorcinol.

15 DEN 431 (de Dow Chemicals; 5,0 g, 0,0285 eq. epoxi) se combinó y agregó con MP200 (Momentive: 2,44 g, 0,01221 eq. epoxi) y se mezcló a fondo a temperatura ambiente con una mezcla de bis(4-aminociclohexil)metano (PACM; 2,14 g, 0,04071 eq. N-H) y borato de trietilo (0,594 g, 10% en moles basado en eq. epoxi). La relación en equivalentes de hidrógenos activos a grupos epoxi es 1,00.

20 La mezcla se aplicó usando un aplicador cúbico de 400 micras a 6 portaobjetos de microscopio de vidrio prepesados exactamente hasta 4 decimales. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en una cabina climatizada mantenida a 23°C y 50% de humedad relativa y se dejaron curar durante 24 horas. Los revestimientos se secaron bien en el período de 24 horas. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en un horno asistido por ventilador a 80°C durante 16 horas. Al retirar del horno, los portaobjetos se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y los portaobjetos de vidrio se pesaron exactamente hasta 4 decimales. Cada portaobjetos se puso en una botella de vidrio individual que contenía bien acetato de vinilo o bien dicloruro de etileno. Se usaron tres portaobjetos revestidos para cada disolvente. La captación en masa de acetato de vinilo o 1,2-dicloroetano se comprobó al retirar los portaobjetos de vidrio periódicamente de su botella, secar la superficie del portaobjetos revestido y pesar rápidamente exactamente hasta 4 decimales. La captación se expresó como un % de la masa de la película original, calculada como sigue:

$$\% \text{ Captación} = \frac{\text{Masa portaobjetos sumergido} - \text{Masa portaobjetos revestido después del curado}}{\text{Masa portaobjetos revestido después del curado} - \text{Masa portaobjetos de vidrio}} \times 100$$

Los resultados dados en la tabla posterior representan la captación promedio de los tres portaobjetos para cada líquido de inmersión después de 28 días de inmersión a temperatura ambiente.

35

Líquido de inmersión	% Captación
Acetato de vinilo	0,70
1,2-Dicloroetano	1,34

Ejemplo 4: Ejemplo según la invención

40 Este ejemplo según la invención muestra el efecto de mezclar una resina epoxídica de novolaca, donde la viscosidad de la resina se ha modificado a través de su combinación con una resina de silano con funcionalidad epoxi, de modo que 80% de los grupos epoxi se derive de la resina de novolaca y 20% de los grupos epoxi se derive de la resina de silano con funcionalidad epoxi, donde las resinas epoxídicas combinadas son parte de una formulación de pintura pigmentada, con un agente de curado amínico y un éster de borato de triálquilo sobre la captación en % en masa de acetato de vinilo y dicloruro de etileno sin añadir éter diglicidílico de resorcinol.

Se fabricó una base de pintura según la presente invención y comprendía

INGREDIENTE	% EN PESO
Resina epoxídica de novolaca DEN 431	36,40
Glicidoxipropiltrimetoxisilano	12,23
Sienita nefelínica	43,02
Dióxido de titanio	7,75
Óxido de hierro amarillo	0,45
Tixótropo de cera de poliamida	0,15

5 La formulación de resina epoxídica pigmentada anterior (30 g, 0,0777 eq. epoxi) se mezcló a fondo a temperatura ambiente con una mezcla de bis(4-aminociclohexil)metano (PACM; 4,08 g, 0,0777 eq. N-H), borato de trietilo (1,13 g, 10% en moles basado en eq. epoxi) y tris(2,4,6-dimetilaminometil)fenol (0,413 g, 2% en moles basado en eq. epoxi). La relación en equivalentes de hidrógenos activos a grupos epoxi es 1,00.

10 La mezcla se aplicó usando un aplicador cúbico de 400 micras a 6 portaobjetos de microscopio de vidrio prepesados exactamente hasta 4 decimales. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en una cabina climatizada mantenida a 23°C y 50% de humedad relativa y se dejaron curar durante 24 horas. Los revestimientos se secaron bien en el período de 24 horas. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en un horno asistido por ventilador a 80°C durante 16 horas. Al retirar del horno, los portaobjetos se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y los portaobjetos de vidrio se pesaron exactamente hasta 4 decimales. Cada portaobjetos se puso en una botella de vidrio individual que contenía bien acetato de vinilo o bien dicloruro de 1,2-etileno. Se usaron tres portaobjetos revestidos para cada disolvente. La captación en masa de acetato de vinilo o 1,2-dicloroetano se comprobó al retirar los portaobjetos de vidrio periódicamente de su botella, secar la superficie del portaobjetos revestido y pesar rápidamente exactamente hasta 4 decimales. La captación se expresó como un % de la masa de la película original, calculada como sigue:

$$\% \text{ Captación} = \frac{\text{Masa portaobjetos sumergido} - \text{Masa portaobjetos revestido después del curado}}{\text{Masa portaobjetos revestido después del curado} - \text{Masa portaobjetos de vidrio}} \times 100$$

