

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 31638 B1** (51) Cl. internationale : **C08G 59/30; C09D 163/02**

(43) Date de publication :
02.08.2010

(21) N° Dépôt :
32656

(22) Date de Dépôt :
26.02.2010

(30) Données de Priorité :
09.08.2007 EP 07114118.8 ; 28.08.2007 US 60/968,435

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/EP2008/060368 07.08.2008

(71) Demandeur(s) :
Akzo Nobel Coatings International B.V., VELPERWEG 76 NL-6824 BM ARNHEM (NL)

(72) Inventeur(s) :
NIXON, Steven Alister ; PRITCHARD, Susan ; ANDREWS, Adrian Ferguson

(74) Mandataire :
SABA & CO

(54) Titre : **COMPOSITION DE REVÊTEMENT ÉPOXY À TENEUR ÉLEVÉE EN MATIÈRE SÈCHE**

(57) Abrégé : LA PRÉSENTE INVENTION A POUR OBJET UNE COMPOSITION DE REVÊTEMENT COMPRENANT LE PRODUIT DE RÉACTION D'UN TÉTRA-ALCOXYORTHOSILICATE OU D'UN OLIGOMÈRE PARTIELLEMENT CONDENSÉ DE CELUI-CI ET D'UNE RÉSINE ÉPOXY CONTENANT DES GROUPES HYDROXYLES, LADITE COMPOSITION DE REVÊTEMENT AYANT UNE TENEUR EN MATIÈRE SÈCHE D'AU MOINS 70 % EN VOLUME ET / OU UNE TENEUR EN COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS (COV) NE DÉPASSANT PAS 250 G/L. CETTE COMPOSITION DE REVÊTEMENT DONNE UN DURCISSEMENT RAPIDE AUX TEMPÉRATURES AMBIANTES ET SOUS-AMBIANTES ET UNE DURÉE DE VIE EN POT PROLONGÉE.

ABREGÉ

La présente invention a pour objet une composition de revêtement comprenant le produit de réaction d'un tétra-alcoxyorthosilicate ou d'un oligomère partiellement condensé de celui-ci et d'une résine époxy contenant des groupes hydroxyles, ladite composition de revêtement ayant une teneur en matière sèche d'au moins 70 % en volume et / ou une teneur en composés organiques volatils (COV) ne dépassant pas 250 g/L. Cette composition de revêtement donne un durcissement rapide aux températures ambiantes et sous-ambiantes et une durée de vie en pot prolongée.

(QUINZE PAGES)

**Akzo Nobel Coatings
International B.V.
P. P. SABA & CO., Casablanca**

COMPOSITION DE REVETEMENT EPOXY A TENEUR ELEVEE EN MATIERE SECHE 3'2 6 5 6

La présente invention concerne une composition de revêtement comprenant une résine époxy modifiée par des silicates.

5 Dans ce mémoire descriptif, le terme "silicate" désigne un composé où les atomes de silicium sont uniquement liés à des atomes d'oxygène et non pas à des atomes de carbone.

10 Une résine époxy modifiée par des silicates est connue d'après le EP 1 114 834, qui révèle des compositions comprenant une résine époxy modifiée par du silicium contenant un alcoxy, qui peut être obtenue moyennant une condensation par désalcoolisation d'une résine époxy de type bisphénol – c.-à-d. une résine époxy aromatique et d'un alcoxysilane hydrolysable. Cette composition a une teneur élevée en solvant et, de ce fait, une faible teneur en matière sèche, typiquement 60% en volume ou moins. En plus, cette composition est durcie à des températures élevées, typiquement 135-175°C.

20 On s'est considérablement inquiété au cours des dernières années en ce qui concerne la libération des solvants volatils dans l'atmosphère et il s'est avéré nécessaire de réduire la teneur des compositions de revêtement en solvant organique volatil. Ceci n'a pas été aisé pour les compositions de revêtement à appliquer par atomisation, rouleau ou pinceau, en particulier pour les compositions de revêtement qui doivent être appliquées et durcies rapidement à la température ambiante – comme les compositions de revêtement des grandes structures comme les navires, les ponts, les bâtiments, les établissements industriels et les appareils de forage pétrolier – car elles nécessitent une viscosité relativement basse inférieure à 20 poises.

30 Les compositions de revêtement doivent généralement contenir un polymère afin de conférer des propriétés filmogènes, mais tout polymère utilisé doit avoir un poids moléculaire suffisant et conférer la viscosité basse requise, en particulier après la pigmentation. Toutefois, les polymères de basse viscosité nécessitent souvent de longues périodes de durcissement pour développer des propriétés mécaniques satisfaisantes, en particulier quand durcis à une basse température.

35 On a constaté avec surprise que les résines époxy modifiées par des silicates peuvent être utilisées pour formuler des compositions de revêtement à teneur élevée en matière sèche ayant des propriétés de durcissement rapide aux températures ambiantes et sous-ambiantes.

40 La présente invention concerne une composition de revêtement comprenant le produit de réaction d'un tétra-alcoxyorthosilicate ou d'un oligomère partiellement condensé de celui-ci et d'une résine époxy contenant des groupes hydroxyles, ladite composition de revêtement ayant une teneur en matière sèche d'au moins 70% en volume et/ou une teneur en composés organiques volatils (COV) ne dépassant pas 250 g/l.

