

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 783**

51 Int. Cl.:

C23C 22/83	(2006.01)	B05D 7/00	(2006.01)
C23C 22/78	(2006.01)	C08K 5/105	(2006.01)
C09D 179/02	(2006.01)	C09D 133/00	(2006.01)
C08G 73/02	(2006.01)	C23C 22/48	(2006.01)
C09D 5/00	(2006.01)	C23C 22/50	(2006.01)
C23F 11/173	(2006.01)		
C09D 7/63	(2008.01)		
C23C 22/34	(2006.01)		
C23C 22/53	(2006.01)		
C23C 22/56	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2017 PCT/US2017/068138**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2018 WO18119376**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2017 E 17885384 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2024 EP 3558667**

54 Título: **Tratamiento de sustratos metálicos revestidos por conversión con productos de reacción premoldeados a base de compuestos de catecol y de compuestos co-reactivos funcionalizados**

30 Prioridad:

22.12.2016 US 201662437696 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.08.2024

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstraße 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**RECTOR, LOUIS PATRICK y
VONK, DONALD ROBB**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 977 783 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

Tratamiento de sustratos metálicos revestidos por conversión con productos de reacción premoldeados a base de compuestos de catecol y de compuestos co-reactivos funcionalizados

Campo de la invención

5 La invención se refiere a métodos para mejorar la resistencia a la corrosión de un sustrato metálico revestido por conversión.

Fundamento de la invención

10 Diversos tipos de recubrimientos por conversión se aplican actualmente a las superficies de sustratos metálicos con el propósito de reducir la tendencia de tales superficies de sustrato metálico a corroerse cuando se exponen a condiciones ambientales como la humedad, sustancias corrosivas (por ejemplo, sal) y oxígeno molecular. Los recubrimientos por conversión se entienden en el arte de la construcción como un tipo de pretratamiento de metal formado al poner en contacto una superficie metálica con una composición de pretratamiento metálico, es decir, una composición de recubrimiento por conversión, que modifica la superficie metálica y forma un recubrimiento por conversión sobre ella. Aunque se han logrado avances significativos en la formulación de estos recubrimientos por conversión protectores, aún serían deseables más mejoras en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos por conversión metálicos, especialmente en aplicaciones automotrices y de electrodomésticos

20 Recientemente, ha habido interés en utilizar polidopamina como recubrimiento en varios tipos de superficies de sustratos, con el propósito de modificar o mejorar ciertas características superficiales que se cree que son atribuibles a los grupos catecol presentes en la polidopamina. La polidopamina en sí misma tiene baja solubilidad en agua, por lo que se ha intentado la polimerización in situ de la dopamina. Ver, por ejemplo, la patente de Estados Unidos, nº 8.999.452 a Messersmith y cols. Sin embargo, la polimerización de la dopamina sobre un sustrato es un proceso lento (por ejemplo, 8 horas o más en condiciones ambientales), lo que hace que sea un proceso poco práctico en una operación de fabricación a alta velocidad. En consecuencia, el desarrollo de formas alternativas de colocar recubrimientos que contengan grupos catecol sobre superficies de sustratos sería de interés comercial.