20 Los resultados dados en la tabla posterior representan la captación promedio de los tres portaobjetos para cada líquido de inmersión después de 28 días de inmersión a temperatura ambiente.

Líquido de inmersión	% Captación
Acetato de vinilo	0,69
1,2-Dicloroetano	1,08

Ejemplo 5: Ejemplo según la invención

25 Este ejemplo según la invención muestra el efecto de mezclar una resina epoxídica de novolaca, donde la viscosidad de la resina se ha modificado a través de su combinación con una resina de silano con funcionalidad epoxi, de modo que 80% de los grupos epoxi se derive de la resina epoxídica de novolaca y 20% de los grupos epoxi se derive de la resina de silano con funcionalidad epoxi, y curada con un agente de curado amínico que comprende una mezcla de bis(4-aminociclohexil)metano con Dynasilan 1124, y un éster de borato de trialquilo, sobre la captación en % en masa de dicloruro de etileno sin añadir éter diglicídico de resorcinol.

30 DEN 431 (de Dow Chemicals; 8,0 g, 0,0456 eq. epoxi) se mezcló con glicidoxipropiltrimetoxisilano (2,686 g, 0,0114 eq. epoxi) y se agitó a fondo a temperatura ambiente con una mezcla de bis(4-aminociclohexil)metano (PACM; 2,71 g, 0,0516 eq. N-H), Dynasilan 1124 (1,941 g, 0,00568 eq. N-H), borato de trietilo (0,829 g, 10% en moles basado en eq. epoxi totales) y tris(2,4,6-dimetilaminometil)fenol (0,301 g, 2% en moles basado en eq. epoxi). La relación en equivalentes de hidrógenos activos a grupos epoxi es 1,00.

35 La mezcla se aplicó usando un aplicador cúbico de 400 micras a 3 portaobjetos de microscopio de vidrio prepesados exactamente hasta 4 decimales. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en una cabina climatizada mantenida a 23°C y 50% de humedad relativa y se dejaron curar durante 24 horas. Los revestimientos se secaron bien en el período de 24 horas. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en un horno asistido por ventilador a 80°C durante 16 horas. Al retirar del horno, los portaobjetos se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y los portaobjetos de vidrio se pesaron exactamente hasta 4 decimales. Cada portaobjetos se puso en una botella de

vidrio individual que contenía dicloruro de 1,2-etileno. La captación en masa de 1,2-dicloroetano se comprobó al retirar los portaobjetos de vidrio periódicamente de su botella, secar la superficie del portaobjetos revestido y pesar rápidamente exactamente hasta 4 decimales. La captación se expresó como un % de la masa de la película original, calculada como sigue:

$$\% \text{ Captación} = \frac{\text{Masa portaobjetos sumergido} - \text{Masa portaobjetos revestido después del curado}}{\text{Masa portaobjetos revestido después del curado} - \text{Masa portaobjetos de vidrio}} \times 100$$

Los resultados dados en la tabla posterior representan la captación promedio de los tres portaobjetos después de 28 días de inmersión a temperatura ambiente.

Líquido de inmersión	% Captación
1,2-Dicloroetano	1,54

10 Ejemplo 6: Ejemplo según la invención

Este ejemplo según la invención muestra el efecto de mezclar una resina epoxídica de novolaca, donde la viscosidad de la resina se ha modificado a través de su combinación con una resina de silano con funcionalidad epoxi, de modo que 80% de los grupos epoxi se derive de la resina epoxídica de novolaca y 20% de los grupos epoxi se derive de la resina de silano con funcionalidad epoxi, y curada con un agente de curado amínico que comprende una mezcla de bis(4-aminociclohexil)metano con aminopropiltrimetoxisilano y Dynasilan 1124, y un éster de borato de trialquilo, sobre la captación en % en masa de dicloruro de etileno sin añadir éter diglicidílico de resorcinol.