Il est essentiel que la composition de revêtement contienne le produit de réaction et non seulement un mélange du tétra-alcoxyorthosilicate (partiellement hydrolysé) et de la résine époxy. Le produit de réaction est obtenu en faisant réagir le tétra-alcoxyorthosilicate (partiellement hydrolysé) et la résine époxy sous une température croissante et en présence d'un catalyseur, comme décrit ci-après de façon plus détaillée.

Le produit de réaction du tétra-alcoxyorthosilicate (partiellement condensé) et de la résine époxy (également désignée par résine époxy modifiée par des silicates) a éventuellement une viscosité tellement faible qui pourrait même éviter l'emploi d'un solvant additionnel. En plus, la composition de revêtement conformément à l'invention a une durée de vie en pot prolongée.

Dans le présent mémoire descriptif, l'expression "teneur élevée en matière sèche" désigne des teneurs en matière sèche d'au moins 70% en volume (vol%), plus préférablement d'au moins 80% en volume et le mieux d'au moins 85% en volume, sur la base du poids total de la composition de revêtement. La teneur maximale en matière sèche ne dépasse pas généralement 95% en volume. La teneur en matière sèche de la composition peut être déterminée d'après la norme ASTM D 5201-01.

De préférence, la teneur en composés organiques volatils (COV) de la composition de revêtement ne dépasse pas 250 g/l et, fort préférablement, est inférieure à 100 g/l de solvant par litre de la composition. Le taux de COV peut être mesuré conformément à la méthode de référence numéro 24 de l'EPA en conjonction avec la norme ASTM D 3960-02.

Les valeurs ci-dessus désignent celles de la composition de revêtement complète. D'où, si la composition de revêtement est une composition à deux composants, les valeurs désignent la teneur en matière sèche et la COV de la composition après le mélange des deux composants.

Le tétra-alcoxyorthosilicate et les oligomères partiellement condensés de celui-ci éventuellement utilisés pour préparer la résine époxy modifiée par des silicates sont représentés par la formule :



où chaque R est indépendamment sélectionné parmi des groupes alkyles et aryles ayant jusqu'à 6 atomes de carbone et des groupes -Si(OR)_3 , et $n=1-20$.

Dans un mode de réalisation préféré, R est sélectionné parmi méthyle, éthyle, propyle, isopropyle et butyle ; plus préférablement, R est éthyle.

Les exemples de tétra-alcoxyorthosilicates appropriés sont tétraméthoxyorthosilicate, tétraéthoxyorthosilicate, tétra-propoxyorthosilicate, tétra-isopropoxyorthosilicate, tétra-butoxyorthosilicate et les formes partiellement polymérisées/oligomérisées de ceux-ci. Un tétra-alcoxyorthosilicate préféré est un tétraéthoxyorthosilicate partiellement oligomérisé comme les tétraéthoxyorthosilicates TES40 (Wacker) et Dynasil 40 (Degussa) vendus sur le marché.

La résine époxy contenant des groupes hydroxyles éventuellement utilisée dans la présente invention peut être une résine époxy aromatique ou aliphatique. De préférence, la résine époxy est une résine époxy aliphatique. Plus préférablement, un mélange d'une ou de plusieurs résines époxy aliphatiques et d'une ou de plusieurs résines époxy aromatiques avec des groupes hydroxyles est utilisé. Les résines époxy aliphatiques modifiées par des silicates, des mélanges modifiés par des silicates d'une ou de plusieurs résines époxy aromatiques et d'une ou de plusieurs résines époxy aliphatiques ont une viscosité inférieure à celle des résines époxy aromatiques modifiées par des silicates. D'où, les résines époxy aliphatiques modifiées par des silicates, facultativement en combinaison avec une ou plusieurs résines époxy aromatiques modifiées par des silicates, peuvent être utilisées pour formuler des compositions de revêtement avec une viscosité inférieure et, de ce fait, une teneur supérieure en matière sèche et une COV inférieure à celles des résines époxy aromatiques modifiées par des silicates.

Ainsi, la présente invention concerne également des résines époxy modifiées par des silicates que l'on peut obtenir moyennant une condensation par désalcoolisation d'un tétra-alcoxyorthosilicate et d'un mélange (i) d'une ou de plusieurs résines époxy aliphatiques contenant des groupes hydroxyles et (ii) d'une ou de plusieurs résines époxy aromatiques contenant des groupes hydroxyles.

Les exemples de résines époxy aliphatiques contenant des groupes hydroxyles incluent des résines époxy de type bisphénol A hydrogénées et des polyglycidyléthers d'alcools polyhydriques comme le triglycidyléther de triméthylolpropane, le tétraglycidyléther de pentaérythritol, le tétraglycidyléther de dipentaérythritol, le diglycidyléther de butanediol et le diglycidyléther de l'hexanediol.

