

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 900 360**

51 Int. Cl.:

<b>C09D 175/04</b>	(2006.01)	<b>C09D 7/65</b>	(2008.01)
<b>C08G 18/08</b>	(2006.01)	<b>C09D 7/40</b>	(2008.01)
<b>C08G 18/28</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/40</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/64</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/80</b>	(2006.01)		
<b>C09D 5/08</b>	(2006.01)		
<b>B05D 1/18</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/58</b>	(2006.01)		
<b>B05D 7/14</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.07.2018 PCT/EP2018/069840**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2019 WO19020534**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2018 E 18745564 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.09.2021 EP 3658638**

54 Título: **Composiciones de agentes de revestimiento adecuadas para el revestimiento por inmersión, de endurecimiento a baja temperatura**

30 Prioridad:

**26.07.2017 EP 17183267**  
**04.08.2017 EP 17184875**  
**29.03.2018 EP 18165185**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.03.2022**

73 Titular/es:

**CHEMETALL GMBH (100.0%)**  
**Trakehner Strasse 3**  
**60487 Frankfurt, DE**

72 Inventor/es:

**FRENKEL, ALIAKSANDR;**  
**EILINGHOFF, RON y**  
**DROLL, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 900 360 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**

Composiciones de agentes de revestimiento adecuadas para el revestimiento por inmersión, de endurecimiento a baja temperatura

5 La invención se refiere a composiciones de agentes de revestimiento de endurecimiento a bajas temperaturas para el revestimiento de superficies, en particular mediante procedimiento de barnizado por inmersión, a un procedimiento libre de corriente para su aplicación y endurecimiento, así como a un correspondiente revestimiento preparado a partir de la composición de agentes de revestimiento.

10 Existen numerosos procedimientos para producir sobre, en particular superficies metálicas, revestimientos homogéneos mediante procedimientos por inmersión. En este sentido se utilizan para la generación de, en particular, revestimientos de protección contra la corrosión (principalmente consistentes en una matriz orgánica y/o componentes adicionales inorgánicos) preferentemente los procedimientos descritos a continuación.

15 Los procedimientos clásicos se basan en el aprovechamiento de las propiedades reológicas de las formulaciones usadas para lograr un revestimiento completo de una pieza de trabajo unida. A pesar de que mediante rotación continua de la correspondiente pieza de trabajo tras el proceso de inmersión puede reducirse una acumulación de material de revestimiento en puntos críticos, no es posible lograr con este método un revestimiento completamente homogéneo. Adicionalmente pueden resultar en puntos con proporciones de revestimiento mayores, formación de burbujas y borboteo durante el proceso de secado y/o reticulación, que influyen negativamente en la calidad de la totalidad del revestimiento.

20 Los procedimientos electroforéticos evitan este problema, en cuanto que se usa corriente eléctrica para deponer un revestimiento uniforme en el procedimiento de barnizado por inmersión. Con este procedimiento resulta la generación de revestimientos homogéneos sobre piezas de trabajo metálicas. Los revestimientos depuestos muestran una adherencia a la base metálica sumamente buena en el estado húmedo. Sin separación del revestimiento es posible tratar la pieza de trabajo en una etapa de lavado posterior. Esto conduce a que los puntos de difícil acceso en la pieza de trabajo mencionados anteriormente puedan liberarse de solución de barnizado excedente y de este modo no puedan resultar defectos durante el proceso de secado. Esta técnica tiene la desventaja de que además de la cantidad de energía eléctrica y además de los tanques de inmersión especiales necesarios, que conducen a un aumento de los costes, aparecen también fugas de cantos, dado que los campos eléctricos se estructuran de forma no homogénea en cantos macroscópicos y los cantos se revisten de manera no uniforme y, dado el caso, también de forma no completa. Durante la estructuración de las piezas de trabajo han de evitarse además de ello espacios huecos, dado que en estos puntos aparece un efecto comparable con el fenómeno de la jaula de Faraday. Debido a la reducción de las intensidades de campo eléctricas necesarias para la deposición, no puede aplicarse en estas zonas en la pieza de trabajo ningún o únicamente un revestimiento muy reducido mediante el procedimiento (problemática de envoltura), lo cual conduce a una influencia negativa en la calidad de revestimiento. Adicionalmente, el barnizado por inmersión eléctrico (ETL, del alemán elektrische Tauchlackierung), como, por ejemplo, el barnizado por inmersión catódico (KTL, del alemán kathodische Tauchlackierung) presenta las desventajas que se indican a continuación. Un correspondiente baño por inmersión junto con todas las instalaciones eléctricas y mecánicas del control de temperatura, suministro de corriente y aislamiento térmico, las instalaciones de circulación e instalaciones de adición hasta llegar a la eliminación del ácido anólito, que resulta durante el revestimiento electrolítico, y una ultrafiltración para el reciclaje de barniz, así como instalaciones de control, tiene una estructura muy laboriosa. El desarrollo de proceso requiere un esfuerzo técnico muy alto también debido a las altas intensidades de corriente y cantidades de energía, así como durante la homogeneización de los parámetros eléctricos a través del volumen de baño y durante el ajuste preciso de todos los parámetros de proceso, así como durante el mantenimiento y limpieza de la instalación.

45 Los procedimientos autoforéticos convencionales se basan por el contrario en un concepto libre de corriente consistente en un ataque de decapado de la superficie de sustrato usada, en cuyo caso se disuelven iones metálicos de la superficie y debido a la concentración de iones metálicos en la superficie límite resultante coagula una emulsión. A pesar de que estos procedimientos no presentan las limitaciones arriba mencionadas de los procedimientos electrolíticos en lo que se refiere al efecto de jaula de Faraday, los revestimientos resultantes durante el proceso han de fijarse tras el primer paso de activación en un procedimiento por inmersión de varias etapas laborioso. El ataque de decapado conduce además de ello a una contaminación inevitable de la zona activa mediante iones de metal, que han de eliminarse de las zonas. Además de ello el método se basa en un proceso de deposición químico, el cual no se regula automáticamente y que no puede ser interrumpido en caso de necesidad, tal como es posible, por ejemplo, mediante la desconexión de una corriente eléctrica en caso del procedimiento electrolítico. De este modo en caso de un tiempo de permanencia más largo de los sustratos metálicos en las zonas activas es inevitable la configuración de un grosor de capa demasiado grande.

55 El documento WO 2017/117169 A1 describe agentes de revestimiento de autodeposición, que endurecen a baja temperatura, que pueden endurecer mediante el uso de poliisocianatos bloqueados. Estos agentes de revestimiento no son durante el uso capaces, sin embargo, de la configuración de geles ionogénicos, de modo que se diferencia tanto el mecanismo de deposición, como también la capa de agente de revestimiento, básicamente de la presente

invención.

5 El objetivo de la presente invención ha sido poner a disposición una composición de agentes de revestimiento acuosa, la cual es estable durante el almacenamiento, fácil de preparar y que puede deponerse sin corriente sobre superficies que liberan iones metálicos y configura en este sentido revestimientos homogéneos, en gran medida cerrados y esencialmente planos con mayor grosor de capa y no presenta en particular las desventajas arriba mencionadas del estado de la técnica. La composición de agentes de revestimiento acuosa debería ser además de ello endurecible  
10 térmicamente e incluso sin catalizadores para las reacciones de reticulación de isocianato, en particular sin catalizadores con contenido de metal para las reacciones de reticulación de isocianato a temperaturas en la medida de lo posible bajas (< 200 °C; 30 min.) ofrecer revestimientos con alta resistencia a la corrosión, en particular baja infiltración en la prueba de niebla salina. Otro objetivo ha sido la puesta a disposición de un procedimiento para el revestimiento de superficies que liberan iones metálicos de sustratos usando las composiciones de agentes de revestimiento de acuerdo con la invención.

El objetivo de acuerdo con la invención pudo resolverse mediante puesta a disposición de una composición de agentes de revestimiento acuosa, que contiene

- 15 - al menos un tipo de partículas poliméricas orgánicas con un tamaño de partícula medio de 10 a 1000 nm, comprendiendo polímeros reactivos con isocianato (A), preferentemente consistentes en polímeros reactivos con isocianato (A),  
- uno o varios poliisocianatos bloqueados con cetoxima y/o pirazol (B), conteniendo al menos un radical hidrocarbonado aromático o al menos un radical hidrocarbonado cicloalifático,  
20 - al menos un polímero polianiónico (C)  
- al menos un fluoruro complejo (D) seleccionado del grupo consistente en hexa- o tetrafluoruros de los elementos metálicos de los grupos IVb, Vb y VIb del sistema periódico de los elementos, y  
- al menos un aminosilano (E) conteniendo un grupo sililo de la fórmula  $\text{Si}(\text{OR}^7)_{3-i}(\text{R}^8)_i$ , representando  $\text{R}^7$  un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$ , representando  $\text{R}^8$  un radical alquilo con 1 a 4 átomos  
25 de carbono e i 0 o 1,  
presentando la composición de agentes de revestimiento acuosa  
- un valor de pH de 3 a 5, preferentemente de 3,5 a 4,5, de manera particularmente preferente de 3,8 a 4,2, y  
- teniendo un contenido de cuerpos sólidos total (según DIN ISO 3251, 1 g de muestra, 60 min., 125 °C) de 5 a 35 % en peso, preferentemente de 10 a 30 % en peso, de manera particularmente preferente de 15 a 25 % en peso.
- 30 La composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención se usa en la etapa II y dado el caso también en la etapa V del procedimiento de revestimiento de acuerdo con la invención que se explica a continuación.

En el caso del procedimiento de revestimiento de acuerdo con la invención se trata de un procedimiento para el revestimiento de la superficie de liberación de iones metálicos de un sustrato, comprendiendo o consistiendo en las siguientes etapas:

- 35 I. poner a disposición un sustrato con una superficie de liberación de iones de metal,  
II. poner en contacto la superficie de liberación de iones metálicos con una composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención formando un revestimiento orgánico,  
III. dado el caso lavar el revestimiento orgánico y  
40 IV. dado el caso secar el revestimiento orgánico a una temperatura de 10 a 120 °C durante un periodo de tiempo de 1 a 40 min. y endurecer el revestimiento orgánico a una temperatura de pico de metal de 120 a 200 °C durante un periodo de tiempo de 5 a 50 min.; o  
V. dado el caso secar el revestimiento orgánico y revestir de otra composición de agentes de revestimiento de acuerdo con la invención y secado posterior del revestimiento formado en la etapa V o de los dos revestimiento y endurecimiento conjunto de los dos revestimientos a una temperatura pico de metal de 120 a 200 °C durante un  
45 periodo de tiempo de 5 a 50 min.

La composición de agentes de revestimiento de acuerdo con la invención tiene capacidad de configurar en la etapa II sobre la superficie de liberación de iones metálicos del sustrato un *gel ionogénico*.

50 Los geles ionogénicos de esta invención son descritos, por ejemplo, por Braccini y Perez en Biomacromolecules 2001, 2, 1089-1096 o Siew y Williams en Biomacromolecules 2005, 6, 963-969. Los geles ionogénicos enumerados en las dos publicaciones mencionadas anteriormente son del tipo basados en polímeros polianiónicos (C), en particular de los polisacáridos aniónicos presentes de forma natural del tipo pectina y alginato y del ácido poliacrílico sintético. Los polímeros polianiónicos (C) forman en presencia de cationes metálicos polivalentes en medio acuoso los mencionados *geles ionogénicos*.

55 Los geles ionogénicos de la presente invención contienen además de los iones metálicos liberados de la superficie del sustrato, por regla general todos los componentes de la composición de agentes de revestimiento de acuerdo con la

invención.

5 Sorprendentemente ha podido verse que los sustratos con superficies de liberación de iones metálicos forman durante el tratamiento con la composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención un revestimiento basado en un gel ionogénico y que la capa de gel ionogénico depuesta sobre el sustrato permite la difusión a través de otros cationes separados de la superficie de liberación de iones metálicos, de modo que uno de los revestimientos con composiciones de agentes de revestimiento de acuerdo con la invención adicionales puede ocurrir en baños/pasos de revestimiento en la etapa V.

Los revestimientos secados y/o endurecidos obtenidos en la etapa V pueden revestirse posteriormente con barnices básicos convencionales y/o barnices claros.

10 Dado que el procedimiento de revestimiento de acuerdo con la invención conduce de acuerdo con la invención a revestimientos homogéneos, en su mayor parte cerrados, el respectivamente último revestimiento ha de ser resistente al lavado en el procedimiento descrito anteriormente. El término resistente al lavado en el sentido de esta invención significa que en las condiciones de la preparación industrial el revestimiento se mantiene esencialmente a través un proceso de lavado industrial, de modo que resulta un revestimiento cerrado.

15 En lo sucesivo se describen con mayor detalle los componentes, en particular los componentes preferentes de las composiciones de agentes de revestimiento de acuerdo con la invención, los sustratos particularmente adecuados, así como su posible tratamiento previo y la realización del procedimiento de acuerdo con la invención.

**Partículas poliméricas orgánicas, comprendiendo polímeros reactivos con isocianato (A)**

20 La composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención contiene partículas poliméricas orgánicas comprendiendo polímeros (A) reactivos con respecto a grupos isocianato (abreviado: reactivos con isocianato). Los polímeros reactivos con isocianato (A) son junto con los reactivos, los poliisocianatos bloqueados con cetoxima y/o pirazol (B), y los polímeros polianiónicos (C) los principales formadores de película.