Resumen de la invención

30 Según un aspecto de la invención, se proporciona un método que consiste en poner en contacto una superficie de un sustrato metálico revestida por conversión con una mezcla acuosa que contiene al menos un producto de reacción preformado de al menos un compuesto de catecol y al menos un compuesto co-reactivo que contiene uno o más grupos funcionales reactivos con al menos un compuesto de catecol (al que en adelante se hace referencia como " producto de reacción del compuesto de catecol preformado/compuesto co-reactivo"). Esto proporciona un sustrato metálico revestido por conversión sellado, donde al menos un compuesto de catecol incluye al menos un compuesto de catecol funcionalizado con amina o su sal, y donde el al menos un compuesto co-reactivo incluye al menos una poliamina que contiene dos o más grupos amina por molécula, que son grupos amino primario, grupos amino secundario o ambos grupos amino primario o secundario. Dichas mezclas acuosas a veces también se denominan aquí "soluciones de sellado", aunque la mezcla acuosa puede estar en forma de una solución verdadera o de una dispersión. Preferiblemente, la mezcla acuosa es estable al almacenamiento. Como se usa aquí, el término "preformado" al referirse al producto de reacción significa que el producto de reacción se ha formado antes de entrar en contacto con una mezcla acuosa que contiene el producto de reacción con una superficie de un sustrato metálico recubierto por conversión, por ejemplo, al menos 5, 30 o 60 minutos antes de dicho contacto. Estos productos de reacción preformados, se contrastan pues con los productos de reacción formados in situ al combinar el compuesto de catecol y el compuesto co-reactivo en agua en presencia de un sustrato metálico recubierto por conversión, donde el producto de reacción se forma y deposita esencialmente simultáneamente sobre la superficie del sustrato metálico recubierto por conversión. Por lo tanto, la presente invención puede comprender la reacción de al menos un compuesto de catecol y al menos un compuesto co-reactivo que comprenda uno o más grupos funcionales reactivos con al menos un compuesto de catecol para obtener al menos un producto de reacción preformado, almacenar al menos un producto de reacción preformado durante un período de tiempo (por ejemplo, al menos 30 minutos, al menos 1 hora, al menos 12 horas, al menos 1 día, al menos 1 semana o al menos 1 mes), usando el producto de reacción preformado después de ser almacenado durante un período de tiempo para preparar un baño de trabajo y poniendo el baño de trabajo en contacto con una superficie de un sustrato metálico recubierto por conversión para proporcionar un sustrato metálico sellado recubierto por conversión.

55 Según otro aspecto de la invención, se proporciona un artículo que comprende un sustrato metálico, una capa de recubrimiento por conversión en al menos una superficie del sustrato metálico, y una capa de sellado compuesta por al menos un producto de reacción preformado de al menos un compuesto de catecol, donde al menos un compuesto de catecol incluye al menos un compuesto de catecol con función amina o bien una sal del mismo, y al menos un compuesto co-reactivo que contiene uno o más grupos funcionales reactivos con al menos un compuesto de catecol, depositado sobre la capa revestida por conversión, donde al menos un compuesto co-reactivo incluye al menos una

poliamina que contiene dos o más grupos amino por molécula, que son grupos amino primario, grupos amino secundario o ambos grupos amino primario y secundario.

Se ha demostrado que tratar una superficie de sustrato metálico revestida por conversión con una mezcla acuosa que comprende (además de agua) al menos un producto de reacción preformado de al menos un compuesto catecol y al menos un compuesto co-reactivo formado por uno o más grupos funcionales reactivos con al menos un compuesto catecol aumenta de forma significativa la resistencia a la corrosión. Es decir, dicho tratamiento ha dado lugar a un sustrato metálico revestido por conversión que tiene un rendimiento elevado frente a la corrosión si se compara con el sustrato metálico revestido por conversión no tratado.

Dicho tratamiento forma una capa de sellado compuesta por el o los productos de reacción preformados del compuesto de catecol/compuesto co-reactivo en al menos una parte de la superficie recubierta por conversión presente en la superficie del sustrato metálico. Esta capa de sellado del producto de reacción preformado del compuesto de catecol/compuesto co-reactivo mejora el rendimiento anticorrosivo del sustrato metálico recubierto por conversión. La deposición de cantidades efectivas del o de los productos de reacción preformados del compuesto de catecol/compuesto co-reactivo en las superficies de sustratos metálicos recubiertos por conversión típicamente ocurre mucho más rápidamente de lo que se observa utilizando las técnicas conocidas en el sector para depositar polidopamina en las superficies de sustratos metálicos (por ejemplo, minutos en lugar de horas). Es decir, los tiempos de deposición se reducen significativamente. Además, se ha descubierto que se consigue una mejora efectiva de la resistencia a la corrosión en las superficies de sustratos metálicos recubierto por conversión incluso cuando los productos de reacción preformados se preparan utilizando niveles bajos de compuesto de catecol (en relación con el nivel de compuesto co-reactivo empleado al reaccionar el o los compuestos de catecol y el o los compuestos co-reactivos).