Les exemples de résines époxy aromatiques contenant des groupes hydroxyles sont des résines époxy de type bisphénol et des résines novolaques partiellement hydrolysées. Les résines époxy de type bisphénol peuvent être obtenues en faisant réagir des bisphénols et des haloépoxydes comme l'épichlorohydrine ou la β -méthylépichlorohydrine. Les bisphénols appropriés peuvent être obtenus par une réaction entre un phénol ou un 2,6-dihalophénol et des aldéhydes ou des cétones comme le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone, l'acétophénone, la cyclohexanone ou la benzophénone, par une oxydation du dihydroxyphénylsulfide avec un peracide et par une éthérisation d'une ou de plusieurs hydroquinones.

La résine époxy peut être partiellement réagie avec une amine secondaire avant d'être réagie avec le tétra-alcoxyorthosilicate.

L'équivalent époxy des résines époxy contenant des groupes hydroxyles est de préférence environ 180 à environ 5,000 g/éq, plus préférablement 180 à 1,000 g/éq. Avec un équivalent époxy inférieur à 180 g/éq, le nombre de groupes hydroxyles capables de réagir avec le tétra-alcoxyorthosilicate sera trop petit pour créer une liaison suffisante entre la résine époxy et le tétra-alcoxyorthosilicate. Avec un équivalent époxy supérieur à 5,000 g/éq, le nombre de groupes hydroxyles sera

tellement grand que la condensation sera difficile à contrôler et qu'une gélification rapide peut survenir.

La résine époxy modifiée par des silicates peut être obtenue moyennant une condensation par désalcoolisation du tétra-alcoxyorthosilicate (partiellement hydrolysé) et de la résine époxy contenant des groupes hydroxyles. Les groupes hydroxyles, en partie ou en entier, de la résine époxy réagissent avec le tétra-alcoxyorthosilicate (partiellement hydrolysé) durant la condensation par désalcoolisation.

Le rapport pondéral de la résine époxy au tétra-alcoxyorthosilicate varie de préférence dans la marge de 1:10 à 10:1, plus préférentiellement de 1:1 à 5:1.

De préférence, le rapport de groupes alcoxy du tétra-alcoxyorthosilicate (partiellement hydrolysé) aux groupes hydroxyles de la résine époxy varie dans la marge de 2:1 à 100:1, plus préférentiellement dans la marge de 3:1 à 50:1 et le mieux dans la marge de 4:1 à 12:1. Un rapport stœchiométrique est indésirable car, avec une résine époxy ayant en moyenne plus d'un groupe hydroxyle par molécule, le produit pourrait former un gel intraitable. En outre, bien qu'il soit possible d'utiliser un excès de groupes hydroxyles, le produit résultant aurait une viscosité supérieure et ne réaliserait pas de séchage rapide.

La réaction de condensation par désalcoolisation peut être effectuée en chauffant, en présence d'un catalyseur, un mélange de la résine époxy et du tétra-alcoxyorthosilicate (partiellement hydrolysé). Les tétra-alcoxyorthosilicates sont faiblement compatibles avec les polymères organiques et subiront une séparation de phase quand mélangés avec ces derniers, contrairement aux silanes contenant une ou plusieurs liaisons Si-C, qui présentent une meilleure compatibilité avec les polymères organiques et qui forment aisément des mélanges homogènes. Au chauffage en présence d'un catalyseur approprié, une réaction entre les groupes hydroxyles de la résine époxy et l'orthosilicate a lieu, comme c'est mis en évidence par des changements du spectre ^1H NMR de la résine époxy. Au fur et à mesure que la réaction se poursuit, la miscibilité des deux composants s'améliore produisant un mélange monophasique homogène.

La température de la réaction varie de préférence dans la marge de 50°C à 130°C, plus préférentiellement de 70 à 110°C. La réaction est de préférence effectuée pendant environ 1 à environ 15 heures et dans des conditions essentiellement anhydres dans le but de prévenir les réactions de polycondensation du tétra-alcoxyorthosilicate.

Les catalyseurs appropriés de cette réaction de condensation par désalcoolisation sont des catalyseurs conventionnellement connus qui n'induisent pas d'ouverture du cycle époxy. Les exemples de tels catalyseurs sont les métaux comme le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium, le magnésium, le calcium, le baryum, le strontium, le zinc, l'aluminium, le titane, le cobalt, le germanium, l'étain, le plomb, l'antimoine, l'arsenic, le cérium, le bore, le cadmium et le manganèse, leurs oxydes, sels d'acide organique, halogénures ou alcoxydes. Les composés organotitanniques et organostanniques sont des catalyseurs préférés. Particulièrement préférés sont les composés de dilaurate de dibutylétain et de titane de tétraalkyle.

Toutefois, les catalyseurs basiques, comme les amines, doivent être évités, car ils peuvent réagir directement avec les groupes époxy sur la résine époxy ou favoriser des réactions indésirables d'homopolymérisation des groupes époxy.

5 La résine époxy modifiée par des silicates résultante peut contenir une résine époxy non réagie et/ou un tétra-alcoxyorthosilicate non réagi. Le tétra-alcoxyorthosilicate non réagi peut être converti en silice par hydrolyse et condensation. Afin de favoriser l'hydrolyse et la condensation, une petite quantité d'eau peut être ajoutée à la résine époxy modifiée par des silicates lors de l'utilisation.