25 La reactividad con respecto a grupos isocianato y con ello a temperaturas más altas también con respecto a grupos isocianato bloqueados resulta de la presencia de grupos reactivos con isocianatos en estos polímeros. Forman parte de los grupos reactivos frente a isocianatos, entre otros y en particular, grupos hidroxilo, grupos amino primarios y secundarios, así como grupos carboxilo, grupos carboxamida o grupos tiol, siendo entre ellos particularmente preferentes los grupos hidroxilo.

30 Preferentemente se trata en el caso de partículas poliméricas orgánicas, las cuales comprenden uno o varios polímeros reactivos con isocianato (A), de aquellas, las cuales se presentan en forma de una dispersión primaria. Las dispersiones de las partículas primarias orgánicas pueden obtenerse, no obstante, principalmente también como dispersiones secundarias.

El término *dispersión* comprende en el presente documento los términos *suspensión* y *emulsión*.

35 Las dispersiones primarias se obtienen por regla general mediante polimerización por emulsión, mientras que en el caso de las dispersiones secundarias se separan monómeros en un agente disolvente orgánico, se produce una polimerización en el agente disolvente orgánico, se retira el agente disolvente y el polímero se emulsiona en una fase acuosa.

40 El tamaño de partícula medio (Z-average; promedio Z) de las partículas poliméricas orgánicas se encuentra en el intervalo de 10 a 1000 nm, preferentemente en el intervalo de 50 a 900 nm y de manera muy particularmente preferente en el intervalo de 400 a 800 nm, medido mediante dispersión de luz dinámica usando un Malvern Zetasizer (Software v7.02) de la empresa Malvern (Herrenberg, Alemania).

Los polímeros reactivos frente a grupos isocianato (A) (abreviado: polímeros reactivos con isocianato (A)) se seleccionan preferentemente del grupo de los poliacrilatos, poliuretanos y poliepóxidos, así como sistemas híbridos comprendiendo dos o más de estos polímeros.

45 Las partículas poliméricas orgánicas estabilizadas se seleccionan de manera particularmente preferente de tal modo que el polímero reactivo con isocianato (A) está seleccionado del grupo consistente en dispersiones de poliepóxidos estabilizadas no iónicas, dispersiones de poliuretanos estabilizadas no iónicas y dispersiones de poliacrilato estabilizadas no iónicas o los sistemas híbridos resultantes de ellas.

Los sistemas híbridos pueden dividirse en lo que al tipo se refiere en tres grupos de sistemas híbridos,

- a. sistemas híbridos, los cuales se generan mediante mezcla pura de las diferentes dispersiones,
- b. sistemas híbridos, los cuales presentan un compuesto químico entre los diferentes tipos de polímero; y
- c. sistemas híbridos, en los cuales los diferentes tipos de polímeros configuran redes interpenetrantes (IPN, del alemán interpenetrierende Netzwerke).

5 Sistemas híbridos típicos, los cuales quedan dentro de los tipos anteriores, son, por ejemplo, dispersiones híbridas de poliacrilato y poliuretano.

Habitualmente este tipo de dispersiones híbridas de poliacrilato y poliuretano se preparan mediante polimerización en emulsión de uno de varios monómeros (met)acrílicos y/o vinílicos en una dispersión de poliuretano acuosa. Pero también es posible preparar la dispersión híbrida de poliacrilato y poliuretano como dispersión secundaria.

10 Quedan dentro del término *(met)acrílico* los términos *acrílico*, así como también *metacrílico*. Un monómero (met)acrílico puede portar por lo tanto un grupo acrílico o un grupo metacrílico. Dentro del término *vinílico* se consideran todos los monómeros que portan un grupo vinílico, no obstante, no aquellos que quedan dentro del término *(met)acrílico*.

15 Las dispersiones híbridas de poliacrilato y poliepóxido se preparan habitualmente mediante reacciones de adición de un epóxido bifuncional con unidades de monómero de amina bifuncionales y posterior reacción con un poliacrilato con suficientes funciones carboxilo. La capacidad de dispersión en agua puede lograrse, por ejemplo, mediante grupos carboxilato, que se convirtieron en grupos aniónicos con aminas y posterior dispersión en agua.

20 Las partículas poliméricas orgánicas, las cuales comprenden uno o varios polímeros reactivos con isocianato (A), pueden presentarse estabilizadas aniómicamente, estabilizadas no iónicamente o estabilizadas al mismo tiempo aniómicamente y no iónicamente. La estabilización ocurre habitualmente a través de agentes emulsionantes.

Se diferencia entre *agentes emulsionantes externos* y *agentes emulsionantes internos*. Los agentes emulsionantes externos, a diferencia de los agentes emulsionantes internos, no son parte de la estructura polimérica, sino especies independientes. Los agentes emulsionantes externos forman parte en el marco de esta invención de aditivos (G) descritos más abajo.

25 La estabilización con agentes emulsionantes externos puede ocurrir, por ejemplo, a través de agentes emulsionantes, ya en el marco de la polimerización por emulsión. Son agentes emulsionantes aniónicos típicos, agentes emulsionantes aniónicos sulfatados o sulfonados, preferentemente de las siguientes estructuras  $R^1-(OCH_2CH_2)_a-(O)_b-SO_3^- M^+$ , con  $R^1$  = alquilo o arilo,  $a = 8$  hasta  $30$ ,  $b = 0$  o  $1$  y  $M^+$  = catión de metal alcalino o  $NH_4^+$ .

30 Mediante la envoltura de las partículas orgánicas con las moléculas de agente emulsionante aniónico se carga su superficie negativamente, lo cual conduce a una repulsión electrostática de las partículas poliméricas orgánicas.

35 La estabilización externa puede ocurrir, sin embargo, también a través de agentes emulsionantes no iónicos. Los agentes emulsionantes no iónicos típicos tienen preferentemente las siguientes estructuras  $R^1-(OCH_2CH_2)_a-OH$  con  $R^1$  = alquilo o arilo, y  $a = 8$  hasta  $50$ . A diferencia de la repulsión electrostática de las dispersiones preparadas con agentes emulsionantes aniónicos, el mecanismo de estabilización de agentes emulsionantes no iónicos se basa en efectos estéricos.

Los agentes emulsionantes aniónicos internos, es decir, agentes emulsionantes incorporados en el polímero reactivo con isocianato (A), presentan por regla general grupos sulfonato, grupos sulfato o grupos carboxilato y tienen al menos un grupo funcional que puede reaccionar con grupos funcionales de los otros componentes de polímero.

40 De este modo, por ejemplo, el compuesto que porta un grupo sulfonato de la fórmula  $H_2N-CH_2-CH_2-NH-(CH_2)_x-SO_3Na$ , con  $x = 2$  o  $3$ , en particular a través del grupo amino primario, en principio también, no obstante, a través del grupo amino secundario con grupos isocianato al construirse poliuretanos o con grupos oxirano al construirse poliepóxidos, puede llevarse a reacción e incorporarse en el polímero.

45 Un representante típico del tipo grupo carboxilato es, por ejemplo, el ácido propiónico dimetilol o su forma salina, que se puede incorporar a través de los grupos hidroxilo por reacción con grupos isocianato en poliuretanos o por reacción con grupos oxirano en poliepóxidos.

50 Los agentes emulsionantes no iónicos internos presentan por regla general cadenas de óxido de polialquileno hidrofílicas. Los agentes emulsionantes no iónicos internos particularmente adecuados contienen o consisten en cadenas de óxido de polietileno o cadenas de poli(óxido de etileno óxido de propileno), siendo en el caso de las últimas la proporción de óxido de propileno molar preferentemente inferior a la del óxido de etileno para garantizar una suficiente hidrofilia. Las cadenas de óxido de polialquileno pueden incorporarse tanto en la cadena principal de la columna de polímero, como también como cadena lateral o terminal.

La incorporación de este tipo de cadenas de óxido de polialquileno como agentes emulsionantes no iónicos internos en los polímeros reactivos con isocianato (A) se produce convenientemente a través de la reacción entre grupos funcionales reactivos en el polímero a estabilizar y con respecto a los grupos reactivos en el polímero, grupos funcionales reactivos de las especies que contienen la(s) cadena(s) de óxido de polialquileno.

5 El polímero a estabilizar no iónico interno se selecciona preferentemente del grupo consistente en poliacrilatos, poliuretanos, poliepóxidos, acrilatos de uretano, epoxiacrilatos aromáticos y (ciclo)alifáticos y poliésteres, así como su mezcla. En el caso de los poliuretanos y acrilatos de uretano se produce preferentemente una unión de la(s) cadena(s) de óxido de polialquileno a través de grupos isocianato libres aún presentes en el poliuretano o acrilato de uretano, a grupos hidroxilo o grupos amino, de manera preferente exactamente un grupo hidroxilo o un grupo amino de las especies que contienen cadena(s) de óxido de polialquileno.

Con grupos activos funcionales en el polímero a estabilizar no iónicamente se entienden en el marco de la presente invención en particular grupos isocianato, grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos oxirano, grupos vinilo y grupos amino.

15 Una reacción de unión típica y preferente, en la cual puede(n) unirse las especies que contienen la(s) cadena(s) de óxido de polialquileno al polímero a estabilizar, es la formación de uretano entre un grupo hidroxilo y un grupo isocianato. La reacción puede llevarse a cabo en dependencia de la viscosidad preferentemente en presencia de agentes disolventes orgánicos, que a continuación se eliminan de nuevo. De este modo pueden usarse, por ejemplo, una especie que comprende una molécula de polietilenglicol funcionalizada con isocianato como una cadena de óxido de polialquileno y un poliesterpoliol como polímero a estabilizar de forma no iónica, preferentemente con un peso molecular  $M_n$  medio en el intervalo de 1000 a 3000 g/mol. Presentándose como grupos reactivos grupos hidroxilo en el agente aglutinante original, que tienen capacidad de formación de uniones de uretano. El poliesterpoliol usado presenta ventajosamente grupos reactivos en el intervalo de 100 g/eq a 5000 g/eq.

20 Preferentemente la especie que contiene la una o las varias cadenas de óxido de polialquileno es un oligómero provisto de un grupo de hidrocarburo terminal, a partir de unidades de etilenglicol, siendo la cantidad de las unidades de etilenglicol en el oligómero preferentemente de 2 a 20, de manera particularmente preferente de 5 a 10, y presentando el oligómero un grupo reactivo frente al polímero a estabilizar de forma no iónica, preferentemente un grupo hidroxilo o grupos amino.

La especie que comprende la una o las varias cadenas de óxido de polialquileno presenta de manera particularmente preferente un peso molecular  $M_n$  promedio determinado mediante cromatografía de permeación en gel (en THF a 25 °C usando un estándar de poliestireno) de entre 300 y 1000 g/mol. La especie que comprende la una o las varias cadenas de óxido de polialquileno tiene de manera particularmente preferente como grupo de hidrocarburo terminal un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo arilo con 6 a 12 átomos de carbono.

35 La preparación del polímero reactivo con isocianato (A) estabilizado internamente de forma no iónica se produce a través de una unión covalente de la especie que comprende la una o las varias cadenas de óxido de polialquileno al polímero mencionado anteriormente. El polímero reactivo con isocianato (A) estabilizado internamente de forma no iónica forma en fases acuosas, preferentemente en un periodo de tiempo de al menos 6 a 12 meses, una dispersión estable.

40 Otra variante consiste en que la especie que contiene la cadena de óxido de polialquileno es un oligómero de unidades de etilenglicol, siendo la cantidad de las unidades de etilenglicol en el oligómero preferentemente de 2 a 20, de manera particularmente preferente de 5 a 10, presentando el oligómero un grupo reactivo frente al polímero a estabilizar de forma no iónica, preferentemente un grupo hidroxilo o grupo amino, y teniendo al menos otro grupo reactivo terminal como, por ejemplo, un grupo hidroxilo, grupo amino, grupo vinilo, grupo acrílico o grupo metacrílico. Estos grupos pueden contribuir o bien mediante reacción radical o mediante reacciones de adición o condensación durante el proceso de curado a una reticulación. De este modo puede generarse un revestimiento cerrado, reticulado, el cual es resistente al agua, productos químicos y corrosión y muestra una resistencia al rayado mejorada, dureza al rayado con lápiz, una alta flexibilidad, ductilidad, capacidad de deformación en frío y una buena adherencia.

45 Las partículas poliméricas orgánicas, las cuales comprenden uno o varios polímeros reactivos con isocianato (A), pueden estar modificadas en superficie adicionalmente de forma ventajosa por silanos, en particular los aminosilanos (E) descritos más abajo y/o por especies con contenido de grupos de fósforo y/u orgánicas con contenido de aminas o fosfatos. Este tipo de especies pueden estar unidas a las partículas poliméricas orgánicas de forma covalente o por fisiorción o quimisorción, y pueden presentar grupos funcionales para la unión a la superficie de sustrato a tratar. Las partículas orgánicas, las cuales no tienen o tienen grupos reactivos no adecuados para una unión en sus superficies, pueden unirse mediante adsorción de los radicales de agente emulsionante a estabilizar de forma interna, en particular de las secciones de polietilenglicol, a la superficie de revestir.