DEN 431 (de Dow Chemicals; 8,0 g, 0,0456 eq. epoxi) se mezcló con glicidoxipropiltrimetoxisilano (2,686 g, 0,0114 eq. epoxi) y se agitó a fondo a temperatura ambiente con una mezcla de bis(4-aminociclohexil)metano (PACM; 2,529 g, 0,0482 eq. N-H), aminopropiltrimetoxisilano (0,407 g, 0,00454 eq. N-H), Dynasilan 1124 (1,553 g, 0,00455 eq. N-H), borato de trietilo (0,829 g, 10% en moles basado en eq. epoxi totales) y tris(2,4,6-dimetilaminometil)fenol (0,301 g, 2% en moles basado en eq. epoxi). La relación en equivalentes de hidrógenos activos a grupos epoxi es 1,00.

La mezcla se aplicó usando un aplicador cúbico de 400 micras a 3 portaobjetos de microscopio de vidrio prepesados exactamente hasta 4 decimales. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en una cabina climatizada mantenida a 23°C y 50% de humedad relativa y se dejaron curar durante 24 horas. Los revestimientos se secaron bien en el periodo de 24 horas. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en un horno asistido por ventilador a 80°C durante 16 horas. Al retirar del horno, los portaobjetos se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y los portaobjetos de vidrio se pesaron exactamente hasta 4 decimales. Cada portaobjetos se puso en una botella de vidrio individual que contenía dicloruro de 1,2-etileno. La captación en masa de 1,2-dicloroetano se comprobó al retirar los portaobjetos de vidrio periódicamente de su botella, secar la superficie del portaobjetos revestido y pesar rápidamente exactamente hasta 4 decimales. La captación se expresó como un % de la masa de la película original, calculada como sigue:

$$\% \text{ Captación} = \frac{\text{Masa portaobjetos sumergido} - \text{Masa portaobjetos revestido después del curado}}{\text{Masa portaobjetos revestido después del curado} - \text{Masa portaobjetos de vidrio}} \times 100$$

Los resultados dados en la tabla posterior representan la captación promedio de los tres portaobjetos después de 28 días de inmersión a temperatura ambiente.

Líquido de inmersión	% Captación
1,2-Dicloroetano	1,71

Ejemplo 7: Ejemplo según la invención

Este ejemplo según la invención muestra el efecto de mezclar una resina epoxídica de bisfenol F, donde la viscosidad de la resina se ha modificado a través de su combinación con una resina de silano con funcionalidad epoxi, de modo que 80% de the grupos epoxi se derive de la resina epoxídica de bisfenol F y 20% de los grupos epoxi se derive de la resina de silano con funcionalidad epoxi, donde las resinas epoxídicas combinadas son parte de una formulación de pintura pigmentada, con un agente de curado amínico y un éster de borato de trialquilo sobre la captación en % en masa de acetato de vinilo y dicloruro de etileno sin añadir éter diglicidílico de resorcinol.

Se fabricó una base de pintura según la presente invención y comprendía

ES 2 804 124 T3

INGREDIENTE	% EN PESO
Resina epoxídica DER 354	29,56
Glicidoxipropiltrimetoxisilano	10,21
Sienita nefelínica	47,99
Dióxido de titanio	10,41
Óxido de hierro amarillo	0,78
Tixótropo de cera de poliamida	0,58
Antiespumante	0,47

5 La formulación de resina epoxídica pigmentada anterior (19 g, 0,041 eq. epoxi) se mezcló a fondo a temperatura ambiente con una mezcla Ancamine 2264 (de Air Products; 2,234 g, 0,041 eq. N-H), borato de trietilo (0,613 g, 10% en moles basado en eq. epoxi) y tris(2,4,6-dimetilaminometil)fenol (0,222 g, 2% en moles basado en eq. epoxi). La relación en equivalentes de hidrógenos activos a grupos epoxi es 1,00.