Descripción detallada de ciertas configuraciones de la invención

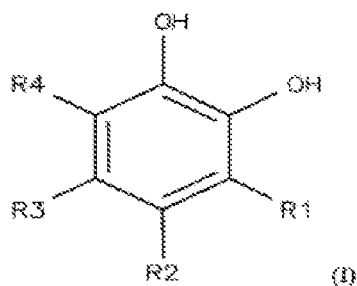
Productos de reacción de compuestos co-reactivos /compuestos de catecol preformados

Tal como se ha mencionado anteriormente, en el método de la presente invención se utiliza una mezcla acuosa que comprende al menos un producto de reacción preformado de al menos un compuesto de catecol y al menos un compuesto co-reactivo que contiene uno o más grupos funcionales reactivos con al menos un compuesto de catecol ("producto de reacción preformado de compuesto de catecol/compuesto co-reactivo"). Generalmente, los compuestos de catecol y los compuestos co-reactivos son seleccionados y reaccionan para proporcionar uno o más productos de reacción orgánicos en los que múltiples residuos o bien grupos orgánicos derivados de estos reactivos están unidos covalentemente entre sí. Típicamente, el o los productos de reacción formados son poliméricos. Por ejemplo, el producto de reacción preformado puede ser un polímero reticulado. Según configuraciones preferidas de la invención, los productos de reacción preformados son solubles en agua. Por ejemplo, los productos de reacción preformados pueden tener una solubilidad en agua a 25°C de al menos 0,5%, al menos 1%, al menos 5% o al menos 10% en peso. Preferiblemente, se dispone de soluciones estables al almacenamiento utilizando dichos productos de reacción preformados. Sin embargo, en otras configuraciones, los productos de reacción preformados pueden ser dispersables en agua, preferiblemente proporcionando dispersiones estables al almacenamiento.

Compuestos de catecol

El término "compuesto de catecol", tal como aquí se utiliza, se refiere a un compuesto orgánico con un sistema de anillos aromáticos que incluye al menos dos grupos hidroxilo posicionados en átomos de carbono adyacentes del sistema de anillos aromáticos. Los compuestos de catecol adecuados incluyen compuestos que contienen al menos una fracción de 1,2-dihidroxibenceno, es decir, un anillo aromático con grupos hidroxilo en posiciones orto entre sí, donde el anillo aromático puede estar sustituido con uno o más sustituyentes distintos de hidrógeno en posiciones distintas donde aparecen los grupos hidroxilo. Se pueden usar combinaciones de dos o más compuestos de catecol diferentes.

Por ejemplo, uno o más compuestos de catecol se pueden utilizar de acuerdo con la fórmula (I):



R1, R2, R3 y R4 pueden ser los mismos o diferentes unos de otros y pueden ser hidrógeno o bien cualquier sustituyente adecuado que sustituya el hidrógeno como tal, por ejemplo, un grupo alquilo (por ejemplo, C1-C12 alquilo como el metilo, etilo, n-propilo, n-butilo e isómeros del mismo), alqueno, halo, aminoalquilo, hidroxialquilo, carboxi, alcoxi, aroxi, nitro, sulfo y similares y combinaciones de los mismos. De acuerdo con la invención, el compuesto catecol contiene un grupo con función amino, como un grupo amino primario o secundario. El grupo funcional amino puede estar en forma de una sal (por ejemplo, una sal de haluro).

De acuerdo con ciertas configuraciones, el compuesto catecol es soluble en agua. Por ejemplo, el compuesto catecol puede tener una solubilidad en agua (por ejemplo, agua neutra pura) a 25°C de al menos 10 g/l, al menos 50 g/l, al menos 100 g/l o incluso superior. Sin embargo, en otras configuraciones, el compuesto catecol puede ser dispersable en agua.