55 Los polímeros reactivos con isocianato (A) estabilizados tienen propiedades adicionales de emulsión y pueden facilitar

debido a ello la deposición ionogénica de otros agentes aglutinantes y partículas.

En principio es posible combinar una estabilización no iónica con una estabilización aniónica y/o una estabilización externa con una estabilización interna.

5 Son particularmente preferentes dispersiones de poliepoxi estabilizadas no iónicamente, en particular aquellas, las cuales contienen uno o varios radicales de polietileno.

10 Típicamente se produce la formación del revestimiento exclusivamente o casi exclusivamente a través de una formación de gel ionogénica tal como fue descrita inicialmente, de modo que no se producen procesos autoforéticos o lo hacen solo de modo muy secundario. Mediante la prueba descrita en el siguiente párrafo pueden encontrarse de modo sencillo composiciones de agentes de revestimiento muy especialmente adecuadas, en cuyo caso no se produce o a penas se produce autoforesis.

Son de este modo partículas poliméricas orgánicas estabilizadas a usar de manera preferente, comprendiendo uno o varios polímeros reactivos con isocianato (A) aquellas, las cuales pueden seleccionarse mediante la prueba que se describe a continuación:

- 15 1) elaboración de una mezcla acuosa a partir de agua completamente desmineralizada (VE, del alemán vollentsalzt), 0,5 % en peso de un polímero polianiónico (C) descrito abajo con mayor detalle y 10 % en peso de la dispersión estabilizada no iónicamente a examinar;
- 2) ajuste de la mezcla con la ayuda de ácido hexafluorozircónico a un valor de pH de 2 a 3;
- 3) inmersión de un sustrato adecuado durante 5 minutos a temperatura ambiente (es decir, 23 °C) en la solución descrita anteriormente;
- 20 4) en caso de una deposición se lleva a cabo una revisión (sin polímero polianiónico (C)), preparándose para ello una mezcla de agua VE y 10 % en peso de la dispersión estabilizada no iónicamente a examinar;
- 5) la mezcla preparada en 4) se ajusta mediante ácido hexafluorozircónico de nuevo a un pH de 2 a 3 y
- 6) se repite la prueba descrita en 3).

25 Resulta en 3) una deposición orgánica sobre el sustrato y en 6) sin polímero polianiónico (C) no se produce deposición, de este modo las partículas poliméricas orgánicas estabilizadas, comprendiendo uno o varios polímeros reactivos con isocianato (A), se adecuan particularmente bien para el procedimiento de acuerdo con la invención.

30 El contenido de las partículas poliméricas orgánicas, comprendiendo polímeros reactivos con isocianato (A), con respecto al peso total de la composición de agentes de revestimiento acuosa es preferentemente de 3 a 25 % en peso, de manera particularmente preferente de 8 a 20 % en peso, de manera muy particularmente preferente de 10 a 18 % en peso, en particular de 11 a 17 % en peso. El contenido de partículas poliméricas orgánicas se determina en la dispersión de las partículas poliméricas orgánicas antes de su introducción en la composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención según DIN ISO 3251 (1 g de muestra, 60 min., 125 °C) y a continuación se refiere al peso total de la composición de agentes de revestimiento acuosa.

### **Poliisocianatos bloqueados con cetoxima y/o pirazol (B)**

35 En el marco de la presente invención se entienden con el término de los *poliisocianatos bloqueados* aquellos poliisocianatos, los cuales presentan al menos dos grupos isocianato bloqueados.

Con un *grupo isocianato bloqueado* se entiende un *grupo isocianato*, que fue bloqueado o rematado por una reacción de adición a un llamado agente de bloqueo y donde la reacción de adición a temperaturas más altas, dado el caso usando catalizadores adecuados, es reversible.

40 Los *poliisocianatos bloqueados* no contienen en el sentido de esta invención, y tal como es habitual en el ámbito de las composiciones de agentes de revestimiento, grupos isocianato libres y deben tomarse de este modo, siempre y cuando sea técnicamente posible, como poliisocianatos bloqueados al 100 %.

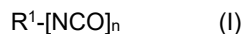
El bloqueo de los poliisocianatos (B) se produce en el marco de esta invención mediante cetoximas y/o pirazoles, en particular mediante cetoximas o pirazoles.

45 Las estructuras formadas entre sí mediante reacción de grupos NCO, sin embargo, incluso si estas pueden reformarse reversiblemente, por ejemplo, mediante calor, a grupos NCO, no se consideran *grupos isocianato bloqueados* en el marco de esta invención. De este modo se no considera en el presente documento un grupo uretdiona formado a partir de dos grupos NCO como el bloqueo mutuo de dos grupos NCO. Lo mismo se cumple también para los en efecto grupos isocianato estabilizados, grupos iminooxadiazindiona, grupos alofanato y grupos biuret, siempre y cuando éstos

50 puedan realmente reformarse dando lugar a grupos NCO libres.

Poliisocianatos

Los poliisocianatos libres usados para la preparación de los poliisocianatos bloqueados a usar de acuerdo con la invención pueden describirse mediante la siguiente fórmula general (I):



5 donde

$R^1$  representa un radical orgánico libre de grupos NCO orgánico, conteniendo al menos un radical hidrocarbonado aromático o al menos un radical hidrocarbonado cicloalifático y dado el caso uno o varios grupos seleccionados del grupo consistente en grupos isocianurato, grupos iminooxadiazindiona, grupos uretdiona, grupos alofanato, grupos biuret, grupos uretano, grupos urea, grupos éter y grupos éster; y  
 10 n de 2 a preferentemente 10, preferentemente de 3 a 8, de manera particularmente preferente de 3 a 6.

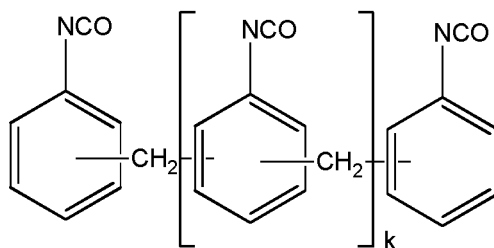
En el caso de los poliisocianatos de la fórmula (I) puede tratarse de poliisocianatos aromáticos o cicloalifáticos.

En el caso de los poliisocianatos aromáticos el radical  $R^1$  comprende al menos un radical hidrocarbonado aromático. En este sentido se trata preferentemente de un anillo de hidrocarburo aromático de seis eslabones sustituido o no sustituido. Como anillo de hidrocarburo aromático de seis eslabones sustituido se adecuan en particular grupos alquilo  
 15 con 1 a 3 átomos de carbono.

En los poliisocianatos aromáticos está ligado preferentemente al menos uno de los n grupos isocianato de acuerdo con la fórmula (I) al radical hidrocarbonado aromático. De manera particularmente preferente todos los n grupos isocianato de acuerdo con la fórmula (I) están ligados preferentemente al radical hidrocarbonado aromático.

Especies típicas y preferentes en el marco de la presente invención, de la fórmula (I), contienen radicales hidrocarbonados basados en diisocianato de tolueno y/o radicales hidrocarbonados basados en diisocianato de difenilmetano en el radical  $R^1$ , preferentemente radicales hidrocarbonados basados en diisocianato de difenilmetano (MDI).  
 20

Con el término diisocianato de tolueno (TDI) se reúnen en el presente documento el 2,4-TDI y el 2,6-TDI, así como su mezcla de isómeros. Con el término diisocianato de difenilmetano (MDI) se reúnen en el presente documento el 4,4'-MDI, 2,4'-MDI, 2,2'-MDI, así como también el llamado diisocianato de difenilmetano técnico (a menudo denominado también erróneamente como MDI polimérico). El MDI técnico puede reproducirse a través de una estructura general,  
 25



siendo k preferentemente de 0 a 10. El MDI técnico es una mezcla de especies de la fórmula mencionada previamente, recayendo preferentemente de 30 a 80 % en peso en una especie con k = 0 y menos del 15 % en peso en especies con k ≥ 6, respectivamente con respecto al peso total del MDI técnico.  
 30

Al hablarse en el presente documento en general de *radicales hidrocarbonados basados en isocianato*, se hace referencia con ello al radical de un isocianato o poliisocianato, el cual queda cuando el isocianato o el poliisocianato está "liberado" de sus grupos isocianato. De este modo un *radical de tolueno* es, por ejemplo, un *radical hidrocarbonado basado en diisocianato de tolueno*.

En el caso de los poliisocianatos cicloalifáticos el radical  $R^1$  comprende al menos un radical hidrocarbonado cicloalifático. En este sentido se trata preferentemente de un anillo de hidrocarburo cicloalifático de seis eslabones sustituido o no sustituido. Como anillo de hidrocarburo cicloalifático de seis eslabones sustituido se adecuan en particular grupos alquilo con 1 a 3 átomos de carbono.  
 35

En los poliisocianatos cicloalifáticos está ligado preferentemente al menos uno de los n grupos isocianato de acuerdo con la fórmula (I) al radical hidrocarbonado cicloalifático. De este modo, por ejemplo, en el caso del diisocianato de isofoforona, un grupo isocianato está ligado directamente a la posición 1 de un radical de ciclohexano de 3,5,5-trimetil-sustituido mientras el segundo grupo isocianato está ligado a través de un grupo metileno a la posición 5 del radical  
 40

de ciclohexano. De manera particularmente preferente en el caso de los poliisocianatos cicloalifáticos todos los n grupos isocianato de acuerdo con la fórmula (I) están ligados al radical hidrocarbonado cicloalifático. Este es el caso, por ejemplo, del diisocianato de dicitclohexilmetano (H<sub>12</sub>MDI). Con el término diisocianato de dicitclohexilmetano (H<sub>12</sub>MDI) se reúnen en el presente documento el 4,4'-H<sub>12</sub>MDI, 2,4'-H<sub>12</sub>MDI, 2,2'-H<sub>12</sub>MDI, como también diisocianato de difenilmetano técnico hidrogenado. Este último resulta de una hidrogenación esencialmente completa de los radicales de fenilo del MDI técnico.

Especies típicas y preferentes en el marco de la presente invención, de la fórmula (I), contienen radicales hidrocarbonados basados en diisocianato de isoforona (IPDI) y/o radicales hidrocarbonados basados en diisocianato de dicitclohexilmetano en el radical R<sup>1</sup>, preferentemente radicales hidrocarbonados basados en diisocianato de dicitclohexilmetano.

El radical R<sup>1</sup> contiene al menos un radical hidrocarbonado aromático o al menos un radical hidrocarbonado cicloalifático, puede contener no obstante también, varios de estos radicales. El R<sup>1</sup> contiene preferentemente al menos 2 radicales hidrocarbonados aromáticos o al menos 2 radicales hidrocarbonados cicloalifáticos. El R<sup>1</sup> contiene de manera particularmente preferente al menos 3 radicales hidrocarbonados aromáticos o al menos 3 radicales hidrocarbonados cicloalifáticos y de manera muy particularmente preferente al menos 4 radicales hidrocarbonados aromáticos o al menos 4 radicales hidrocarbonados cicloalifáticos.

Mediante trimerización de un diisocianato aromático, como, por ejemplo, un diisocianato de tolueno, puede formarse, por ejemplo, a partir de tres grupos isocianato un grupo isocianato o grupo iminoxadiazindiona, al cual hay ligados tres grupos de monoisocianato de tolueno. Un radical R<sup>1</sup> de este tipo contiene tres radicales hidrocarbonados aromáticos sustituidos con alquilo (es decir, tres radicales de tolueno) y un grupo isocianurato. A este radical R<sup>1</sup> hay ligados por su parte tres grupos NCO, resultando en el sentido de la fórmula (I) anterior n = 3. En el caso de una correspondiente trimerización de, por ejemplo, diisocianato de 4,4'-difenilmetano se incorporan incluso 6 radicales hidrocarbonados en el radical R<sup>1</sup>, para el cual se cumple también que éste porta un grupo isocianurato y que en el sentido de la fórmula (I) anterior n = 3.

En principio pueden obtenerse también oligómeros superiores, en cuanto que, por ejemplo, los grupos NCO libres de un trimerizado acumulan moléculas de diisocianato adicionales, resultando productos con grado de polimerización más alto. De este modo puede formarse, por ejemplo, mediante adición de dos diisocianatos adicionales un anillo de isocianato adicional, debido a lo cual aumenta la funcionalidad NCO de las especies de la fórmula (I) a razón de 1 (n = 4).

Sin embargo, los radicales R<sup>1</sup> de mayor peso molecular no solo se pueden lograr mediante oligomerización, tal como, por ejemplo, dimerización (formación de uretdiona) o mediante la antes mencionada, dado el caso también, trimerización múltiple o mediante una formación de biuret o alofanato, sino también mediante una *formación de aductos* o una denominada *formación de prepolímeros*.

Se habla de *aductos NCO* cuando, por ejemplo, los diisocianatos que pueden usarse para la preparación de las especies de la fórmula (I) se hacen reaccionar con compuestos, es decir, especies con un peso molecular determinado, preferentemente un peso molecular bajo, que portan en particular grupos hidroxilo, grupos amino primarios y/o secundarios y/u otros grupos reactivos frente a grupos isocianato. Forman parte de estos compuestos en particular polioles como, por ejemplo, aquellos con tres grupos hidroxilo como glicerina, trimetilolpropano y hexanotriol, aquellos con cuatro grupos hidroxilo, como pentaeritritol o aquellos con seis grupos hidroxilo, como dipentaeritritol. Los grupos hidroxilo de estos compuestos pueden reaccionar con configuración de grupos uretano con un grupo isocianato de un di- o poliisocianato, formándose en caso de correspondiente exceso de grupos isocianato poliisocianatos de acuerdo con la fórmula (I), que contienen en el radical R<sup>1</sup> grupos uretano.