10 La mezcla se aplicó usando un aplicador cúbico de 400 micras a 6 portaobjetos de microscopio de vidrio prepesados exactamente hasta 4 decimales. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en una cabina climatizada mantenida a 23°C y 50% de humedad relativa y se dejaron curar durante 24 horas. Los revestimientos se secaron bien en el período de 24 horas. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en un horno asistido por ventilador a 80°C durante 16 horas. Al retirar del horno, los portaobjetos se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y los portaobjetos de vidrio se pesaron exactamente hasta 4 decimales. Cada portaobjetos se puso en una botella de vidrio individual que contenía bien acetato de vinilo o bien dicloruro de 1,2-etileno. Se usaron tres portaobjetos revestidos para cada disolvente. La captación en masa de acetato de vinilo o 1,2-dicloroetano se comprobó al retirar los portaobjetos de vidrio periódicamente de su botella, secar la superficie del portaobjetos revestido y pesar rápidamente exactamente hasta 4 decimales. La captación se expresó como un % de la masa de la película original, calculada como sigue:

$$20 \quad \% \text{ Captación} = \frac{\text{Masa portaobjetos sumergido} - \text{Masa portaobjetos revestido después del curado}}{\text{Masa portaobjetos revestido después del curado} - \text{Masa portaobjetos de vidrio}} \times 100$$

Los resultados dados en la tabla posterior representan la captación promedio de los tres portaobjetos para cada líquido de inmersión después de 28 días de inmersión a temperatura ambiente.

Líquido de inmersión	% Captación
Acetato de vinilo	0,41
1,2-Dicloroetano	0,90

Ejemplo 8: Ejemplo según la invención

25 Este ejemplo según la invención muestra el efecto de mezclar una resina epoxídica de bisfenol F, donde la viscosidad de la resina se ha modificado a través de su combinación con una resina de silano con funcionalidad epoxi, de modo que 70% de los grupos epoxi se derive de la resina epoxídica de bisfenol y 30% de los grupos epoxi se derive de la resina de silano con funcionalidad epoxi, donde las resinas epoxídicas combinadas son parte de una formulación de pintura pigmentada, con un agente de curado amínico y un éster de borato de trialquilo sobre la captación en % en masa de dicloruro de etileno sin añadir éter diglicídico de resorcinol.

30 Se fabricó una base de pintura según la presente invención y comprendía

INGREDIENTE	% EN PESO
Resina epoxídica DER 354	25,05
Glicidoxipropiltrimetoxisilano	14,81
Sienita nefelínica	47,94
Dióxido de titanio	10,40

INGREDIENTE	% EN PESO
Óxido de hierro amarillo	0,78
Tixótropro de cera de poliamida	0,56
Antiespumante	0,46

La formulación de resina epoxídica pigmentada anterior (17,5 g, 0,0366 eq. epoxi) se mezcló a fondo a temperatura ambiente con una mezcla de Ancamine 2264 (de Air Products; 1,985 g, 0,0368 eq. N-H) y borato de trietilo (0,537 g, 10% en moles basado en eq. epoxi). La relación en equivalentes de hidrógenos activos a grupos epoxi es 1,00.

5 La mezcla se aplicó usando un aplicador cúbico de 400 micras a 3 portaobjetos de microscopio de vidrio prepesados exactamente hasta 4 decimales. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en una cabina climatizada mantenida a 23°C y 50% de humedad relativa y se dejaron curar durante 24 horas. Los revestimientos se secaron bien en el período de 24 horas. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en un horno asistido por ventilador a 80°C durante 16 horas. Al retirar del horno, los portaobjetos se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y los portaobjetos de vidrio se pesaron exactamente hasta 4 decimales. Cada portaobjetos se puso en una botella de vidrio individual que contenía dicloruro de 1,2-etileno. La captación de masa de 1,2-dicloroetano se comprobó al retirar los portaobjetos de vidrio periódicamente de su botella, secar la superficie del portaobjetos revestido y pesar rápidamente exactamente hasta 4 decimales. La captación se expresó como un % de la masa de la película original, calculada como sigue:

$$\% \text{ Captación} = \frac{\text{Masa portaobjetos sumergido} - \text{Masa portaobjetos revestido después del curado}}{\text{Masa portaobjetos revestido después del curado} - \text{Masa portaobjetos de vidrio}} \times 100$$

Los resultados dados en la tabla posterior representan la captación promedio de los tres portaobjetos después de 28 días de inmersión a temperatura ambiente.

Líquido de inmersión	% Captación
1,2-Dicloroetano	0,69

Ejemplo 9: Ejemplo según la invención

Este ejemplo según la invención muestra el efecto de mezclar una agregación de resina epoxídica de novolaca fenólica y una resina epoxídica de bisfenol F, donde la viscosidad de la agregación de resinas epoxídicas se ha modificado a través de su combinación con una resina de silano con funcionalidad epoxi, de modo que 70% de los grupos epoxi se derive de la mezcla de resina epoxídica de novolaca y la resina epoxídica de bisfenol F y 30% de los grupos epoxi se derive de la resina de silano con funcionalidad epoxi donde las resinas epoxídicas combinadas son parte de una formulación de pintura pigmentada, con un agente de curado amínico y un éster de borato de trialquilo sobre la captación en % en masa de dicloruro de etileno sin añadir éter diglicídico de resorcinol.