Ejemplos ilustrativos de compuestos de catecol incluyen catecol, catecoles con sustituyentes alquilo (por ejemplo, 3-metil catecol, 4-metil catecol, p-t-butil catecol, 3-etil catecol, 3,5-di-t-butil catecol, 3-isopropil catecol, 4-isopropil catecol, 4-propil catecol, 3-propil catecol, 4-pentil catecol, 4-butil catecol, 3,4-dimetil catecol), catecoles con sustituyentes aminoalquilo y sus sales (como la dopamina, 3,4-dihidroxi-L-fenilalanina, epinefrina, noradrenalina, α -metildopamina, 4-(2-(etilamino)-1-hidroxi)etil)catecol, N-isopropildopamina, 4-(2-aminopropil)catecol, 3,4-dihidroxibencilamina, N-metil dopamina, N,N-dimetil dopamina, 6-fluorodopamina, dopexamina, 5-aminoetilpirogalol, y sus sales, especialmente las sales de hidroháluro), catecoles con sustituyentes hidroxialquilo (por ejemplo, alcohol 3,4-dihidroxibencilico, 4-hidroximetil catecol), catecoles con sustituyentes alqueno (por ejemplo, 3,4-dihidroxiestireno), catecoles con sustituyentes halo (por ejemplo, 4-clorocatecol, 4-fluorocatecol, 3-fluorocatecol, 4,5-diclorocatecol, tetra-bromocatecol, tetraclorocatecol), catecoles con sustituyentes alcoxi (por ejemplo, 3-metoxi catecol, 4-metoxicatecol), catecoles con sustituyentes aroxi (por ejemplo, 3-fenoxicatecol), catecoles con sustituyentes arilo (por ejemplo, 4-fenil catecol, 3,3',4,4'-tetrahidroxibencilo), catecoles con sustituyentes carboxilo (por ejemplo, 3,4-dihidroxiazetofenona, 3,4-dihidroxibutirofenona, 4-(cloroacetil)catecol, etil 3,4-dihidroxibenzoato), catecoles con sustituyentes nitro (por ejemplo, 4-nitro catecol, 3,4-dinitro catecol), catecoles con sustituyentes sulfo (por ejemplo, 4-sulfo catecol y sus sales), catecoles con sustituyentes amino (por ejemplo, 4-amino catecol, 6-amino dopamina) y similares. Se pueden usar combinaciones de dos o más compuestos de catecol diferentes.

30 Compuestos co-reactivos

Uno o más compuestos co-reactivos reaccionan con uno o más compuestos de catecol para formar productos de reacción preformados útiles en la presente invención. Los compuestos co-reactivos (a veces referidos aquí como "compuestos co-reactivos funcionalizados") son compuestos que contienen uno o más (preferiblemente dos o más) grupos funcionales por molécula seleccionados del grupo que consta de grupos metacrilo, grupos amino secundarios, grupos amino primarios, grupos tiol y grupos hidroxilo. Según la invención, se utiliza al menos un compuesto co-reactivo que incluye al menos una poliamina que contiene dos o más grupos amino primarios y/o secundarios por molécula. Según otras configuraciones de la invención, el compuesto co-reactivo comprende al menos 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 75, 100, 200 o más grupos funcionales reactivos (por ejemplo, grupos (met)acrilo, grupos amino secundarios, grupos amino primarios, grupos tiol y/o grupos hidroxilo) por molécula. Donde los compuestos co-reactivos contienen dos o más grupos funcionales por molécula, los grupos funcionales pueden ser iguales o diferentes entre sí

Sin pretender estar vinculado por la teoría, los grupos amino secundarios, grupos amino primarios, grupos tiol y grupos hidroxilo pueden considerarse grupos funcionales nucleofílicos capaces de formar enlaces covalentes en uno o más sitios dentro del o de los compuestos de catecol a través de reacciones nucleofílicas como, por ejemplo, reacciones de adición de Michael y similares. Tal como se usa aquí, el término "grupo (met)acrilo" se refiere a grupos funcionales caracterizados por una estructura acrílica ($-C(=O)CH=CH_2$) o metacrílica ($-C(=O)C(CH_3)=CH_2$), tales como acrilato ($-OC(=O)CH=CH_2$), metacrilato ($-OC(=O)C(CH_3)=CH_2$), acrilamida ($-NHC(=O)CH=CH_2$) o metacrilamida ($-NHC(=O)C(CH_3)=CH_2$). Por ejemplo, cuando se emplea un compuesto co-reactivo que comprende uno o más grupos funcionales (met)acrilo, también se utiliza al menos un compuesto de catecol que contiene un grupo amino primario, un grupo amino secundario, un grupo tiol o un grupo hidroxilo que es capaz de reaccionar con el o los grupos funcionales (met)acrilo (por ejemplo, a través de una reacción de adición de tipo Michael).