Se habla de *prepolímeros NCO* cuando, por ejemplo, los di- o poliisocianatos que pueden usarse para la preparación de la especie de la fórmula (I) se hacen reaccionar con especies poliméricas, esto quiere decir, especies que presentan una polidispersidad, portando las especies poliméricas en particular grupos hidroxilo, grupos amino primarios y/o secundarios y/u otros grupos reactivos frente a grupos isocianato. Este tipo de especies poliméricas son, por ejemplo, poliesterpolioles, polieterpolioles o polieterpoliesterpolioles. Los grupos hidroxilo de estas especies poliméricas pueden reaccionar con configuración de grupos uretano con un grupo isocianato de un diisocianato, formándose en caso de correspondiente exceso de grupos isocianato poliisocianatos de acuerdo con la fórmula (I), que contienen en el radical R<sup>1</sup> grupos uretano, así como grupos éter o grupos éster o grupos éter, así como éster.

En la presente invención se diferencian en lo sucesivo *poliisocianatos bloqueados hidrófobos* y *poliisocianatos bloqueados hidrófilos*. Son particularmente preferentes los poliisocianatos bloqueados hidrófobos.

Para obtener poliisocianatos bloqueados hidrófobos se hacen reaccionar todos los grupos NCO de la fórmula (I) con los agentes de bloqueo enumerados más abajo y el radical R<sup>1</sup> no contiene grupos hidrófilos como, por ejemplo, radicales de óxido de polietileno, grupos sulfonato, grupos sulfato y/o grupos carboxilato.

Para obtener poliisocianatos bloqueados hidrófilos se hacen reaccionar poliisocianatos de la fórmula (I), los cuales

- a. en el radical R<sup>1</sup> presentan grupos hidrófilos, como, por ejemplo radicales de óxido de polietileno, grupos sulfonato, grupos sulfato y/o grupos carboxilato; y/o  
 b. en cuyo caso al menos uno, de manera preferente exactamente uno de los grupos NCO se hace reaccionar con un agente hidrofílicante de los indicados abajo.

El contenido de poliisocianatos bloqueados con cetoxima y/o pirazol (B) se selecciona preferentemente de tal manera que la proporción de los grupos isocianato en el o los poliisocianatos bloqueados (B) con respecto a los grupos reactivos con isocianato en el polímero reactivo con grupos isocianato (A) es de 0,5 a 2, de manera particularmente preferente de 0,75 a 1,8, de manera muy particularmente preferente de 1 a 1,6 y en particular de 1,2 a 1,6.

El contenido de grupos isocianato de los poliisocianatos bloqueados con cetoxima y/o pirazol (B) es preferentemente de 8 a 22 % en peso, de manera particularmente preferente de 9 a 21 % en peso, de manera muy particularmente preferente de 12 a 20 % en peso. La determinación del contenido de grupos isocianato se llevó a cabo según DIN ISO 11909: 2007.

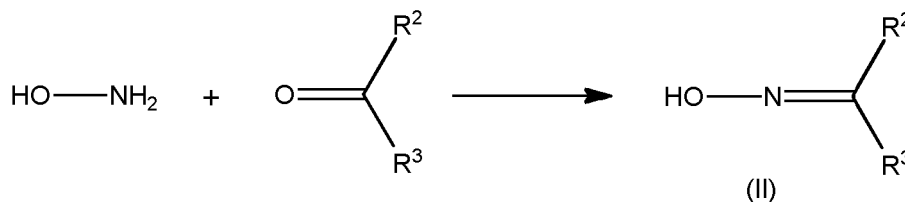
En caso de tratarse en el caso de los poliisocianatos bloqueados con cetoxima y pirazol (B) de especies hidrofílicadas, entonces su contenido de grupos isocianato es preferentemente de 8 a 15 % en peso, de manera particularmente preferente de 9 a 13 % en peso, de manera muy particularmente preferente de 9,5 a 12,5 % en peso.

En caso de tratarse en el caso de los poliisocianatos bloqueados con cetoxima y pirazol (B) de especies no hidrofílicadas, es decir, especies hidrófobas, entonces su contenido de grupos isocianato es preferentemente de 10 a 22 % en peso, de manera particularmente preferente de 12 a 21 % en peso, de manera muy particularmente preferente de 13 a 20 % en peso.

Agentes de bloqueo

Los agentes de bloqueo adecuados en el marco de la presente invención son cetoximas y pirazoles.

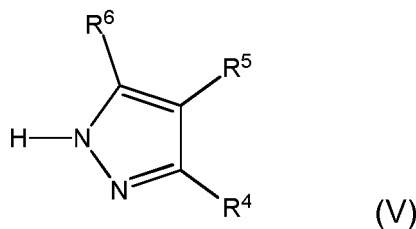
Las cetoximas preferentes de la fórmula general (II) pueden obtenerse a través de reacción de hidroxilamina con una cetona según el siguiente esquema de reacción



donde los radicales R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> independientemente entre sí representan radicales alquilo con 1 a 6, preferentemente 1 a 4, de manera particularmente preferente 1 a 3 átomos de carbono; o formando R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> conjuntamente un radical alquilo con 3 a 5 átomos de carbono.

De manera particularmente preferente se trata en el caso de R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> de etilo y/o metilo. De manera muy particularmente preferente R<sup>2</sup> representa metilo y R<sup>3</sup> etilo. Un correspondiente compuesto de la fórmula (II) se denomina entonces como metil etil cetoxima (MEKO) u oxima de butanona.

Los pirazoles preferentes de la fórmula general (V)



donde

los radicales R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> independientemente entre sí representan hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente 1 a 4, de manera particularmente preferente 1 a 3 átomos de carbono, pueden usarse en el marco de la presente invención también como agentes de bloqueo adecuados. De manera muy particularmente preferente los radicales R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan metilo y/o etilo, en particular metilo.

- 5 De manera particularmente preferente se trata en el caso de los compuestos de la fórmula (V) de compuestos sustituidos con alquilo en la posición 3 del anillo, preferentemente sustituidos con metilo, con de manera particularmente preferente R<sup>5</sup> = R<sup>6</sup> = H y de manera muy particularmente preferente se trata en el caso de los compuestos de la fórmula (V) de compuestos sustituidos con alquilo en la posición 3 y 5 del anillo, preferentemente sustituidos con alquilo, con de manera particularmente preferente R<sup>5</sup> = H. De manera muy particularmente preferente se trata en el caso del compuesto de la fórmula general (V) de este modo de 3,5-dimetilpirazol.

Agentes hidrofizantes

Para la preparación de los *poliisocianatos bloqueados hidrófilos* se usan, además de los agentes de bloqueo, los cuales bloquean al menos dos de los n (≥3) grupos isocianato de las especies de la fórmula (I), también agentes hidrofizantes de la fórmula general (III)

- 15 HX-R<sup>hydrophil</sup> (III),

donde

X representa O, S, NH o NR' representando R' un radical alquilo con 1 a 8, preferentemente 1 a 6 átomos de carbono o un radical cicloalquilo con 3 a 8, preferentemente 3 a 6 átomos de carbono; y

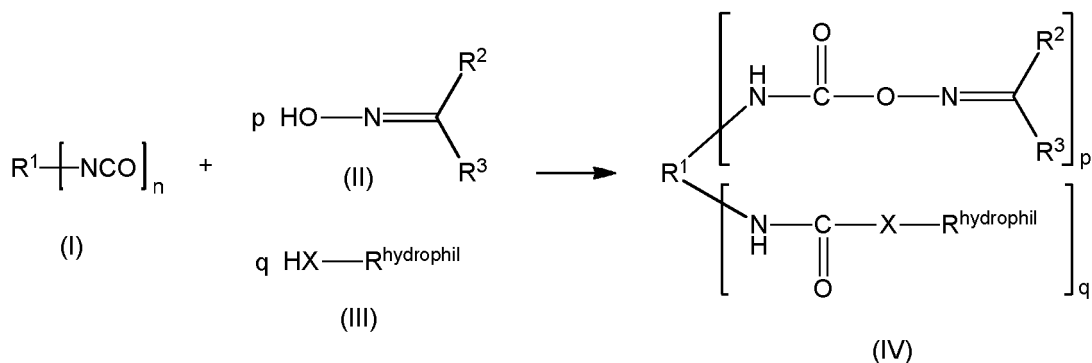
- 20 R<sup>hydrophil</sup> representa un radical de óxido de polialquileo terminado en alcoxi y/o un radical orgánico, preferentemente alifático, que contiene grupos de ácido sulfónico, grupos sulfonato, grupos carboxilo y/o grupos carboxilato.

Las especies de la fórmula (III) se llevan con al menos uno, de manera preferente únicamente uno de los n (≥3) grupos isocianato, a reacción, para introducir de este modo al menos uno, preferentemente un grupo hidrófilo R<sup>hydrophil</sup> en el poliisocianato bloqueado.

- 25 Como especies de la fórmula R<sup>hydrophil</sup>-XH se tienen en consideración preferentemente aquellas, en las cuales X representa O, NH o NR' y R<sup>hydrophil</sup> representa un radical R<sup>7</sup>-(OEt)<sub>y</sub>(OPr)<sub>z</sub>, representando R<sup>7</sup> un resto alquilo con 1 a 6, preferentemente 1 a 4 y de manera particularmente preferente 1 a 2 átomos de carbono, representando y 4 a 20, preferentemente 4 a 16 y de manera particularmente preferente 4 a 12, representando z 0 a 10, preferentemente 0 a 6 y de manera particularmente preferente 0 a 4, como, por ejemplo, 1 a 4, siendo preferentemente y+z ≤ 20 y  
30 preferentemente y ≥ z, de manera particularmente preferente y ≥ 2z, siendo de manera muy particularmente preferente y ≥ 3z. Es particularmente preferente z = 0 e y = 4 a 20.

Poliisocianatos bloqueados con cetoxima (especies de la fórmula (IV))

- 35 El siguiente esquema muestra a modo de ejemplo la preparación de acuerdo con la invención de *poliisocianatos bloqueados con cetoxima hidrófobos* (n ≥ 2; q = 0; p = n; R<sup>1</sup> no contiene grupos hidrófilos) y de *poliisocianatos bloqueados con cetoxima hidrófilos* (n ≥ 3; q ≥ 1; p = n - q; y/o n ≥ 2; q ≥ 0; R<sup>1</sup> contiene al menos un grupo hidrófilo):



donde

R<sup>1</sup> representa un radical orgánico libre de grupos NCO orgánico, conteniendo al menos un radical hidrocarbonado

aromático o al menos un radical hidrocarbonado cicloalifático y dado el caso uno o varios grupos seleccionados del grupo de los grupos isocianurato, grupos iminoxadiazindiona, grupos uretdiona, grupos alofanato, grupos biuret, grupos uretano, grupos urea, grupos éter y grupos éster;

5  $R^2$  y  $R^3$  independientemente entre sí representan radicales alquilo con 1 a 6, preferentemente 1 a 4, de manera particularmente preferente 1 a 3 átomos de carbono; o formando conjuntamente un radical alquilo con 3 a 5 átomos de carbono;

$R^{\text{hydrophil}}$  representa un radical de óxido de polialquileo terminado en alcoxi y/o un radical orgánico, preferentemente alifático, que contiene grupos de ácido sulfónico, grupos sulfonato, grupos carboxilo y/o grupos carboxilato; y

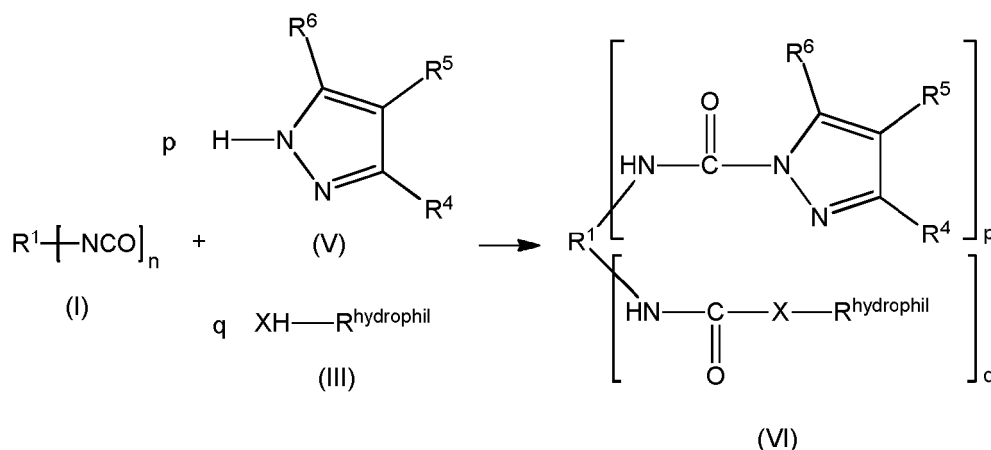
10 siendo  $n \geq 2$  hasta preferentemente 10 y representando  $p + q$ , representando  $p$  2 a 10 y  $q$  0 a 8.