10 La composition de revêtement conformément à la présente invention peut adopter la forme d'une composition à un composant ou à deux composants (en deux paquets).

Dans une composition à un composant, la résine époxy doit être réagie au préalable avec une amine secondaire avant d'être réagie avec le tétra-alcoxyorthosilicate (partiellement hydrolysé) et peut être durcie à l'humidité. Ainsi, cette composition doit être essentiellement exempte d'humidité.

15 Une composition à deux composants contiendra un durcisseur dans un paquet séparé. Ainsi, le premier paquet contiendra la résine époxy modifiée par des silicates, le second paquet un durcisseur époxy-réactif. Le premier paquet est de préférence sans bases ni autres composés capables de réagir avec les fonctionnalités époxy de la résine époxy modifiée par des silicates. Il est particulièrement préféré
20 que le premier paquet soit exempt d'amines. En plus, le premier paquet doit être essentiellement exempt d'humidité.

Dans ce mémoire descriptif, l'expression "essentiellement exempt d'humidité" signifie contenir moins que 1.0% en poids, plus préféablement moins que 0.5% en poids et le mieux moins que 0.1% en poids d'eau.

25 Le durcisseur époxy-réactif présent dans la composition de revêtement à 2 composants peut être tout durcisseur habituellement connu en tant que durcisseur des résines époxy. Les exemples de tels durcisseurs sont les durcisseurs des résines phénoliques, les durcisseurs polyamines, les durcisseurs polythiols, les durcisseurs polyanhydrides et les durcisseurs d'acide polycarboxylique; les durcisseurs
30 polyamines étant préférés. Facultativement, le durcisseur peut comporter un organosiloxane aminofonctionnel qui est capable de réagir avec les deux groupes époxy et alcoxy-silicates.

Les exemples de durcisseurs des résines phénoliques sont la résine phénolique de type novolaque, la résine bisphénolique de type novolaque et le poly p-vinylphénol.

35 Les exemples de durcisseurs polyamines sont la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine, la tétraéthylènepentamine, le dicyandiamide, l'amine du polyamide, une résine polyamide, des composés à base de cétimine, l'isophoronediamine, la m-xylènediamine, la m-phénylènediamine, le 1,3-bis(aminométhyl)cyclohexane, la N-aminoéthylpipérazine, le 4,4'-
40 diaminodiphénylméthane, le 4,4'-diamino-3,3'-diéthyl-diphénylméthane, le diaminodiphénylsulfone, et des adduits de ces amines. De tels adduits peuvent être préparés en faisant réagir l'amine avec un composé réactif approprié comme une

résine époxy. Ceci réduira la teneur en amine libre du durcisseur, l'adaptant à l'emploi dans des conditions de basse température et/ou d'humidité élevée.

Les exemples de durcisseurs d'acide polycarboxylique incluent l'anhydride phtalique, l'anhydride tétrahydrophthalique, l'anhydride méthyltétrahydrophthalique, l'anhydride 3,6-endométhylènetétrahydrophthalique, l'anhydride hexachloroendométhylènetétrahydrophthalique et l'anhydride méthyl-3,6-endométhylènetétrahydrophthalique.

La quantité de durcisseur présente dans la composition de revêtement à deux composants est de préférence telle que le rapport équivalent des groupes fonctionnels contenant l'hydrogène actif dans le durcisseur aux groupes époxy de la résine époxy modifiée par des silicates varie d'environ 0.2 à 2.

En plus, la composition de revêtement à deux composants peut contenir un accélérateur qui sert à accélérer la réaction de durcissement. Les exemples d'accélérateurs appropriés sont les amines tertiaires comme le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène, la triéthylènediamine, la benzyldiméthylamine, la triéthanolamine, le diméthylaminoéthanol et le tris-(diméthylaminométhyl)phénol ; les imidazoles comme le 2-méthylimidazole, le 2-phénylimidazole, le 2-phényl-4-méthylimidazole et le 2-heptadécylimidazole ; les phosphines organiques comme la tributylphosphine, la méthyldiphénylphosphine, la triphénylphosphine, la diphénylphosphine et la phénylphosphine ; le nonylphénol ; l'acide salicylique ; le diazabicyclooctane ; le nitrate de calcium.

L'accélérateur est de préférence utilisé en une quantité de 0.1 à 5 parties en poids pour 100 parties en poids de résine époxy modifiée par des silicates.

L'accélérateur peut être présent dans le premier paquet (contenant la résine époxy modifiée par des silicates) et/ou le second paquet (contenant le durcisseur).

La composition de revêtement conformément à l'invention peut également contenir un composé qui agit comme catalyseur de la condensation Si-O-Si. En général, le revêtement est capable de durcir dans les conditions de température et d'humidité ambiantes en un revêtement sec au toucher en l'espace de 2 à 20 heures même en l'absence d'un tel catalyseur, mais un catalyseur serait souhaitable pour produire un durcissement plus rapide.