El compuesto co-reactivo incluye al menos una poliamina que comprende una pluralidad de grupos primarios y/o secundarios por molécula. Los grupos funcionales pueden ser sustituidos en los átomos de carbono alifáticos y/o aromáticos.

En las configuraciones preferidas de la invención, el compuesto co-reactivo o la combinación de compuestos co-reactivos es soluble en agua. Por ejemplo, el compuesto co-reactivo puede tener una solubilidad en agua de 25°C de al menos 10 g/l, al menos 50 g/l, al menos 100 g/l o incluso superior. Sin embargo, en otras configuraciones, los compuestos co-reactivos pueden ser dispersables en agua.

Las configuraciones preferidas de la invención incluyen aquellas en las que el al menos un compuesto co-reactivo incluye al menos un compuesto amino polimérico que comprende una pluralidad de unidades repetitivas con la

estructura $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{NH]}-$. Estos compuestos amino oligoméricos y poliméricos pueden tener una estructura lineal o ramificada. Una o más polietileniminas, ya sea lineales o ramificadas, pueden ser utilizadas como el o los compuestos co-reactivos, de acuerdo con realizaciones deseables de la invención. La polietilenimina puede tener, por ejemplo, un peso molecular medio numérico de 200 a 100.000, 500 a 50.000 o 800 a 25.000, aunque también se pueden utilizar polietileniminas de peso molecular más alto (por ejemplo, con pesos moleculares medios numéricos de hasta 2.000.000). Las polietileniminas modificadas, como las polietileniminas etoxiladas, también son adecuadas para el uso.

Otros ejemplos ilustrativos de compuestos co-reactivos incluyen aminas que corresponden a la fórmula estructural $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, donde n es 0 o bien un entero entre 1 y 10, polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de poliéter terminados en amina, polioles de poliéter terminados en tiol, alcoholes de polivinilo, polialilaminas, polivinilaminas y similares. Los compuestos co-reactivos pueden ser lineales o ramificados en estructura (lo que incluye estructuras hiper-ramificadas y dendríticas).

Métodos de fabricación de productos de reacción a base de compuestos de catecol/compuestos co-reactivos preformados

Los productos de reacción preformados de los compuestos de catecol y los compuestos co-reactivos funcionalizados utilizados en la presente invención se pueden preparar utilizando cualquier técnica adecuada. Por ejemplo, la reacción puede llevarse a cabo en condiciones oxidativas y/o condiciones efectivas para lograr la condensación del o de los compuestos de catecol y el o los compuestos co-reactivos funcionalizados, formando así un producto de reacción polimérico. Los mecanismos de reacción precisos no están bien comprendidos y los productos de reacción obtenidos generalmente tienen una estructura compleja. Sin embargo, al menos en algunos casos, se cree que al menos una parte de la reacción procede mediante la adición de Michael de un nucleófilo en uno de los reactivos (por ejemplo, un donante de adición de Michael) a un sitio electrofílico (por ejemplo, un aceptor de adición de Michael) en el otro reactivo. Por ejemplo, cuando el compuesto co-reactivo contiene un grupo amino, tiol o hidroxilo, dicho grupo funcional nucleofílico puede añadirse al compuesto de catecol mediante una reacción de tipo adición de Michael. Como otro ejemplo, cuando el compuesto de catecol contiene un grupo nucleofílico como un grupo amino primario o secundario, dicho grupo nucleofílico puede añadirse a un grupo (met)acrilo en el compuesto co-reactivo (nuevamente, mediante un mecanismo de tipo adición de Michael). Tales reacciones de tipo adición de Michael típicamente resultan en la formación de enlaces covalentes heteroátomo-carbono (por ejemplo, enlaces covalentes nitrógeno-carbono). Sin embargo, también pueden tener lugar otros tipos de reacciones que resulten en la formación de enlaces covalentes entre los reactivos. También puede ocurrir la reacción interna de uno o más de los reactivos; por ejemplo, cuando el compuesto de catecol es un catecol con sustituyentes aminoetilo como la dopamina, puede observarse la ciclización del grupo aminoetilo para formar un grupo indol. También pueden tener lugar reacciones de acoplamiento carbono-carbono y/o nitrógeno-nitrógeno