De manera particularmente preferente el radical  $R^1$  comprende al menos un radical hidrocarbonado aromático.

De manera particularmente preferente  $q$  representa 0, esto quiere decir que se trata de poliisocianatos bloqueados con cetoxima hidrófobos.

Poliisocianatos bloqueados con pirazol (especies de la fórmula (VI))

15 El siguiente esquema muestra a modo de ejemplo la preparación de acuerdo con la invención de *poliisocianatos bloqueados con pirazol hidrófobos* ( $n \geq 2$ ;  $q = 0$ ;  $p = n$ ;  $R^1$  no contiene grupos hidrófilos) y de *poliisocianatos bloqueados con pirazol hidrófilos* ( $n \geq 3$ ;  $q \geq 1$ ;  $p = n - q$ ; y/o  $n \geq 2$ ;  $q \geq 0$ ;  $R^1$  contiene al menos un grupo hidrófilo):



donde

20  $R^1$  representa un radical orgánico libre de grupos NCO orgánico, conteniendo al menos un radical hidrocarbonado aromático o al menos un radical hidrocarbonado cicloalifático y dado el caso uno o varios grupos seleccionados del grupo de los grupos isocianurato, grupos iminoxadiazindiona, grupos uretdiona, grupos alofanato, grupos biuret, grupos uretano, grupos urea, grupos éter y grupos éster;

25  $R^4, R^5$  y  $R^6$  independientemente entre sí representan hidrógeno o radicales alquilo con 1 a 6, preferentemente 1 a 4, de manera particularmente preferente 1 a 3 átomos de carbono, de manera muy particularmente preferente metilo y/o etilo, en particular metilo;

$R^{\text{hydrophil}}$  representa un radical de óxido de polialquileo terminado en alcoxi y/o un radical orgánico, preferentemente alifático, que contiene grupos de ácido sulfónico, grupos sulfonato, grupos carboxilo y/o grupos carboxilato; y

30 siendo  $n \geq 2$  hasta preferentemente 10 y representando  $p + q$ , representando  $p$  2 a 10 y  $q$  0 a 8.

Polímero polianiónico (C)

La composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención contiene al menos un polímero polianiónico (C), denominado en el presente documento también como polielectrolito. Con ello se entienden en el

marco de esta invención también todos los polímeros potencialmente polianiónicos, esto quiere decir, también aquellos que portan grupos ácidos salinables, como, por ejemplo, un grupo HOOC, un grupo HOSO<sub>2</sub> o un grupo HOSO<sub>3</sub>.

El o los polímeros polianiónicos (C) (denominados en el presente documento también como polielectrolitos (C)) son diferentes de los polioles poliméricos (A).

5 Los polímeros polianiónicos (C) forman en el medio acuoso preferentemente llamadas soluciones coloidales, en las cuales no se presentan debido a procesos dinámicos partículas estables en dimensión. Por esta razón por lo tanto no han de confundirse con las partículas poliméricas orgánicas, que comprenden o consisten en polímeros reactivos con isocianato (A) y tampoco cuentan entre los componentes de estas partículas poliméricas orgánicas (A).

10 Se seleccionan del grupo de polímeros polianiónicos (C.i) naturales, (C.ii) semisintéticos o (C.iii) sintéticos. Los polímeros polianiónicos (C) pueden presentarse en particular parcialmente esterificados y/o parcialmente amidados y/o parcialmente epoxidados.

15 Forman parte del grupo de los polímeros polianiónicos (C.i) naturales, por ejemplo, polisacáridos aniónicos de presencia naturales, como, por ejemplo, polisacáridos aniónicos que contienen ácido glucurónico y/o ácido galacturónico, en particular aquellos seleccionados del grupo de las pectinas, goma arábica, goma tragacanto, goma karaya, goma ghatti, goma xantana y gellan; polisacáridos aniónicos que contienen ácido gulurónico y/o ácido manurónico, como en particular alginatos; polisacáridos sulfatados presentes de forma natural y dado el caso carboxilados adicionalmente, como, por ejemplo, ágar, carragenano, sulfato de condroitina y heparina. Son preferentes polisacáridos polianiónicos con contenido de grupos carboxilo, en particular aquellos que portan exclusivamente grupos carboxilo o grupos carboxilato. Son particularmente preferentes entre ellos pectinas, alginatos y geles de gellan.

20 Forman parte del grupo de los polímeros polianiónicos (C.i) naturales además de ello polímeros naturales del o conteniendo aminoácidos ácidos, como en particular poliaminoácidos y polipéptidos. Forman parte de los aminoácidos ácidos en particular aquellos que portan además de los obligatorios grupo amino y grupo carboxilo, al menos otro grupo carboxilo. Los aminoácidos están unidos entre sí mediante los llamados enlaces peptídicos, a este respecto es irrelevante si se trata de enlaces peptídicos alfa, omega o isopeptídicos.

25 Forman parte del grupo de los polímeros polianiónicos (C.ii) semisintéticos, por ejemplo, polímeros polianiónicos (C.i) naturales sulfatados, fosfatados y/o carboxilados posteriormente, como, por ejemplo, polisacáridos carboximetilados. Por una parte los polisacáridos aniónicos ya mencionados en (C.i) pueden proveerse de grupos aniónicos adicionales, por otra parte polisacáridos neutrales, como, por ejemplo, glucógeno, amilosa, celulosa, almidón, dextrano, fructano, calosa, curdlano, quitina, polisacáridos de goma tara, goma de guar y/o harina de algarroba, glucanos y amilopectina  
30 o incluso polisacáridos que portan grupos amino como el quitosano, sulfatarse, fosfatarse y/o carboxilarse.

También forman parte del grupo de los polímeros polianiónicos (C.ii) semisintéticos, por ejemplo, sulfatos de lignina.

Forman parte del grupo de los polímeros polianiónicos (C.iii) sintéticos, por ejemplo, también los polímeros obtenidos por vía completamente sintética de o conteniendo aminoácidos ácidos, como en particular poliaminoácidos sintéticos u polipéptidos sintéticos.

35 También forman parte del grupo de los polímeros polianiónicos (C.iii) sintéticos, por ejemplo, ácido polivinilsulfónico, ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico y los copolímeros del ácido acrílico y/o ácido metacrílico con ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, acrilamida, estireno y monómeros acrílicos, metacrílicos o vinílicos diferentes de estos.

40 La composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención contiene de manera particularmente preferente una mezcla de al menos dos polímeros polianiónicos (C) diferentes, preferentemente una mezcla de dos polisacáridos aniónicos (C.i) diferentes, en particular una mezcla de dos pectinas.

Las pectinas que pueden usarse preferentemente tienen ventajosamente un grado de esterificación de la función carboxilo en el intervalo de 5 % a 75 % o un grado de sustitución ("degree of substitution"; DS) de 1 % a 75 % con respecto a una unidad de repetición de polisacárido.

45 Las pectinas particularmente preferentes tienen ventajosamente un grado de amidación de las funciones carboxilo en el intervalo de 1 a 50 % y/o un grado de epoxidación de las funciones carboxilo de hasta 80 % con respecto a una unidad de repetición de polisacárido.

50 Los polímeros polianiónicos (C) tienen preferentemente un peso molecular  $M_n$  promedio (determinado mediante cromatografía de permeación en gel usando estándares Pullulan y una solución acuosa al 0,05 % en peso de azida de sodio) en el intervalo de 5000 a 500000 g/mol, preferentemente de 20000 a 250000 g/mol y de manera muy particularmente preferente de 25000 a 150000 g/mol.

El polímero polianiónico (C) se usa preferentemente en una cantidad de 0,01 a 5,0 % en peso, de manera particularmente preferente en una cantidad de 0,05 a 2,5 % en peso, de manera muy particularmente preferente en una cantidad de 0,1 a 1,0 % en peso con respecto al peso total de la composición de agentes de revestimiento acuosa.

5 Los polímeros polianiónicos (C) se usan preferentemente en forma de sus sales de amonio y/o fosfonio. Entre ellas son particularmente preferentes sus sales con amoniaco y aminas terciarias como, por ejemplo, trialkilaminas, como en particular trimetilamina, trietilamina y tributilamina, o sus sales con fosfanos terciarios como, por ejemplo, trialkilfosfanos, como, tri-*t*-butilfosfano y tri-*n*-butilfosfano o trifenilfosfano. También pueden usarse sales de amonio y fosfonio cuaternarias. Un catión de amonio cuaternario preferente es, por ejemplo, tetra-*n*-butilamonio y un catión de fosfonio cuaternario preferente es, por ejemplo, tetra-*n*-butilfosfonio. Pueden usarse también sales con DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano).

#### **Fluoruros complejos (D)**

15 La composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención contiene uno o varios fluoruros complejos seleccionados del grupo consistente en hexa- o tetrafluoruros de los elementos metálicos de los grupos IVb, Vb y VIb del PSE, en particular del titanio, circonio y hafnio, preferentemente en una cantidad total de  $1,1 \cdot 10^{-6}$  mol/l a 0,30 mol/l con respecto al átomo de metal.

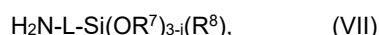
Preferentemente el o los fluoruros complejos se usan en una cantidad total de  $1,1 \cdot 10^{-5}$  mol/l a 0,15 mol/l preferentemente  $1,1 \cdot 10^{-4}$  mol/l a 0,05 mol/l con respecto al átomo de metal.

20 La adición de acuerdo con la invención de fluoruros complejos conduce a revestimientos muy homogéneos con grosores de capa en seco en el intervalo de típicamente 20  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$  sobre acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero fundido y a grosores de capa en seco de típicamente  $> 1 \mu\text{m}$  sobre chapa de acero estañada o aluminio.

Es muy particularmente preferente el uso de ácido hexafluorozircónico y ácido hexafluorotitanico y derivados de los mismos.

#### **Aminosilanos (E)**

25 Las composiciones de agentes de revestimiento acuosas de acuerdo con la invención contienen preferentemente al menos un aminosilano de la siguiente fórmula general (VII):



representando L un grupo de enlace ("Linker") orgánico;

30 representando R un radical alquilo con 1 - 4 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, de manera particularmente preferente 1 o 2 átomos de carbono, en particular 2 átomos de carbono o un grupo O=C-CH<sub>3</sub>;

representando R<sup>8</sup> un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono, de manera particularmente preferente 1 o 2 átomos de carbono; y representando *i* 0 o 1, preferentemente 0.

35 El grupo de enlace L orgánico representa preferentemente un radical hidrocarbonado bivalente, de manera particularmente preferente un radical (CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub> con k = 1, 2 o 3, preferentemente k = 1 o 3.

40 Los aminosilanos están contenidos preferentemente en una cantidad total de 0,0005 a 1,0 % en peso, de manera particularmente preferente de 0,001 al 0,8 % en peso y de manera muy particularmente preferente de 0,0015 a 0,5 % en peso en la composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención. En caso de encontrarse la cantidad total de los aminosilanos de la fórmula general (VII) con respecto al peso total de la composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención por debajo de 0,0005 % en peso, entonces se reduce la resistencia a la corrosión del revestimiento, en caso de superar la cantidad total de los aminosilanos de la fórmula general (VII) 1,0 % en peso, con respecto al peso total de la composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención, entonces no se produce una deposición suficiente de la composición de agentes de revestimiento. De manera particularmente preferente el límite superior de la cantidad total de los aminosilanos es como máximo de 0,2 % en peso o incluso solo 0,1 o 0,05 % en peso con respecto al peso total de la composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención. Incluso muy por debajo de estas cantidades se obtienen aún resultados excelentes.

#### **Aditivos (F)**

50 La composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención contiene de manera particularmente preferente al menos un aditivo (F). Forman parte de los aditivos (F) solo aquellas especies, las cuales no quedan dentro

de una de las definiciones de los componentes (A) hasta (E) o (G).

5 Preferentemente se seleccionan los aditivos del grupo que contiene colorantes solubles, pigmentos, en particular pigmentos de negro de humo y/o materiales de relleno, conservantes, en particular biocidas, comprendiendo bactericidas, fungicidas, algicidas, herbicidas e insecticidas; agentes emulsionantes, agentes de humectación y/o dispersión, agentes de nivelación, plastificantes, ácidos para ajustar el valor de pH, agentes espesantes, y agentes de reticulación.

Colorantes solubles, pigmentos y/o materiales de relleno

10 Las composiciones de agentes de revestimiento acuosas de acuerdo con la invención pueden contener diferentes agentes colorantes como, por ejemplo, colorantes solubles y/o pigmentos colorantes en su mayor parte no solubles y/o de efecto. Pueden haber contenidos también materiales de relleno, los cuales se diferencian de los pigmentos por regla general por un índice de refracción inferior a 1,7. En el marco de esta invención son pigmentos particularmente adecuados los pigmentos de negro de humo.

Conservantes

15 Las composiciones de agentes de revestimiento acuosas de acuerdo con la invención contienen preferentemente conservantes o biocidas. Esto incluye todas las sustancias que inhiben o matan el crecimiento de microorganismos (hongos, bacterias, algas), así como insecticidas y herbicidas con una función inhibitoria o destructora del crecimiento, en la medida en que no se incluyan en otros componentes de la presente invención.