Un exemple de catalyseur de la condensation Si-O-Si est un composé d'alcoxytitanate, par exemple un composé chélaté de titane comme un bis(acétylacétonate)dialcoxyde de titane, par exemple le bis(acétylacétonate)diisopropoxyde de titane, un bis(acétoacétate)dialcoxyde de titane, par exemple le bis(éthyl-acétoacétate)diisopropoxyde de titane ou un titanate d'alcanolamine, par exemple le bis(triéthanolamine)diisopropoxyde de titane, ou un composé d'alcoxytitanate qui n'est pas un chélate comme un tétra(isopropyl)titanate ou un tétrabutyltitanate. De tels composés de titane contenant des groupes alcoxy liés au titane sans doute n'agissent pas seuls comme catalyseurs, étant donné que le groupe alcoxyde de titane est hydrolysable et que le catalyseur peut se lier à la composition durcie par des liaisons Si-O-Ti. La présence de telles fractions de titane dans la composition durcie peut être avantageuse du fait qu'elle confère une meilleure

stabilité thermique. Le composé de titane peut par exemple être utilisé à 0.1 à 5% en poids du liant. Les composés alcoxydes correspondants de zirconium ou d'aluminium sont également utiles comme catalyseurs.

- 5 Un catalyseur alternatif de la condensation Si-O-Si est un nitrate d'un ion métallique polyvalent comme le nitrate de calcium, le nitrate de magnésium, le nitrate d'aluminium, le nitrate de zinc ou le nitrate de strontium. Le nitrate de calcium est un catalyseur efficace pour durcir un silicate par la condensation Si-O-Si lorsque la composition inclut également une amine organique. Le nitrate de calcium est de préférence utilisé en forme tétrahydratée, toutefois d'autres formes
- 10 hydratées peuvent être utilisées. Le taux de catalyseur de nitrate de calcium requis généralement ne dépasse pas 3% en poids du liant, par exemple 0.05 à 3% en poids. Les revêtements durcis en utilisant un catalyseur de nitrate de calcium sont particulièrement résistants au jaunissement lors de l'exposition à la lumière du soleil.
- 15 Un autre exemple de catalyseur approprié est un composé organostannique, par exemple un dicarboxylate de dialkylétain comme le dilaurate de dibutylétain ou le diacétate de dibutylétain. Un tel catalyseur organostannique peut par exemple être utilisé à 0.05 à 3% en poids, sur la base du poids de la résine époxy modifiée par des silicates.
- 20 D'autres composés efficaces à titre de catalyseurs dans les compositions de revêtement de l'invention sont des sels organiques, comme les carboxylates, du bismuth, par exemple le tris(néodécanoate) de bismuth. Les sels organiques et/ou les chélates d'autres métaux comme le zinc, l'aluminium, le zirconium, l'étain, le calcium, le cobalt ou le strontium, par exemple l'acétylacétonate de zirconium,
- 25 l'acétate de zinc, l'acétylacétonate de zinc, l'octoate de zinc, l'octoate stanneux, l'oxalate stanneux, l'acétylacétonate de calcium, l'acétate de calcium, le 2-éthylhexanoate de calcium, le naphténoate de cobalt, le dodécylbenzènesulfonate de calcium ou l'acétate d'aluminium, peuvent également être efficaces à titre de catalyseurs.
- 30 La composition de revêtement de l'invention peut contenir un ou plusieurs ingrédients additionnels. Elle peut contenir des solvants, à condition que la teneur en matière sèche soit au moins 70% en volume. Elle peut également contenir un ou plusieurs pigments, par exemple le dioxyde de titane (pigment blanc), des pigments colorés comme l'oxyde de fer jaune ou rouge ou un pigment de phtalocyanine et/ou
- 35 un ou plusieurs pigments renforceurs comme l'oxyde de fer micacé ou la silice cristalline et/ou un ou plusieurs pigments anticorrosion comme le zinc métallique, le phosphate de zinc, la wollastonite ou un chromate, molybdate ou phosphonate et/ou un pigment de charge comme le barytine, le talc ou le carbonate de calcium. La composition peut également contenir un ou plusieurs épaississants comme les fines
- 40 particules de silice, la bentonite, l'huile de ricin hydrogénée ou la cire de polyamide, un ou plusieurs plastifiants, les dispersants pour pigments, les stabilisants, les agents de libération de la moisissure, les modificateurs de surface, les agents ignifuges, les antibactériens, les anti-moisissures, les agents fluidifiants et les agents antimousse, etc.

La composition de revêtement de l'invention se durcit en général aux températures ambiantes ou même inférieures, par exemple à -5 jusqu'à 30°C, et peut ainsi être appliquée sur de grandes structures où un thermodurcissement est peu pratique. La composition de revêtement de l'invention peut au besoin être alternativement durcie à des températures élevées, par exemple à 30 ou 50°C jusqu'à 100 ou 130°C. L'hydrolyse des groupes alcoxy liés par du silicium dépend de la présence d'humidité : dans presque tous les climats l'humidité atmosphérique est suffisante, mais une quantité contrôlée d'humidité doit éventuellement être ajoutée au revêtement lors du durcissement aux températures sous-ambiantes ou lors du durcissement dans des endroits à très faible humidité (comme le désert). L'eau est de préférence conditionnée séparément de tout composé ou polymère contenant des groupes alcoxy liés par du silicium.