Por ejemplo, el o los compuestos de catecol, el o los compuestos co-reactivos funcionalizados y el o los productos de reacción preformados son todos solubles en agua. Sin embargo, en otras configuraciones, uno o más de los compuestos de catecol, los compuestos co-reactivos funcionalizados y/o los productos de reacción preformados son dispersables en agua.

Métodos a modo de ejemplo de formación de productos de reacción pueden comprender las etapas siguientes:

- a) Formación de una mezcla de reacción compuesta por una mezcla de reactantes acuosos de al menos un compuesto de catecol y al menos un co-reactivo compuesto por uno o más grupos funcionales reactivos con al menos un compuesto de catecol (por ejemplo, uno o más grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en grupos (met)acrilo, grupos amino secundarios, grupos amino primarios, grupos tiol y grupos hidroxilo); y
- b) Reacción de la mezcla de reacción en condiciones oxidativas (por ejemplo, condiciones seleccionadas de manera que el oxígeno se introduzca en la mezcla de reacción, en forma de aire u otro gas que contenga oxígeno; también pueden utilizarse oxidantes distintos del oxígeno molecular) durante un tiempo suficiente para reaccionar al menos un compuesto de catecol con al menos un compuesto co-reactivo para formar al menos un producto de reacción preformado; y opcionalmente
- c) Purificación del al menos un producto de reacción preformado

Las condiciones oxidativas se pueden conseguir introduciendo oxígeno molecular (O_2) y/o otros oxidantes (agentes de oxidación) en la mezcla de reacción. Los oxidantes ilustrativos adecuados incluyen, además de oxígeno molecular, ozono, compuestos de peróxido (por ejemplo, peróxido de hidrógeno), persulfatos y similares.

El oxígeno puede ser introducido en la mezcla de reacción mediante métodos conocidos por aquellos con habilidades en la técnica, incluyendo, a modo de ejemplo no limitante, burbujeando o haciendo pasar aire u oxígeno en la mezcla de reacción, agitando o revolviendo la mezcla de reacción para introducir burbujas de aire y similares. Las condiciones de reacción incluyen mantener una temperatura en un rango de aproximadamente 10°C a aproximadamente 100°C , deseablemente en un rango de 14°C a 60°C , y preferiblemente de aproximadamente 20 a

50°C durante un período de tiempo suficiente para formar la cantidad deseada de productos de reacción preformados del o de los compuestos de catecol y compuestos co-reactivos. Se pueden emplear temperaturas de reacción más altas (por ejemplo, temperaturas por encima de 100°C), especialmente cuando la reacción se lleva a cabo bajo presión o en un recipiente sellado. Las condiciones de reacción generalmente se seleccionan de manera que la mezcla de reacción permanezca líquida. El tiempo de reacción puede variar de 1 a 20 horas, deseablemente entre aproximadamente 3 a aproximadamente 14 horas, y en una configuración puede ser de 5 a 7 horas. El tiempo de reacción en otras configuraciones puede ser tan corto como de 30 minutos, dependiendo de la reactividad del o de los compuestos de catecol y compuestos co-reactivos, la temperatura y presión de reacción, y la disponibilidad de oxidante (por ejemplo, O₂), entre otros factores, siempre y cuando estas condiciones no afecten negativamente el rendimiento del o de los productos de reacción resultantes en una medida inaceptable. El o los productos de reacción pueden ser producidos en un proceso de síntesis continuo, utilizando cualquiera de los procedimientos conocidos en el arte de los polímeros; en dicho proceso, se puede emplear un tiempo de residencia de tan solo 5 a 30 minutos.