Agentes emulsionantes

20 La composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención contiene preferentemente al menos un agente emulsionante, seleccionado de manera particularmente preferente del grupo de los agentes emulsionantes aniónicos o no iónicos, como se describieron más arriba como agentes emulsionantes externos en la descripción de las partículas poliméricas orgánicas estabilizadas.

25 En particular durante el uso de poliuretanos terminados en (met)acrilato como polímero reactivo con isocianato (A) ha resultado ventajosa la adición de poliésteres modificados con ácidos grasos, preferentemente aquellos con grupos amino (terminales) terciarios, como agentes emulsionantes (por ejemplo, obtenible como EFKA 6225). Debido a ello puede aumentarse claramente la estabilización en el intervalo de pH hasta aproximadamente pH 3.

Agentes de humectación y dispersión

30 Los agentes de humectación y/o dispersión tal como pueden usarse en la presente invención en las composiciones de agentes de revestimiento de acuerdo con la invención sirven para la humectación y dispersión de pigmentos y/o materiales de relleno. En principio pueden usarse todos los agentes de humectación y/o dispersión en el marco de la presente invención.

Agentes de nivelación

35 Los agentes de nivelación ayudan a evitar estructuras de superficie indeseadas tras revestimiento realizado. En cuanto que se trata en el caso de los agentes de nivelación de agentes disolventes, éstos han de sumarse a los agentes disolventes (G).

Ácidos para el ajuste del valor de pH

40 En principio puede ajustarse el valor de pH de las composiciones de agentes de revestimiento de acuerdo con la invención a través del uso de ácidos como el ácido hexafluorotitanico o el ácido hexafluorozircónico, es decir, fluoruros complejos (D). En principio pueden usarse no obstante también, ácidos orgánicos o inorgánicos como ácido nítrico o ácido fosfórico para el ajuste del valor pH de acidez.

Agentes reticulantes

45 Por regla general las composiciones de agentes de revestimiento acuosas de acuerdo con la invención no contienen además de los poliisocianatos (B) bloqueados con cetoxima y/o bloqueados con pirazol, agentes reticulantes externos. En caso de presentarse sin embargo, agentes reticulantes adicionales, entonces pueden ser poliisocianatos bloqueados y/o resinas aminoplásticas, como, por ejemplo, resinas de melamina, diferentes de poliisocianatos (B) bloqueados con cetoxima y/o bloqueados con pirazol.

La adición de resinas aminoplásticas, en particular resinas de melamina, tiene un efecto positivo en particular en lo referente a la capacidad de sobrebarnizado de los revestimientos obtenidos de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, con, por ejemplo, barnices básicos y/o barnices claros.

**Agentes disolventes (G)**

5 Dado que en el caso de las composiciones de agentes de revestimiento de acuerdo con la invención se trata de composiciones acuosas, el agente disolvente principal es agua. El contenido de agua de las composiciones de agentes de revestimiento acuosas de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en el intervalo de 65 a 95 % en peso, de manera particularmente preferente en el intervalo de 70 a 90 % en peso y de manera muy particularmente preferente en el intervalo de 75 a 85 % en peso, respectivamente con respecto al peso total de la composición de  
10 agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención.

La composición de agentes de revestimiento acuosa tiene un valor de pH en el intervalo de 3,0 a 5,0, preferentemente 3,5 a 4,5 y de manera particularmente preferente en el intervalo de 3,8 a 4,2, en particular 3,9 a 4,1. El valor de pH puede ajustarse preferentemente con ácidos inorgánicos como ácido fosfónico o ácido nítrico o la forma ácida de los fluoruros complejos (D), por ejemplo, ácido hexafluorozircónico.

15 Además de agua, las composiciones de agentes de revestimiento acuosas de acuerdo con la invención pueden contener agentes disolventes orgánicos como codisolventes. El contenido de los codisolventes en las composiciones de agentes de revestimiento acuosas de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en el intervalo de 0 a 15 % en peso, de manera particularmente preferente en el intervalo de 0 a 10 % en peso y de manera muy particularmente preferente en el intervalo de 0 a 5 % en peso, como, por ejemplo, 0 a 4 % en peso, 0 a 3 % en peso  
20 o 0 a 2 % en peso, respectivamente con respecto al peso total de la composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención.

Como codisolventes se adecuan en particular los agentes auxiliares de formación de película listados a continuación, así como éter de dialquilo, como, por ejemplo, metoxipropanol.

25 Algunos agentes disolventes específicos actúan también como agentes auxiliares de formación de película en cuanto que ablandan la superficie de las partículas poliméricas orgánicas y permiten de este modo su fusión. Este tipo de agentes auxiliares de formación de película cuenta en el marco de la presente invención igualmente como agente disolvente (H).

30 Son ventajosos en particular como agentes auxiliares de formación de película los llamados alcoholes de cadena larga, en particular aquellos con 4 a 20 átomos de carbono como, por ejemplo, butanodiol, butilglicol, butildiglicol, éter de etilenglicol como, en particular, éter monobutílico de etilenglicol, monoetiléter de etilenglicol, monometiléter de etilenglicol, éter propílico de etilglicol, éter hexílico de etilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, éter etílico de dietilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, éter hexílico de dietilenglicol o éter glicólico de polipropileno, como, en particular, monometiléter de propilenglicol, monometiléter de dipropilenglicol, monometiléter de tripropilenglicol, monobutiléter de propilenglicol, monobutiléter de dipropilenglicol, monobutiléter de tripropilenglicol, monopropiléter de propilenglicol, monopropiléter de dipropilenglicol, monopropiléter de tripropilenglicol, éter fenílico de propilenglicol, diisobutirato de trimetilpentanodiol, politetrahidrofuranos, polieterpolioles y/o poliesterpolioles. Es también un agente auxiliar de formación de película en dispersiones primarias acuosas 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol-1-isobutirato (Texanol®).

**Preparación de las composiciones de agentes de revestimiento acuosas de acuerdo con la invención**

40 Los poliisocianatos bloqueados hidrófobos (B) pueden añadirse, por ejemplo, directamente durante el proceso de preparación de la dispersión de partículas poliméricas orgánicas estabilizadas aniónica y/o iónicamente, que comprende el polímero (A) reactivo con isocianato. El polímero (A) reactivo con isocianato funciona a este respecto como un coloide protector o agente emulsionante externo para el poliisocianato bloqueado hidrófobo (B). Tras mezclarse, ambos componentes pueden dispersarse conjuntamente. Los poliisocianatos bloqueados hidrófilos (B)  
45 pueden mezclarse, por ejemplo, con la dispersión de partículas poliméricas orgánicas estabilizadas aniónica y/o iónicamente, que comprende el polímero (A) reactivo con isocianato.

Dispersiones reticuladas pueden prepararse también, no obstante, a partir de poliisocianatos bloqueados hidrófobos con la ayuda de agentes emulsionantes externos.

50 La adición de los componentes adicionales se produce al mismo tiempo o a continuación de las etapas anteriores preferentemente mediante mezcla simple. A continuación se ajusta el valor de pH.

Preferentemente la proporción de partículas poliméricas orgánicas, las cuales comprenden el polímero (A) reactivo con isocianato, se mide de tal modo que la proporción molar de grupos NCO en el poliisocianato bloqueado (B) con

respecto a los grupos reactivos con isocianato en el polímero (A) reactivo con isocianato es de 0,5 a 2,0, de manera particularmente preferente de 0,75 a 1,8, de manera muy particularmente preferente de 1 a 1,6, así como en particular de 1,1 a 1,5 o 1,2 a 1,6. Se usa de este modo de manera particularmente preferente el poliisocianato bloqueado (B) con respecto a sus grupos NCO reactivos a temperatura de curado, en exceso con respecto a los grupos reactivos con isocianato en el polímero (A) reactivo con isocianato.

La preparación de la composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención se produce preferentemente debido a que

(i) se mezcla el o los poliisocianatos (B) bloqueados con cetoxima y/o pirazol con o sin uso de un agente emulsionante externo con una dispersión de las partículas poliméricas orgánicas, que presentan un tamaño de partícula medio de 10 a 1000 nm y comprenden uno o varios polímeros (A) reactivos con isocianato o consisten en éste; o

(ii) se prepara una dispersión de las partículas poliméricas orgánicas, las cuales presentan un tamaño de partícula medio de 10 a 1000 nm y comprenden uno o varios polímeros (A) reactivos con isocianato y consisten en éstos, en presencia del o de los poliisocianatos (B) bloqueados con cetoxima y/o pirazol;

y

(iii) se mezcla al mismo tiempo o a continuación el o los polímeros polianiónicos (C), el o los fluoruros complejos (D) y el o los aminosilanos (E); y

(iv) se ajusta el valor de pH a un valor de 3 a 5.

#### **Procedimiento para el revestimiento de superficies de liberación de iones de metal de sustratos**

El procedimiento de acuerdo con la invención para revestir la superficie de liberación de iones de metal de un sustrato comprende las etapas o consiste en las etapas:

I. poner a disposición un sustrato con una superficie de liberación de iones de metal,

II. poner en contacto la superficie de liberación de iones metálicos con una composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención formando un revestimiento orgánico,

III. dado el caso lavar el revestimiento orgánico y

IV. dado el caso secar el revestimiento orgánico a una temperatura de 10 a 120 °C durante un periodo de tiempo de 1 a 40 min. y endurecer el revestimiento orgánico a una temperatura de pico de metal de 120 a 200 °C durante un periodo de tiempo de 5 a 50 min.; o

V. dado el caso secar el revestimiento orgánico y revestir de otra composición de agentes de revestimiento de acuerdo con la invención y secado posterior del revestimiento formado en la etapa V o de los dos revestimientos y endurecimiento conjunto de los dos revestimientos a una temperatura pico de metal de 120 a 200 °C durante un periodo de tiempo de 5 a 50 min.

#### **Etapas I**

##### ***Sustratos***

Entre los *sustratos con superficie de liberación de iones de metal* a revestir se diferencian en el presente documento de acuerdo con la invención en primer lugar *sustratos metálicos y no metálicos*. En el caso de los iones de metal liberados de la superficie se trata en el marco de esta invención de cationes de metal, preferentemente cationes de metal polivalentes. Los cationes de metal polivalentes se seleccionan preferentemente del grupo que comprende o consiste en  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$  y  $Ni^{2+}$ .

Con un *sustrato metálico* se denominan en el presente documento metales, aleaciones o sustratos revestidos de un metal o de una aleación, siendo el sustrato revestido del metal o de la aleación por su parte un metal, una aleación o un sustrato no metálico como, por ejemplo, un material plástico, vidrio o madera. Esto quiere decir que la superficie de un sustrato es de un metal o de una aleación. Los *sustratos metálicos* han de presentar en este sentido una superficie, la cual, en las condiciones de procedimiento, en particular en el caso del valor de pH a mantener durante el procedimiento, libere iones de metal.

Los sustratos no metálicos tienen una superficie no metálica, esto quiere decir, una superficie, la cual no consiste en un metal o en una aleación, como, por ejemplo, un *revestimiento orgánico y/o inorgánico no metálico, por ejemplo, revestimiento de silicato*, en cuyo caso hay incorporados iones de metal y los iones de metal liberados por el sustrato, que se encuentran por debajo, pueden difundirse hacia la superficie.

Para obtener un *sustrato no metálico* de liberación de iones de metal de este tipo con un *revestimiento de silicato* con adherencia, puede producirse, por ejemplo, un revestimiento con una composición acuosa en forma de una dispersión basada en una base de silicato coloidal que almacena cationes de metal polivalentes o en un polímero modificado con silano o silicato.

Forman parte de los *revestimientos inorgánicos no metálicos*, los cuales se adecuan para liberar cationes de metal de la superficie, por ejemplo, también las capas de conversión que pueden deponerse en el marco de un tratamiento previo de metales o aleaciones.

5 Básicamente se adecuan todo tipo de materiales metálicos como sustrato, en particular aquellos de aluminio, hierro, cobre, titanio, cinc, magnesio, estaño y/o aleaciones con un contenido de aluminio, hierro, calcio, cobre, magnesio, níquel, cromo, molibdeno, titanio, cinc y/o estaño, pudiendo producirse su uso también de forma adyacente y/o sucesivo. Las superficies de material de trabajo, tal como se ha descrito arriba, dado el caso pueden también revestirse previamente y/o estarlo, por ejemplo, con cinc o una aleación con contenido de aluminio y/o cinc. Es particularmente adecuado como sustrato acero, como, por ejemplo, acero laminado en frío o acero estañado.

10 Como objetos a revestir pueden usarse básicamente todo tipo de objetos, los cuales tienen superficies de liberación de iones de metal. Forman parte de ellos en particular polímeros revestidos de metal o revestidos con un revestimiento de liberación de iones de metal o materiales poliméricos reforzados con fibras. Son objetos particularmente preferentes en particular cintas (bobinas), chapas, piezas, como, por ejemplo, piezas pequeñas, componentes unidos, componentes de formación complicada, perfiles, barras y/o alambres.

15 *Tratamiento previo de superficie*

Los sustratos pueden someterse a un tratamiento previo de superficie.