La composition de revêtement de l'invention peut être utilisée comme couche de finition et/ou couche primaire. Les compositions de revêtement contenant une proportion relativement élevée de silicates reflètent un important éclat qui se conserve remarquablement lors de l'exposition aux intempéries et aux UV. Elles conviennent en particulier pour revêtir des substrats qui sont exposés aux effets du temps, comme la lumière du soleil, pendant de longues périodes avant d'être recouverts d'un revêtement secondaire. Le meilleur éclat peut être réalisé si la composition de revêtement comprend un solvant organique (thinner) comme le xylène, bien que l'emploi d'un solvant ne soit pas généralement requis dans les compositions de revêtement de l'invention. La composition de revêtement peut contenir un alcool, par exemple l'éthanol ou le butanol, de préférence conditionné dans le premier paquet, afin de prolonger la durée de vie en pot et contrôler la vitesse initiale de durcissement. Une couche de finition conformément à l'invention peut être appliquée sur diverses couches primaires, par exemple des primaires inorganiques au silicate de zinc ou des primaires organiques au silicate riches en zinc ainsi que des primaires organiques, comme une résine époxy, contenant le métal zinc, des pigments anticorrosion, des lamelles métalliques ou des pigments barrières. La composition de revêtement de l'invention présente une adhérence particulièrement bonne aux revêtements inorganiques au silicate de zinc sans couche barrière ni couche voile intermédiaire. Une composition de revêtement de l'invention peut également être appliquée comme couche de finition directement sur des revêtements en aluminium ou en zinc enduits par métallisation au pistolet, auquel cas elle agit comme vernis d'impression et comme couche supérieure, ou sur l'acier galvanisé, l'acier inoxydable, l'aluminium ou des surfaces en plastique comme du polyester renforcé de fibres de verre ou un enduit gélifié en polyester. La composition de revêtement peut être utilisée par exemple comme couche de finition sur des bâtiments, des structures en acier, des automobiles, des avions et d'autres véhicules, ainsi que des machines industrielles générales et des accessoires. La couche de finition peut être pigmentée ou peut être une couche transparente (non pigmentée), en particulier sur les voitures ou les yachts. La composition de revêtement peut être appliquée directement sur l'acier au carbone préparé comme couche primaire ou couche de finition.

La composition de revêtement de l'invention peut alternativement être utilisée comme couche primaire protectrice, en particulier sur des surfaces en acier, comme les ponts, les oléoducs, les établissements ou les bâtiments industriels, les installations pétrolières ou les navires. A cette fin, elle est en général pigmentée avec des pigments anticorrosion. Elle peut être pigmentée par exemple avec une poussière de zinc ; les compositions de revêtement de l'invention ont une performance anticorrosion semblable aux revêtements au silicate de zinc connus mais sont moins sensibles au craquelage et peuvent être facilement recouvertes d'un revêtement secondaire, par exemple d'une couche de finition conformément à la présente invention. Les compositions de revêtement primaire conformément à l'invention peuvent être utilisées comme peintures d'entretien et peintures de réparation sur des surfaces moins que parfaites comme l'acier vieilli grenailé ou "ginger" (acier qui est grenailé et qui a commencé à former de petites taches de rouille), l'acier patinable fait main et les revêtements vieillis.

Les revêtements produits par la composition de l'invention affichent une bonne flexibilité et adhérence sur la plupart des surfaces et possèdent une résistance élevée à la chaleur jusqu'à 150°C et habituellement jusqu'à 200°C, ainsi qu'une résistance remarquable à l'exposition aux UV.

Il faudrait noter aussi qu'au lieu des tétra-alcoxyorthosilicates d'autres espèces réagissant à l'humidité comme les titanates peuvent être utilisées pour modifier les résines époxy.

EXEMPLES

Exemple 1

Dans cet exemple, une résine époxy modifiée par des silicates est préparée en faisant réagir un mélange de résines époxy aromatiques de type bisphénol A contenant des groupes hydroxyyles avec un tétra-alcoxyorthosilicate partiellement condensé, en présence d'un catalyseur.

Un tétra-alcoxyorthosilicate partiellement condensé (TES40) (119.88 g), le titanate de tétra-n-butyle (0.60 g) et deux résines époxy aromatiques de type bisphénol A contenant des groupes hydroxyyles - DER 331 (376.74g ; une résine liquide sans solvant) et Epikote 836-X-80 (102.78g ; une résine semi-solide contenant 20% en poids de xylène) - sont chargés dans une cuve à réaction de 700 ml munie d'un agitateur, d'un condensateur, d'un thermocouple et d'une purge N₂. La cuve à réaction est purgée avec de l'azote pendant 15 minutes et les réactifs sont par la suite chauffés à 100°C. La température de la réaction est maintenue à 100°C pendant 3 heures avant le refroidissement du produit de réaction à 40°C et son déchargement.