Por ejemplo, un producto de reacción preformado adecuado para ser usado en forma de una mezcla de reacción como un sellante después del revestimiento por conversión de una superficie metálica se puede fabricar mediante un proceso que comprenda las etapas siguientes: a) disponer de una mezcla reactiva acuosa de al menos un compuesto de catecol (por ejemplo, dopamina o una sal haluro de dopamina) y al menos un compuesto co-reactivo que comprenda uno o más grupos funcionales seleccionados del grupo formado por grupos metacrilato, grupos amino secundario, grupos amino primario, grupos tioles, y grupos hidroxilo (por ejemplo, una polietilenoimina); y b) agitando la mezcla reactiva acuosa con un vórtice vigoroso induciendo la agitación a una temperatura de 20 a 50°C durante un período de tiempo de 5 a 7 horas para crear con ello productos de reacción preformados de los compuestos de catecol y de compuestos co-reactivos.

La relación molar de los compuestos de catecol frente a los grupos funcionales reactivos ((met)acrilato, amino, tiol, hidroxilo) en el o los compuestos co-reactivos no se considera particularmente crítica. Sin embargo, en ciertas configuraciones, una relación molar de compuestos de catecol frente a grupos funcionales reactivos en el o los compuestos co-reactivos es de 1:0,05 a 1:25 o de 1:0,05 a 1:10. En general, será deseable seleccionar una relación molar que sea efectiva para proporcionar productos de reacción preformados que sean solubles en agua, por ejemplo, productos de reacción que tengan una solubilidad en agua a 25°C de al menos 0,1, al menos 1, al menos 5 o al menos 10% en peso. De acuerdo con una configuración, los grupos funcionales reactivos del o de los compuestos co-reactivos están en exceso molar con respecto al compuesto de catecol. La cantidad en peso del compuesto de catecol no necesita ser particularmente alta; es decir, los productos de reacción preformados de compuesto de catecol/compuesto co-reactivo funcionalizado que sean efectivos para mejorar la resistencia a la corrosión de una superficie de sustrato metálico recubierta por conversión se pueden preparar utilizando cantidades de peso relativamente bajas de compuesto de catecol (por ejemplo, del 5 al 25, del 5 al 20 o del 5 al 15% en peso en total de compuestos de catecol basados en el peso total de compuestos de catecol y compuestos co-reactivos funcionalizados).

Los productos de reacción preformados obtenidos pueden ser sometidos a uno o más pasos de purificación antes de ser utilizados en una solución selladora acuosa (baño de trabajo) de acuerdo con la presente invención. Tales métodos incluyen, a modo de ilustración, filtración, diálisis, tratamiento de membranas, intercambio iónico, cromatografía y similares, así como combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se pueden formar sales de haluros como subproductos, dependiendo de los reactivos utilizados para preparar el producto de reacción preformado. Si se determina que la presencia de tales sales de haluros (sales de cloruro, en particular) es perjudicial para el rendimiento de la solución selladora, podrán ser eliminadas o reducidas por cualquier método adecuado, como el tratamiento con una resina de intercambio iónico capaz de intercambiar un anión menos perjudicial por el haluro. Si el compuesto de catecol no reaccionado y/o el compuesto co-reactivo no reaccionado están presentes, junto con el producto de reacción preformado, tales materiales no reaccionados pueden, si así se desea, ser eliminados antes de utilizar el producto de reacción preformado en una etapa de sellado. Sin embargo, en ciertas configuraciones de la invención, la mezcla acuosa cuando se utiliza como sellador, adicionalmente está compuesta por compuestos de catecol no reaccionados, compuestos co-reactivos no reaccionados o ambos compuestos de catecol no reaccionados y compuestos co-reactivos no reaccionados además del producto de reacción preformado.