El término *tratamiento previo de superficie* comprende en el marco de la presente invención *todas las medidas* antes del contacto de la superficie de liberación de iones metálicos con una composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención formando un revestimiento orgánico (etapa II).

20 Forman parte de ellas en particular

- la eliminación de ensuciamientos de superficie (limpieza)
- la activación de la superficie para el revestimiento y
- la aplicación de capas de inhibición de la corrosión y/o promotoras de la adhesión, en particular también de liberación de iones de metal.

25 Las medidas del tratamiento previo de superficie se rigen de acuerdo con el material de la base, los ensuciamientos eventualmente presentes, de acuerdo con las indicaciones en relación con la elección del agente de limpieza, así como de acuerdo los requisitos en lo que se refiere a los revestimientos a aplicar.

30 Forman parte de los ensuciamientos típicos en *metales* o sus *aleaciones* en particular virutas de metal, aceites, grasas, cascarilla, herrumbre, óxidos, depósitos de herrumbre, polvo, sales, siliconas, pasta de lapeado, restos de barniz y revestimientos antiguos. La limpieza puede ocurrir mecánicamente mediante, por ejemplo, arrastre, lijado, pulido, cepillado, chorros y llamas térmicas o químicamente (dado el caso con ayuda mecánica) mediante pavonado y/o limpieza con agentes disolventes orgánicos y/o agentes limpiadores acuosos, en particular agentes limpiadores alcalinos. Una preparación de superficie o tratamiento previo de superficie puede producirse mediante activación (por ejemplo, introducción de rugosidad mecánicamente mediante radiación o activación química con fosfato de titanio), decapado en el caso de superficies con contenido de aluminio, revestimiento por conversión, por ejemplo, por cromado o procedimientos libres de cromato y/o pospasivación.

35 Forman parte de los ensuciamientos típicos en *materiales plásticos* en particular grasas, aceites, agentes desmoldantes, polvo y churre, en particular soldadura manual. La limpieza se produce mecánicamente de forma habitual a través de abrasión, soplado y/o enjuague y/o químicamente mediante agentes disolventes orgánicos y/o agentes de limpieza acuosos. Una preparación de superficie o tratamiento previo de superficie puede producirse mediante el proceso de ácido cromosulfúrico, satinado, tratamiento de benzofenona-UV, flameado, procedimiento de plasma y/o descarga de corona.

40 Forman parte de los ensuciamientos típicos en el caso de *madera* en particular restos de lijado y polvo. La limpieza se produce mecánicamente de forma habitual mediante lijado, pulido y/o cepillado. Una preparación de superficie o tratamiento previo de superficie pueden producirse mediante impregnación, sellado y/o imprimación. Forman parte de los ensuciamientos típicos en el caso de *bases minerales* en particular polvo, sales y grasas. La limpieza se produce mecánicamente de forma habitual mediante chorros y/o químicamente mediante agentes disolventes orgánicos y/o agentes de limpieza acuosos. Una preparación de superficie o tratamiento previo de superficie se produce habitualmente mediante impregnación y sellado.

45 Forman parte de los ensuciamientos típicos en el caso de *metales* o sus *aleaciones* en particular virutas de metal, aceites, grasas, cascarilla, herrumbre, óxidos, depósitos de herrumbre, polvo, sales, siliconas, pasta de lapeado, restos de barniz y revestimientos antiguos. La limpieza puede ocurrir mecánicamente mediante, por ejemplo, arrastre, lijado, pulido, cepillado, chorros y llamas térmicas o químicamente (dado el caso con ayuda mecánica) mediante pavonado y/o limpieza con agentes disolventes orgánicos y/o agentes limpiadores acuosos, en particular agentes limpiadores alcalinos. Una preparación de superficie o tratamiento previo de superficie puede producirse mediante activación (por ejemplo, introducción de rugosidad mecánicamente mediante radiación o activación química con fosfato de titanio), decapado en el caso de superficies con contenido de aluminio, revestimiento por conversión, por ejemplo, por cromado o procedimientos libres de cromato y/o pospasivación.

50 Siempre y cuando tras las etapas de limpieza anteriores y preparaciones o tratamientos previos aún no se presente una superficie de liberación de iones de metal, se aplican revestimientos orgánicos o inorgánicos que liberan iones de metal, por ejemplo, en forma de una base de silicato coloidal que acumula cationes de metal polivalentes ya

mencionada más arriba, o mediante vaporización con un metal o aplicación de un llamado imprimador de protección contra la corrosión que contiene metales o compuestos metálicos.

5 Siempre y cuando tras las etapas de limpieza anteriores y preparaciones o tratamientos previos se presente una superficie de liberación de iones de metal, no se requiere ningún revestimiento adicional. Por otra parte, pueden aplicarse, por ejemplo, agentes de revestimiento, los cuales liberan ellos mismos iones de metal o al menos son permeables para iones de metal, de modo que pueden pasar o difundirse iones de metal de la superficie que se encuentra por debajo a través del revestimiento hasta llegar a la superficie de revestimiento.

### Etapas II

10 La configuración de un revestimiento orgánico en la etapa II del procedimiento de revestimiento de acuerdo con la invención se desarrolla por regla general *sin corriente*. El término *revestimiento sin corriente* en el sentido de esta invención significa que durante el revestimiento de la superficie de liberación de iones de metal con la composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención no se usa ninguna fuente de corriente externa (deposición libre de corriente exterior). De este modo puede evitarse, por ejemplo, además del esfuerzo de aparatos y energético, que debido a diferentes densidades de corriente sobre el sustrato resulten diferentes grosores de capa del revestimiento, que pueden conducir a una formación de cantos. Se evitan además de ello las desventajas mencionadas ya más arriba en lo que se refiere al barnizado por inmersión.

La etapa de revestimiento por inmersión en el procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en un intervalo de temperaturas amplio de preferentemente 10 a 50 °C, de manera particularmente preferente 20 a 40 °C, como en particular a temperatura ambiente (23 °C).

20 De manera particularmente preferente el revestimiento orgánico se configura en 20 segundos a 20 minutos, de manera particularmente preferente 30 segundos a 3 minutos, como en particular 45 segundos a 2 minutos en el baño por inmersión y presenta tras el secado preferentemente un grosor de película en seco en el intervalo de 5 a 50 µm, de manera particularmente preferente 10 a 40 µm y de manera muy particularmente preferente 15 a 30 µm. El grosor de capa aumenta con la duración de la inmersión y puede de este modo controlarse a través de ésta.

### Etapas III

La etapa de lavado III facultativa se produce por regla general con un medio acuoso, como, por ejemplo, agua o agua corriente o preferentemente con un medio acuoso no completamente desalinizado, por ejemplo, con agua de lavado de etapas de lavado anteriores. El uso de agua no desalinizada por completo hace frente a una nueva disolución del revestimiento durante un ciclo de limpieza.

### Etapas IV y V

El secado en las etapas IV y/o V se produce preferentemente a temperaturas del entorno entre 10 y 100 °C, de manera particularmente preferente de 20 a 90 °C, de manera muy particularmente preferente de 40 a 80 °C durante un periodo de tiempo de preferentemente 1 a 30 minutos, de manera particularmente preferente 2 a 20 minutos y de manera muy particularmente preferente de 5 a 15 minutos.

35 Al llevarse a cabo la etapa V puede procederse como en la etapa II. A la etapa V puede seguirle una etapa de lavado análoga a la etapa III.

40 El endurecimiento en las etapas IV y/o V se produce preferentemente a temperaturas de 130 a 200 °C, de manera particularmente preferente de 135 a 190 °C, de manera muy particularmente preferente a temperaturas de 145 a 180 °C y en particular de 145 a 170 °C temperatura "Peak-Metal" (PMT; temperatura de objeto) durante un periodo de tiempo de preferentemente 5 a 45 minutos, de manera particularmente preferente 10 a 30 minutos y de manera muy particularmente preferente de 12 a 20 minutos.

45 Ha podido verse que las superficies revestidas de acuerdo con la invención pueden producirse de manera claramente más sencilla y claramente más económica que, por ejemplo, aquellas que se obtienen mediante procedimientos de electrorevestimiento, de revestimiento autoforético convencionales o revestimiento de barniz en polvo y aun así presentan una excelente protección contra la corrosión.

Ha podido verse además de ello, que este tipo de revestimientos producidos de acuerdo con la invención tienen esencialmente el mismo valor en la práctica industrial actual que los revestimientos de electrorevestimiento, revestimientos autoforéticos convencionales o revestimientos por barniz en polvo.

50 Ha podido comprobarse de manera sorprendente que los revestimientos sucesivos depuestos de acuerdo con la invención configuran una capa homogénea con un grosor de capa en seco uniforme también sobre una pieza de forma

compleja, comparable con la calidad de una capa de barniz convencional depuesta de forma electroforética o autoforética.

5 El revestimiento de acuerdo con la invención puede usarse preferentemente para sustratos revestidos como alambre, trenzado de alambre, banda, chapa, perfil, recubrimiento, parte de un vehículo o cuerpo volador, elemento para un aparato doméstico, elemento en la construcción, bastidor, elemento de barrera de seguridad, de cuerpo de calefacción o de valla, pieza moldeada de geometría complicada o pieza pequeña como, por ejemplo, tornillo, tuerca, reborde o resorte. De manera particularmente preferente se usa en la construcción de automóviles, en la construcción, para la fabricación de aparatos, para aparatos domésticos o en la fabricación de calefacciones. El uso del procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente preferente para el revestimiento de sustratos, los cuales han presentado problemas con el revestimiento con un barniz de electrorevestimiento.

La invención se explica a continuación con mayor detalle mediante ejemplos de realización y ejemplos comparativos de acuerdo con la invención.

### Ejemplos

15 Se llenaron tanques de barniz de inmersión con composiciones de agentes de revestimiento acuosas de acuerdo con los componentes indicados en las tablas 1 a 4. Las indicaciones de las tablas se refieren a partes en peso (cuerpos sólidos) en 100 partes en peso de la composición de agentes de revestimiento. Todos los tanques tenían un valor de pH de  $4,0 \pm 0,2$  y un contenido de cuerpos sólidos total de  $20,7 \pm 0,5$  % en peso (1 g de muestra, 60 min., 125 °C).

A temperatura ambiente (23 °C) se sumergieron chapas de unión limpiadas alcalinamente de acero laminado en frío durante 1 minuto en los correspondientes tanques para revestir las chapas.

20 A continuación, los revestimientos se enjuagaron con agua y se secaron. El grosor de capa en seco tras secado de 10 minutos a 80 °C fue para todas las muestras de aproximadamente 20 µm.

Tras secado finalizado se curaron las chapas revestidas de acuerdo con la invención a una temperatura de objeto (Peak-Metal-Temperatur; PMT) de 170 o 180 °C durante 15 o 20 min.

25 Las muestras se examinaron en prueba de niebla salina neutra (NSS, del alemán Neutraler Salzsprühtest; de acuerdo con DIN EN ISO 9227:2012-09). La infiltración se determinó respectivamente a partir de varias mediciones y se clasificó en grupos desde "excelente" (+++) a "mala" (-) ( véanse tablas).

Los ejemplos indicados en las tablas con asterisco "\*" son ejemplos de comparación.

### Componentes de los ejemplos y ejemplos de comparación\*

30 A1 partículas poliméricas orgánicas de una resina epoxídica hidrofuncional y de este modo reactiva con isocianato con peso equivalente epoxi (VLN 305) de 485-550 g/mol y un tamaño de partícula medio de aproximadamente 600 nm

B1 poliisocianato cicloalifático bloqueado con DMP con un contenido de NCO de 14,2 % en peso

B2 poliisocianato cicloalifático bloqueado con DMP con un contenido de NCO de 20,3 % en peso

B3 poliisocianato cicloalifático bloqueado con MEKO con un contenido de NCO de 14,7 % en peso

35 B4 poliisocianato aromático bloqueado con MEKO basado en MDI con un contenido de NCO de 19,0 % en peso

B5 poliisocianato cicloalifático bloqueado con DMP, conteniendo una cadena de óxido de polietileno, con un contenido de NCO de 10,5 % en peso

B6 poliisocianato cicloalifático bloqueado con MEKO, conteniendo una cadena de óxido de polietileno, con un contenido de NCO de 9,7 % en peso

40 C1 pectina (sal de amonio, valor de pH de una solución acuosa al 2,5 % en peso a 20 °C: 2,5 - 4,5); con un peso molecular medio  $M_n$  de aproximadamente 80000 g/mol

D1 ácido hexafluorozircónico

E1 aminopropiltriethoxisilano (AMEO)

F1 agente conservante

45 Los resultados de la tabla 1 muestran que tanto en el caso del uso de poliisocianatos hidrófobos, como también hidrófilos, cicloalifáticos, como también aromáticos, bloqueados con pirazol, como también con cetoxima, pueden formarse revestimientos homogéneos útiles para aplicaciones sencillas, a partir de composiciones de agentes de revestimiento acuosas, que tras secado previo durante 10 minutos a 80 °C en condiciones de curado (15 minutos a 180 °C) muestran al menos en caso de breve carga en prueba de niebla salina neutra (168 h) una buena hasta aceptable resistencia a la infiltración. No existen diferencias claras entre poliisocianatos bloqueados hidrófilos e hidrófobos, de modo que ambos tipos pueden en principio usarse.