Se fabricó una base de pintura según la presente invención y comprendía

INGREDIENTE	% EN PESO
Resina epoxídica DER 354	12,58
Resina epoxídica de novolaca DEN 431	12,58
Glicidoxipropiltrimetoxisilano	14,79
Sienita nefelínica	47,87
Dióxido de titanio	10,39
Óxido de hierro amarillo	0,77
Tixótropro de cera de poliamida	0,56
Antiespumante	0,46

La formulación de resina epoxídica pigmentada anterior (15,0 g, 0,0313 eq. epoxi) se mezcló a fondo a temperatura ambiente con una mezcla de Ancamine 2264 (de Air Products; 1,709 g, 0,0316 eq. N-H) y borato de trietilo (0,455 g, 10% en moles basado en eq. epoxi). La relación en equivalentes de hidrógenos activos a grupos epoxi es 1,00.

La mezcla se aplicó usando un aplicador cúbico de 400 micras a 3 portaobjetos de microscopio de vidrio prepesados exactamente hasta 4 decimales. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en una cabina climatizada mantenida a 23°C y 50% de humedad relativa y se dejaron curar durante 24 horas. Los revestimientos se secaron bien en el período de 24 horas. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en un horno asistido por ventilador a 80°C durante 16 horas. Al retirar del horno, los portaobjetos se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y los portaobjetos de vidrio se pesaron exactamente hasta 4 decimales. Cada portaobjetos se puso en una botella de vidrio individual que contenía dicloruro de 1,2-etileno. La captación en masa de 1,2-dicloroetano se comprobó al retirar los portaobjetos de vidrio periódicamente de su botella, secar la superficie del portaobjetos revestido y pesar rápidamente exactamente hasta 4 decimales. La captación se expresó como un % de la masa de la película original, calculada como sigue:

$$\% \text{ Captación} = \frac{\text{Masa portaobjetos sumergido} - \text{Masa portaobjetos revestido después del curado}}{\text{Masa portaobjetos revestido después del curado} - \text{Masa portaobjetos de vidrio}} \times 100$$

Los resultados dados en la tabla posterior representan la captación promedio de los tres portaobjetos después de 28 días de inmersión a temperatura ambiente.

Líquido de inmersión	% Captación
1,2-Dicloroetano	0,67

Ejemplo Comparativo 1: Ejemplo comparativo con un revestimiento basado en novolaca epoxídica fenólica como única resina epoxídica en ausencia de un compuesto borado

En este ejemplo comparativo, se ilustra la absorción relativamente alta de diversos líquidos orgánicos en un revestimiento preparado usando una novolaca epoxídica fenólica (DEN 431) como la única resina epoxídica.

DEN 431 (de Dow Chemicals; 5,0 g, 0,0285 eq. epoxi) se mezcló a fondo a temperatura ambiente con una mezcla de bis(4-aminociclohexil)metano (PACM; 1,496 g, 0,0285 eq. N-H). La relación en equivalentes de hidrógenos activos a grupos epoxi es 1,00.

La mezcla se aplicó usando un aplicador cúbico de 400 micras a 6 portaobjetos de microscopio de vidrio prepesados exactamente hasta 4 decimales. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en una cabina climatizada mantenida a 23°C y 50% de humedad relativa y se dejaron curar durante 24 horas. Los revestimientos se secaron bien en el período de 24 horas. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en un horno asistido por ventilador a 80°C durante 16 horas. Al retirar del horno, los portaobjetos se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y los portaobjetos de vidrio se pesaron exactamente hasta 4 decimales. Cada portaobjetos se puso en botellas de vidrio individuales que contenían bien acetato de vinilo o bien dicloruro de 1,2-etileno. Se usaron tres portaobjetos revestidos para cada disolvente. La captación en masa de acetato de vinilo o 1,2-dicloroetano se comprobó al retirar los portaobjetos de vidrio periódicamente de su botella, secar la superficie del portaobjetos revestido y pesar rápidamente exactamente hasta 4 decimales. La captación se expresó como un % de la masa de la película original, calculada como sigue:

$$\% \text{ Captación} = \frac{\text{Masa portaobjetos sumergido} - \text{Masa portaobjetos revestido después del curado}}{\text{Masa portaobjetos revestido después del curado} - \text{Masa portaobjetos de vidrio}} \times 100$$

Los resultados dados en la tabla posterior representan la captación promedio de los tres portaobjetos para cada líquido de inmersión después de 28 días de inmersión a temperatura ambiente. Tanto para el acetato de vinilo como para el 1,2-dicloroetano, el revestimiento muestra una captación de contaminantes superior que los revestimientos que contienen compuestos organoborados.