On observe que les réactifs sont initialement incompatibles les uns avec les autres. Toutefois, après 30 minutes à 100°C, la cuve contient un liquide transparent, homogène et mobile. La viscosité du liquide résultant est 12 poises comme mesurée à 25°C au moyen d'un viscosimètre à cône et plaque Sheen, d'après la norme ASTM D 4287-00. La teneur en matière sèche, c'est-à-dire la teneur en composés non volatils, du liquide varie entre 90 et 92 wt%. La quantité de xylène dans le

liquide est environ 3.5 wt% ; la quantité d'éthanol (formé au cours de la réaction) environ 1.8 wt%. Le reste de matériau non volatil est le composant volatil non réagi du silicate.

Les viscosités des résines époxy de départ sont (d'après leurs spécifications) 110-140 poises pour DER 331 et 31-47 poises pour Epikote 836-X-80. Ceci démontre que les résines époxy modifiées par des silicates présentent des viscosités considérablement inférieures aux résines époxy non modifiées.

Exemples 2-9

Des résines époxy modifiées par des silicates sont préparées d'après l'exemple 1. Quatre résines époxy différentes contenant des groupes hydroxyles sont utilisées : deux résines aromatiques de type bisphénol A (DER 331 et DER 660-X-80) et deux résines aliphatiques (le diglycidyléther d'hexanediol (HDDGE) et le diglycidyléther de bisphénol A hydrogéné (Eponex 1510)). Les compositions sont spécifiées davantage dans le tableau 1 qui affiche également la viscosité des compositions de résines résultantes.

Tableau 1

| Exemple | TES40 wt% | DER660-X-80 wt% | DER331 wt% | HDDGE wt% | Eponex 1510 wt% | Viscosité (Poise) | Teneur en matière sèche (wt%) |
|---------|-----------|-----------------|------------|-----------|-----------------|-------------------|-------------------------------|
| 2 | 30.0 | 15.0 | 55.0 | | | 7.1 | - |
| 3 | 20.0 | 17.2 | 62.8 | | | 12.0 | 90.48 |
| 4 | 30.0 | | 40.0 | 30.0 | | 0.57 | 86.81 |
| 5 | 25.0 | | 50.0 | 25.0 | | 1.4 | 90.50 |
| 6 | 40.0 | 60.0 | | | | 6.0 | 77.88 |
| 7 | 30.0 | | 50.0 | 20.0 | | 1.2 | 89.10 |
| 8 | 20.0 | | | | 80.0 | 3.4 | 94.68 |
| 9 | 20.0 | | | 20.0 | 60.0 | 1.2 | 91.38 |

A partir de ces exemples, il paraît évident qu'il est possible de produire des époxy-silicates qui ont des viscosités excessivement basses, sans solvants ajoutés. Les meilleurs résultats sont obtenus lors de l'utilisation de résines époxy aliphatiques ou de mélanges de résines époxy aromatiques et aliphatiques.

Exemples 10-19

Les résines époxy modifiées par des silicates des exemples 3-9 et quelques résines additionnelles (préparées à partir des résines époxy décrites dans le tableau 2 d'après le procédé de l'exemple 1) sont mélangées avec un durcisseur aminé cycloaliphatique. Le même durcisseur est utilisé dans tous les exemples, celui-ci est formulé de façon à ce que le rapport de groupes époxy aux hydrogènes actifs soit 1:1. Un catalyseur d'amine tertiaire, DBU (1,8-diaza-bicyclo[5.4.0]undéc-7-ène), est ajouté selon un rapport molaire constant. Les compositions de revêtement résultantes sont appliquées sur une surface. Elles durcissent rapidement à une basse température. La COV de toutes ces compositions de revêtement est inférieure à 250 g/l et la teneur en matière sèche supérieure à 70% en volume.

Les viscosités du mélange et le temps de durcissement à 10°C sont présentés dans le tableau 2. La viscosité du mélange à 25°C est donnée en poise. Le temps de durcissement est défini comme le temps pour achever le stade III comme décrit en ASTM D 5895-03 ; celui-ci est équivalent au "temps de durcissement à cœur".

5 Tableau 2

| Exemple | Résine époxy | Résine époxy (g) | Durcisseur (g) | Catalyseur (g) | Teneur en matière sèche (vol%) | Viscosité du mélange (poise) | Temps de durcissement (heures) |
|---------|------------------|------------------|----------------|----------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| 10 | DER 331 | 18.7 | 8.30 | 0.50 | | 106.2 | 6 |
| 11 | Epikote 836-X-80 | 31.2 | 8.30 | 0.50 | 82.8 | 134.2 | 13 |
| 12 | Eponex 1510 | 22.4 | 8.30 | 0.50 | | 32.0 | 12 |
| 13 | HDDGE | 14.9 | 8.30 | 0.50 | | 1.9 | 18 |
| 14 | Exemple 3 | 26.79 | 8.30 | 0.50 | 97.1 | 29.3 | 2 |
| 15 | Exemple 5 | 23.11 | 8.30 | 0.50 | | 4.6 | 1 |
| 16 | Exemple 6 | 66.23 | 8.30 | 0.50 | 88.35 | 12.3 | 1 |
| 17 | Exemple 7 | 25.06 | 8.30 | 0.50 | | 4.2 | 1 |
| 18 | Exemple 8 | 28.00 | 8.30 | 0.50 | | 8.0 | 1 |
| 19 | Exemple 9 | 24.87 | 8.30 | 0.50 | | 3.9 | 3.5 |

Exemple 20

La durée de vie en pot de la composition de revêtement de l'exemple 14 est déterminée d'après ISO 9514:1992, en mesurant l'augmentation de la viscosité de la composition en fonction du temps. La durée de vie en pot est dépassée lorsque la viscosité du mélange est supérieure à celle qui permet l'application par pulvérisation. La viscosité est mesurée à 25°C d'après la norme ASTM D 4287-00, au moyen viscosimètre à cône et plaque Sheen.