50

Tabla 1

Componentes		Ejemplo 1*	Ejemplo 2*	Ejemplo 3*	Ejemplo 4*	Ejemplo 5*	Ejemplo 6*	
Partículas poliméricas orgánicas, comprendiendo polímeros reactivos con isocianato (A)	A1	13,57	15,01	13,71	14,76	12,17	11,78	
	hidrofobo	cicloalifático	DMP	4,99	6,29	5,24	7,83	8,22
			MEKO					
	Polisocianato bloqueado (B)	hidrofobo	aromático	MEKO	6,29	5,24	7,83	8,22
				MEKO				
		hidrófilo	cicloalifático	DMP	6,29	5,24	7,83	8,22
MEKO								
Polímero polianiónico (C)								
Fluoruros complejos (D)								
Aditivo (F)								
Secado previo (10 min.; 80 °C; en CRS)		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Curado (15 min.; 180 °C (PMT))		0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	
Infiltración (NSS; 168 h) [mm]		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
En las condiciones de secado, curado y prueba anteriores se evalúa una infiltración [en mm] de 5,0 a 8,5 como "buena" (+) y una infiltración [en mm] de 8,6 a 12,0 como "acceptable" (O)		+	+	+	+	O	+	

## ES 2 900 360 T3

Las formulaciones anteriores contienen: 0,9-1,4 % en peso de metoxipropanol, 1,6-3,4 % en peso de metoxipropilacetato y 2,9-4,4 % en peso de agente disolvente general MEKO: metiletilcetoxima; DMP: 3,5-dimetilpirazol; NCO<sup>(B)</sup>: contenido de grupo NCO en (B) en [mol]; OH<sup>(A)</sup>: contenido de grupo OH en (A) en [mol]

5 En comparación con la tabla 1 la tabla 2 muestra que también en caso de una proporción molar de los grupos NCO bloqueados del poliisocianato bloqueado (B) con respecto a los grupos OH reactivos con isocianatos del polímero (A) se obtienen de 1,0 buenos a aceptables resultados de infiltración.



5 En la tabla 3 se varían en caso de proporción molar de los grupos NCO bloqueados del poliisocianato bloqueado (B) con respecto a los grupos OH reactivos con isocianatos del polímero (A) de 1,0 tal como se ajustó en la tabla 2, las condiciones de curado en cuanto que el proceso de curado se produce en condiciones de infiltración, esto quiere decir, a temperaturas de 170 °C, que para los sistemas evaluados no permiten habitualmente una reticulación completa en el periodo de tiempo de curado (20 min.), esto quiere decir, sin adición del silano (E). De manera sorprendente los revestimientos de acuerdo con la invención obtenidos mediante el uso del silano (E) de los ejemplos 12 y 14 muestran aun así buenos hasta aceptables, en todo caso mejores, resultados de infiltración, en comparación con los revestimientos no de acuerdo con la invención de los ejemplos 11\* y 13\*.

Tabla 3 (condiciones de curado)

Componentes		Ejemplo 11*	Ejemplo 12	Ejemplo 13*	Ejemplo 14
Partículas poliméricas orgánicas, comprendiendo polímeros reactivos con isocianato (A)		A1	12,26	13,57	13,57
Poliisocianato bloqueado (B)	cicloalifático	B1	7,74		
	aromático	B4		6,43	6,43
Polímero poliuretánico (C)		C1	0,5	0,5	0,5
Fluoruros complejos (D)		D1	0,05	0,05	0,05
Silano (E)		E1	0,0	0,002	0,002
Aditivo (F)		F1	0,1	0,1	0,1
Curado (20 min., 170 °C (PMT))					
Infiltración (NSS, 240 h) [mm]					
En las condiciones de secado, curado y prueba anteriores se evalúa una infiltración [en mm] de 5,0 a 8,5 como "buena" (+), una infiltración [en mm] de 8,6 a 12,0 como "aceptable" (O) y una infiltración [en mm] mayor a 12,0 como "mala" (-)					
proporción NCO <sup>(B)</sup> /OH <sup>(A)</sup> = 1,0					
		-	O	O	+

## ES 2 900 360 T3

5 En comparación con los experimentos de la tabla 3 se aumentó en la tabla 4 la temperatura de curado de nuevo a razón de 10 °C a 180 °C con la misma duración de curado. Se renunció a un secado previo. Los resultados de infiltración tras realización durante 240 horas de la prueba de niebla salina neutral demuestran que los ejemplos de acuerdo con la invención 15 y 16 ofrecen en la prueba de infiltración muy buenos hasta excelentes resultados. Las composiciones de agentes de revestimiento acuosas de acuerdo con la invención son de este modo incluso en caso de sollicitación más larga en la prueba de niebla salina neutral claramente superiores a las composiciones no de acuerdo con la invención.

**Tabla 4**

<b>Componentes</b>					<b>Ejemplo 15</b>	<b>Ejemplo 16</b>	
Partículas poliméricas orgánicas, comprendiendo polímeros reactivos con isocianato (A)					A1	13,57	10,20
Poliisocianato bloqueado (B)	hidrófobo	aromático	MEKO	NCO al 19,0 %	B4	6,43	9,80
Polímero polianiónico (C)					C1	0,5	0,5
Fluoruros complejos (D)					D1	0,05	0,05
Silano (E)					E1	0,002	0,002
Aditivo (F)					F1	0,1	0,1
Curado (20 min.; 180 °C (PMT)) <b>Infiltración</b> (NSS, 240 h) [mm]					proporción NCO <sup>(B)</sup> /OH <sup>(A)</sup> = 1,0	++	
					proporción NCO <sup>(B)</sup> /OH <sup>(A)</sup> = 1,5		+++
En las condiciones de secado, curado y prueba anteriores se evalúa una infiltración [en mm] de menos de 2,0 como "excelente" (+++) y una infiltración [en mm] de 2,1 a menos de 5,0 como "muy buena" (++)							

REIVINDICACIONES

1. Composición de agentes de revestimiento acuosa conteniendo

- al menos un tipo de partículas poliméricas orgánicas con un tamaño de partícula medio Z de 10 a 1000 nm, medido mediante dispersión de luz dinámica, comprendiendo polímeros reactivos con isocianato (A),
  - uno o varios poliisocianatos bloqueados con cetoxima y/o pirazol (B), conteniendo al menos un radical hidrocarbonado aromático o al menos un radical hidrocarbonado cicloalifático,
  - al menos un polímero polianiónico (C),
  - al menos un fluoruro complejo (D) seleccionado del grupo consistente en hexa- o tetrafluoruros de los elementos metálicos de los grupos IVb, Vb y VIb del sistema periódico de los elementos, y
  - al menos un aminosilano (E) conteniendo un grupo sililo de la fórmula  $\text{Si}(\text{OR}^7)_{3-i}(\text{R}^8)_i$ , representando  $\text{R}^7$  un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$ , representando  $\text{R}^8$  un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono e  $i$  0 o 1,
- presentando la composición de agentes de revestimiento acuosa
- un valor de pH de 3 a 5, y
  - teniendo un contenido de cuerpos sólidos total (1 g de muestra, 60 min., 125 °C) de 5 a 35 % en peso.

2. Composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, basándose el o los poliisocianatos (B) bloqueados con cetoxima y/o pirazol en diisocianato de tolueno, diisocianato de isoforona, diisocianato de difenilmetano y/o diisocianato de dicitlohexilmetano.

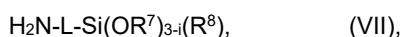
3. Composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, conteniendo el o los poliisocianatos (B) bloqueados con cetoxima y/o pirazol, cadenas de óxido de polietileno y/o cadenas de poli(óxido de etileno-óxido de propileno) y/o un radical orgánico, el cual contiene uno o varios grupos de ácido sulfónico, grupos sulfonato, grupos carboxilo y/o grupos carboxilato.

4. Composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, estando seleccionado el polímero polianiónico (C) del grupo consistente en (C.i) polisacáridos aniónicos naturales, polímeros naturales de o conteniendo aminoácidos ácidos, (C.ii) polisacáridos polianiónicos semisintéticos y sulfatos de lignina y (C.iii) polímeros polianiónicos completamente sintéticos.

5. Composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, estando seleccionado el polímero polianiónico (C) del grupo consistente en pectinas, gellanos, alginatos y ácidos poliacrílicos.

6. Composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, estando seleccionados el o los fluoruros complejos (D) del grupo consistente en hexa- o tetrafluoruros del titanio, circonio o hafnio.

7. Composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, siendo el aminosilano (E) un aminosilano de la fórmula general (VII)



- representando L un grupo de enlace orgánico;
- representando  $\text{R}^7$  un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un grupo  $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_3$ ;
- representando  $\text{R}^8$  un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono; y
- representando  $i$  0 o 1.

8. Composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en donde

- el contenido de las partículas poliméricas orgánicas, comprendiendo o consistiendo en polímeros reactivos con isocianato (A) es de 3 a 25 % en peso, con respecto al peso total de la composición de agentes de revestimiento; y/o
- el contenido de polímeros polianiónicos (C) es de 0,01 a 5,0 % en peso con respecto al peso total de la composición de agentes de revestimiento; y/o
- la cantidad de los fluoruros complejos (D), con respecto al ion de metal es en éste de  $1,110^{-6}$  moles a 0,30 moles, respectivamente por litro de la composición de agentes de revestimiento; y/o
- el contenido de los aminosilanos (E) es de 0,0005 a 1,0 % en peso con respecto al peso total de la composición de agentes de revestimiento.

9. Composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, estando la proporción molar de los grupos NCO bloqueados de los poliisocianatos (B) bloqueados con cetoxima y/o pirazol con respecto a los grupos reactivos con isocianato de los polímeros (A) entre 0,5:1 y 2,0:1.
- 5 10. Composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, siendo el contenido de los agentes disolventes orgánicos de 0 a 15 % en peso con respecto al peso total de la composición de agentes de revestimiento acuosa.
11. Procedimiento para la preparación de una composición de agentes de revestimiento acuosa como se define en una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que**
- 10 (i) se mezcla el o los poliisocianatos (B) bloqueados con cetoxima y/o pirazol con o sin uso de un agente emulsionante externo con una dispersión de las partículas poliméricas orgánicas, que presentan un tamaño de partícula medio Z de 10 a 1000 nm, medido mediante dispersión de luz dinámica, y comprenden uno o varios polímeros (A) reactivos con isocianato o consisten en éstos; o
- 15 (ii) se prepara una dispersión de las partículas poliméricas orgánicas, que presentan un tamaño de partícula medio Z de 10 a 1000 nm, medido mediante dispersión de luz dinámica, y comprenden uno o varios polímeros (A) reactivos con isocianato o consisten en éstos, en presencia del o de los poliisocianatos (B) bloqueados con cetoxima y/o pirazol; y
- (iii) se mezcla al mismo tiempo o a continuación el o los polímeros polianiónicos (C), el o los fluoruros complejos (D) y el o los aminosilanos (E); y
- (iv) se ajusta el valor de pH a un valor de 3 a 5.
- 20 12. Procedimiento para revestir la superficie de liberación de iones de metal de un sustrato, comprendiendo las etapas o consistiendo en las etapas:
- I. poner a disposición un sustrato con una superficie de liberación de iones de metal,
- 25 II. poner en contacto la superficie de liberación de iones de metal con una composición de agentes de revestimiento acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 formándose un revestimiento orgánico,
- III. dado el caso lavar el revestimiento orgánico y
- IV. dado el caso secar el revestimiento orgánico a una temperatura de 10 a 120 °C durante un periodo de tiempo de 1 a 40 minutos; y endurecimiento del revestimiento orgánico a una temperatura pico de metal de 120 a 200 °C durante un periodo de tiempo de 5 a 50 minutos; o
- 30 V. dado el caso secar el revestimiento orgánico y revestir con una composición de agentes de revestimiento de acuerdo con la invención adicional y a continuación secar el revestimiento formado en la etapa V o ambos revestimientos; y endurecimiento conjunto de los dos revestimientos a una temperatura pico de metal de 120 a 200 °C durante un periodo de tiempo de 5 a 50 minutos.
13. Procedimiento para revestir la superficie de liberación de iones de metal de un sustrato de acuerdo con la reivindicación 12, estando seleccionado el sustrato de
- 35 a. sustratos metálicos, comprendiendo metales y/o aleaciones, así como metales y/o aleaciones revestidos de metales y/o aleaciones y/o sustratos no metálicos; y
- b. sustratos no metálicos, comprendiendo revestimientos orgánicos y/o revestimientos inorgánicos no metálicos, habiendo incorporados iones de metal en los revestimientos o pudiendo difundirse los iones de metal liberados por el sustrato, que se encuentran por debajo, hacia la superficie.
- 40 14. Procedimiento para revestir la superficie de liberación de iones de metal de un sustrato de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 12 o 13, sometiéndose éste antes de la realización de la etapa II a un tratamiento previo de superficie comprendiendo una o varias de las siguientes medidas:
- 45 - eliminar ensuciamientos de la superficie;
- activar la superficie para el revestimiento en la etapa II; y/o
- aplicar una o varias capas de inhibición de la corrosión y/o promotoras de la adhesión y/o de liberación de iones de metal.
15. Revestimiento que puede obtenerse según uno o varios de los procedimientos de acuerdo con las reivindicaciones 12 a 14.