Líquido de inmersión	% Captación
Acetato de vinilo	1,63
1,2-Dicloroetano	17,89

Ejemplo Comparativo 2: Ejemplo comparativo con revestimiento basado en RDGE

En este ejemplo comparativo, se ilustra la baja absorción de diversos líquidos orgánicos en un revestimiento preparado usando éter diglicidílico de resorcinol (RDGE) como la única resina epoxídica.

Éter diglicidílico de resorcinol (de CVC, 8,0 g, 0,06349 eq. epoxi) se mezcló a fondo a temperatura ambiente con una mezcla de bis(4-aminociclohexil)metano (PACM) (1,1581 g, 0,02186 eq. N-H), 1-metilimidazol (0,1906 g) y 2-etil-4-metilimidazol (0,1173 g). La relación en equivalentes de hidrógenos activos a grupos epoxi es 0,34.

5 La mezcla se aplicó usando un aplicador cúbico de 400 micras a 6 portaobjetos de microscopio de vidrio prepesados exactamente hasta 4 decimales. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en una cabina climatizada mantenida a 23°C y 50% de humedad relativa y se dejaron curar durante 24 horas. Los revestimientos se secaron bien en el período de 24 horas. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en un horno asistido por ventilador a 80°C durante 16 horas. Al retirar del horno, los portaobjetos se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y los portaobjetos de vidrio se pesaron exactamente hasta 4 decimales. Cada portaobjetos se puso en una botella de vidrio individual que contenía bien acetato de vinilo o bien dicloruro de 1,2-etileno. Se usaron tres portaobjetos revestidos para cada disolvente. La captación en masa de acetato de vinilo o 1,2-dicloroetano se comprobó al retirar los portaobjetos de vidrio periódicamente de su botella, secar la superficie del portaobjetos revestido y pesar rápidamente exactamente hasta 4 decimales. La captación se expresó como un % de la masa de la película original, calculada como sigue:

$$\% \text{ Captación} = \frac{\text{Masa portaobjetos sumergido} - \text{Masa portaobjetos revestido después del curado}}{\text{Masa portaobjetos revestido después del curado} - \text{Masa portaobjetos de vidrio}} \times 100$$

Los resultados dados en la tabla posterior representan la captación promedio de los tres portaobjetos para cada líquido de inmersión después de 28 días de inmersión a temperatura ambiente.

Líquido de inmersión	% Captación
Acetato de vinilo	1,61
1,2-Dicloroetano	2,12

Una comparación entre este Ejemplo y los Ejemplos según la invención muestra que la invención hace posible obtener revestimientos que se comportan tan bien, o mejor que, revestimientos basados en RDGE, mientras que se puede prescindir del uso del RDGE altamente sensibilizador.

Ejemplo Comparativo 3: Ejemplo comparativo con revestimiento basado en RDGE y epoxifenolnololaca

En este ejemplo comparativo, se ilustra la baja absorción de diversos líquidos orgánicos en un revestimiento preparado usando una agregación de éter diglicidílico de resorcinol (RDGE) con una epoxifenolnololaca (DEN 431).

30 Se añadió éter diglicidílico de resorcinol (de Emerald Chemical Co., 5,0 g, 0,0397 eq. epoxi) a DEN 431 (de Dow chemicals, 1,529 g, 0,0087 eq. epoxi) y se mezclaron a fondo a temperatura ambiente con una mezcla de Ancamine 2264 (de Air Products, 0,956 g, 0,0177 eq. N-H), 1-metilimidazol (0,1941 g), 2-etil-4-metilimidazol (0,078 g) y tris(dimetilaminometil)fenol (0,122 g). La relación en equivalentes de hidrógenos activos a grupos epoxi es 0,37.