La durée de vie en pot de cette composition de revêtement est 1.5-2 heures.

Exemple 21

15 Une résine époxy à un composant modifiée par des silicates est préparée en faisant d'abord préréagir une résine époxy aromatique de type bisphénol A contenant des groupes hydroxyles - DER 331, (374.0 g) -- avec une quantité stœchiométrique de dibutylamine (258.0 g) en (i) ajoutant la résine époxy à une cuve à réaction de 700 ml munie d'un agitateur, d'un condensateur, d'un thermocouple et d'une purge N₂,
20 (ii) en élevant la température à 100°C, (iii) en ajoutant la dibutylamine pendant une période de trois heures, et (iv) en refroidissant le produit de réaction à 40°C.

L'adduit de dibutylamine-DER331 résultant (210.7 g), un tétra-éthoxyorthosilicate partiellement condensé - TFS40 (217.0 g) -- et un catalyseur de titanate de tétra-n-butyle (0.40 g) sont chargés dans une cuve à réaction de 700 ml munie d'un agitateur, d'un condensateur, d'un thermocouple et d'une purge N₂. Le mélange est
25 chauffé à 100°C, maintenu à cette température pendant 3 heures, puis refroidi à 40°C, après quoi le produit de réaction est déchargé.

Les réactifs sont initialement incompatibles les uns avec les autres. Cependant, après 30 minutes à 100°C, la cuve contient un liquide transparent. Le matériau résultant est un liquide transparent, homogène, mobile avec une viscosité de 6.6 poises à 25°C.

- 5 Un échantillon du matériau résultant, sans autre durcisseur ni catalyseur, est coulé sur un panneau en verre et son temps de durcissement (Stade III) est mesuré d'après ASTM D 5895-03, qui est équivalent au "temps de durcissement à cœur". Un temps de séchage de 2 heures 45 minutes est enregistré à 10°C.

10

15

20

25

30

REVENDEICATIONS

1. Une composition de revêtement comprenant le produit de réaction d'un tétra-alcoxyorthosilicate ou d'un oligomère partiellement condensé de celui-ci et d'une résine époxy contenant des groupes hydroxyles, ladite composition de revêtement ayant une teneur en matière sèche d'au moins 70% en volume et/ou une teneur en composés organiques volatils (COV) ne dépassant pas 250 g/l.
2. Une composition de revêtement conformément à la revendication 1 où la résine époxy contenant des groupes hydroxyles est une résine époxy aliphatique.
3. Une composition de revêtement conformément à la revendication 1 où la résine époxy contenant des groupes hydroxyles est un mélange d'une ou de plusieurs résines époxy aliphatiques contenant des groupes hydroxyles et d'une ou de plusieurs résines époxy aromatiques contenant des groupes hydroxyles.
4. Une résine époxy modifiée par des silicates que l'on peut obtenir moyennant une condensation par désalcoolisation d'un tétra-alcoxyorthosilicate ou d'un oligomère partiellement condensé de celui-ci et d'une résine époxy aliphatique qui contient des groupes hydroxyles.
5. Une résine époxy modifiée par des silicates que l'on peut obtenir moyennant une condensation par désalcoolisation d'un tétra-alcoxysilicate ou d'un oligomère partiellement condensé de celui-ci et d'un mélange d'une ou de plusieurs résines époxy aliphatiques contenant des groupes hydroxyles et d'une ou de plusieurs résines époxy aromatiques contenant des groupes hydroxyles.
6. Un procédé de préparation d'une résine époxy modifiée par des silicates conformément à la revendication 4 ou 5, qui consiste à chauffer, en présence d'un catalyseur, un mélange du tétra-alcoxyorthosilicate ou d'un oligomère partiellement condensé de celui-ci avec la résine époxy aliphatique contenant des groupes hydroxyles ou avec le mélange d'une ou de plusieurs résines époxy aliphatiques contenant des groupes hydroxyles et d'une ou de plusieurs résines époxy aromatiques contenant des groupes hydroxyles.
7. L'utilisation de la résine époxy modifiée par des silicates des revendications 4 et 5 pour revêtir un substrat.
8. Un procédé de revêtement d'un substrat comprenant les étapes qui consistent à (i) appliquer sur le substrat une composition de revêtement conformément à l'une des revendications 1-3, et (ii) durcir la composition de revêtement appliquée.
9. Un procédé conformément à la revendication 8 où le durcissement est effectué à une température comprise dans la marge de -5 à 30°C.

10. Un substrat revêtu que l'on peut obtenir par le procédé des revendications 8 ou 9.

Nombre de lignes : 700