35 La mezcla se aplicó usando un aplicador cúbico de 400 micras a 6 portaobjetos de microscopio de vidrio prepesados exactamente hasta 4 decimales. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en una cabina climatizada mantenida a 23°C y 50% de humedad relativa y se dejaron curar durante 24 horas. Los revestimientos se secaron bien en el período de 24 horas. A continuación, los portaobjetos revestidos se pusieron en un horno asistido por ventilador a 80°C durante 16 horas. Al retirar del horno, los portaobjetos se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y los portaobjetos de vidrio se pesaron exactamente hasta 4 decimales. Cada portaobjetos se puso en una botella de vidrio individual que contenía bien acetato de vinilo o bien dicloruro de 1,2-etileno. Se usaron tres portaobjetos revestidos para cada disolvente. La captación en masa de acetato de vinilo o 1,2-dicloroetano se comprobó al retirar los portaobjetos de vidrio periódicamente de su botella, secar la superficie del portaobjetos revestido y pesar rápidamente exactamente hasta 4 decimales. La captación se expresó como un % de la masa de la película original, calculada como sigue:

$$\% \text{ Captación} = \frac{\text{Masa portaobjetos sumergido} - \text{Masa portaobjetos revestido después del curado}}{\text{Masa portaobjetos revestido después del curado} - \text{Masa portaobjetos de vidrio}} \times 100$$

Los resultados dados en la tabla posterior representan la captación promedio de los tres portaobjetos para cada líquido de inmersión después de 28 días de inmersión a temperatura ambiente.

50

ES 2 804 124 T3

Líquido de inmersión	% Captación
Acetato de vinilo	3,18
1,2-Dicloroetano	2,93

Una comparación entre este Ejemplo y los Ejemplos según la invención muestra que la invención hace posible obtener revestimientos que se comportan tan bien, o mejor que, revestimientos basados en RDGE, mientras que se puede prescindir del uso del RDGE altamente sensibilizador.

REIVINDICACIONES

1. Método para proveer de un revestimiento a una superficie metálica o de hormigón de una instalación química, que comprende las etapas de
- 5 - proporcionar una composición de revestimiento de dos componentes, en donde el primer componente comprende una resina epoxídica y el segundo componente comprende un agente de curado amínico para la resina epoxídica, comprendiendo además la composición de revestimiento un compuesto organoborado de la fórmula $BX_1X_2X_3$, en la que X_1 , X_2 y X_3 se seleccionan independientemente de $-Y_1$ y $-OY_2$, en donde Y_1 se selecciona independientemente de grupos alquilo C1-C12 monovalentes y grupos arilo C6-C12 monovalentes, e Y_2 se selecciona independientemente de grupos alquilo C1-C12 monovalentes y grupos arilo C6-C12 monovalentes, y en donde al menos uno de X_1 , X_2 y X_3 es un grupo $-OY_2$,
 - 10 - combinar el primer componente y el segundo componente para formar una composición de revestimiento,
 - aplicar la composición de revestimiento a la superficie de una instalación química para formar una capa de revestimiento, y
 - permitir que la capa de revestimiento se cure a una temperatura en el intervalo de 0 a 50°C.
- 15 2. Método según la reivindicación 1, en el que la capa de revestimiento se somete adicionalmente a una etapa de poscurado a una temperatura por encima de 50°C.
3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la instalación química es una chimenea, una tubería o un depósito, p. ej., un depósito de carga o un depósito de almacenamiento.
- 20 4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto organoborado está presente en una cantidad tal que
- 25 - cuando la relación en equivalentes de hidrógenos activos en el agente o los agentes de curado a los grupos epoxi presentes en la composición sea 1,00:1,00 o superior, el número de grupos $B-OY_2$ presentes en la composición sea igual a 5 - 80% del número de grupos epoxi presentes en la composición, más preferiblemente 10 - 50%, lo más preferiblemente 20 - 40%, y
 - 30 - cuando la relación en equivalentes de hidrógenos activos en el agente o los agentes de curado a los grupos epoxi presentes en la composición esté por debajo de 1,00:1,00, el número de grupos $B-OY_2$ presentes en la composición sea igual a 5 - 80% del número de hidrógenos activos en el agente o los agentes de curado, preferiblemente 10 - 50%, lo más preferiblemente 20 - 40%.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que Y_1 y/o Y_2 se seleccionan independientemente de grupos alquilo C1-C8 y grupos arilo C6-C8, en particular, Y_1 e Y_2 se seleccionan ambos independientemente de grupos alquilo C1-C8 y grupos arilo C6-C8.
- 35 6. Método según la reivindicación 5, en el que Y_1 y/o Y_2 se seleccionan independientemente de grupos alquilo C2-C5.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la totalidad de X_1 , X_2 y X_3 son grupos $-OY_2$ seleccionados independientemente, seleccionándose en particular independientemente los grupos Y_2 de grupos alquilo C1-C8 y grupos arilo C6-C8, más en particular grupos alquilo C2-C5.
- 40 8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición de revestimiento comprende menos de 10% en peso de RDGE (éter diglicidílico de resorcinol), en particular menos de 5% en peso de RDGE, por ejemplo menos de 2% en peso de RDGE.
- 45 9. Instalación química que comprende una superficie metálica o de hormigón provista de un recubrimiento de una composición de revestimiento curada, en la que la composición de revestimiento se deriva de una composición de revestimiento que comprende una resina epoxídica y un agente de curado amínico para la resina epoxídica, comprendiendo además la composición de revestimiento un compuesto organoborado de la fórmula $BX_1X_2X_3$, en la que X_1 , X_2 y X_3 se seleccionan independientemente de $-Y_1$ y $-OY_2$, en donde Y_1 se selecciona independientemente

de grupos alquilo C1-C12 monovalentes y grupos arilo C6-C12 monovalentes, e Y2 se selecciona independientemente de grupos alquilo C1-C12 monovalentes y grupos arilo C6-C12 monovalentes, y en donde al menos uno de X1, X2 y X3 es un grupo -OY2.

5 10. Instalación química según la reivindicación 9, que es una chimenea, una tubería o un depósito, p. ej., un depósito de carga o un depósito de almacenamiento.

10 11. Instalación química según la reivindicación 9 o 10, en la que Y1 y/o Y2 se seleccionan independientemente de grupos alquilo C1-C8 y grupos arilo C6-C8, en particular, Y1 e Y2 se seleccionan ambos independientemente de grupos alquilo C1-C8 y grupos arilo C6-C8.

15 12. Instalación química según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en la que la totalidad de X1, X2 y X3 son grupos -OY2 seleccionados independientemente, seleccionándose en particular independientemente los grupos Y2 de grupos alquilo C1-C8 y grupos arilo C6-C8, más en particular grupos alquilo C2-C5.

20 13. Composición de revestimiento adecuada para proveer de un revestimiento a una superficie metálica o de hormigón de una instalación química, en donde la composición de revestimiento es una composición de revestimiento de dos componentes en la que el primer componente comprende una resina epoxídica y el segundo componente comprende un agente de curado amínico para la resina epoxídica, comprendiendo además la composición de revestimiento un compuesto organoborado de la fórmula BX₁X₂X₃, en la que X1, X2 y X3 se seleccionan independientemente de -Y1 y -OY2, en donde Y1 se selecciona independientemente de grupos alquilo C1-C12 monovalentes y grupos arilo C6-C12 monovalentes, e Y2 se selecciona independientemente de grupos alquilo C1-C12 monovalentes y grupos arilo C6-C12 monovalentes, y en donde al menos uno de X1, X2 y X3 es un grupo -OY2, y en donde el compuesto organoborado está presente en una cantidad tal que

25 - cuando la relación en equivalentes de hidrógenos activos en el agente o los agentes de curado a los grupos epoxi presentes en la composición sea 1,00:1,00 o superior, el número de grupos B-OY2 presentes en la composición sea igual a 5 - 80% del número de grupos epoxi presentes en la composición, más preferiblemente 10 - 50%, lo más preferiblemente 20 - 40%, y

30 - cuando la relación en equivalentes de hidrógenos activos en el agente o los agentes de curado a los grupos epoxi presentes en la composición esté por debajo de 1,00:1,00, el número de grupos B-OY2 presentes en la composición sea igual a 5 - 80% del número de hidrógenos activos en el agente o los agentes de curado, preferiblemente 10 - 50%, lo más preferiblemente 20 - 40%.

35 14. Composición de revestimiento según la reivindicación 13, en la que Y1 y/o Y2 se seleccionan independientemente de grupos alquilo C1-C8 y grupos arilo C6-C8, en particular, Y1 e Y2 se seleccionan ambos independientemente de grupos alquilo C1-C8 y grupos arilo C6-C8.

15. Composición de revestimiento según la reivindicación 14, en donde la totalidad de X1, X2 y X3 son grupos -OY2 seleccionados independientemente, seleccionándose en particular independientemente los grupos Y2 de grupos alquilo C1-C8 y grupos arilo C6-C8, más en particular grupos alquilo C2-C5.