Una ventaja de la presente invención es que las mezclas acuosas de productos de reacción preformados de compuesto de catecol/compuesto co-reactivo funcionalizado se pueden preparar previamente y almacenarse de manera conveniente en forma estable hasta el momento en que se deseen aplicar los productos de reacción preformados de compuesto de catecol/compuesto co-reactivo funcionalizado a una superficie de sustrato metálico recubierto por conversión. Por lo tanto, no es necesario formar los productos de reacción in situ durante una operación de sellado, lo que probablemente conduciría a retrasos significativos en el tiempo de procesamiento.

Tal como se utiliza aquí, el término "estable al almacenamiento" cuando se refiere a una mezcla (tanto si es una solución como una dispersión) significa que la mezcla después de almacenarse en un recipiente sellado durante un período de observación de al menos 3 meses a 20°C, durante los cuales la mezcla no se ve alterada mecánicamente, no presenta separación de fases o sedimentación de algún material visible a simple vista.

Soluciones de sellado

Según la invención, una mezcla acuosa ("solución selladora") que comprende, además de agua, al menos un producto de reacción preformado de al menos un compuesto de catecol y al menos un compuesto co-reactivo compuesto de uno o más grupos funcionales reactivos con al menos un compuesto de catecol se pone en contacto con una superficie de sustrato metálico recubierto por conversión. Tal mezcla acuosa (que puede estar en forma de una solución o dispersión y preferiblemente es una mezcla estable en almacenamiento) se puede formar por medio de cualquier método adecuado. Por ejemplo, donde al menos un producto de reacción preformado se obtiene como una mezcla acuosa (como resultado de llevar a cabo la reacción de compuesto de catecol y compuesto co-reactivo funcionalizado mientras los reactivos están disueltos en agua, por ejemplo), dicha mezcla acuosa puede usarse directamente o después de diluir la mezcla acuosa a una concentración deseada para su uso final particular. El agua sola puede usarse para tal dilución, pero en otras configuraciones de la invención se contempla que uno o más otros tipos de componentes se pueden incluir en la mezcla acuosa. Por ejemplo, un ácido, una base o un tampón pueden combinarse en la mezcla acuosa para modificar sus características de pH. La mezcla acuosa en ciertas configuraciones de la invención es básica, pero en otras configuraciones puede ser ácida o neutra. En ciertas configuraciones de la invención, el pH de la mezcla acuosa, cuando se pone en contacto con una superficie de un sustrato de metal recubierto por conversión (es decir, cuando se usa en un baño sellador de trabajo), puede estar en un rango de 4,5 a 11, de 7 a 10,5 o de 8,5 a 10, por ejemplo.

Tal como se utiliza (es decir, cuando está en contacto con la superficie metálica revestida por conversión), la mezcla acuosa puede tener una concentración de producto de reacción de compuesto de catecol preformado/compuesto co-reactivo de, por ejemplo, 5 a 10.000 ppm, 5 a 5000 ppm, 5 a 3000 ppm, 5 a 2000 ppm, 5 a 1500 ppm, 5 a 1000 ppm, 5 a 750 ppm o 5 a 500 ppm.

También contemplada por la presente invención es la utilización de concentrados que comprenden agua y producto(s) de reacción preformado(s) de compuesto de catecol/compuesto co-reactivo, donde la concentración del producto de reacción preformado es mayor que la concentración deseada del producto de reacción preformado en la mezcla acuosa que se pondrá en contacto con una superficie de sustrato de metal recubierto por conversión. El concentrado puede combinarse con una cantidad de agua efectiva para alcanzar dicha concentración deseada para el uso final. La concentración de producto(s) de reacción preformado(s) de compuesto de catecol/compuesto co-reactivo en tal concentrado puede ser, por ejemplo, del 0,25 al 90% en peso o del 1 al 75% en peso.

Un baño de trabajo que contiene la mezcla acuosa (solución selladora) puesta en contacto repetidamente con superficies de sustratos metálicos recubiertos por conversión puede, con el tiempo, agotarse en lo que respecta a la concentración de producto de reacción preformado de compuesto de catecol/compuesto co-reactivo. Si esto sucede, el baño de trabajo puede ser reabastecido mediante la adición de una cantidad de producto de reacción preformado de compuesto de catecol/compuesto co-reactivo (en forma de concentrado, por ejemplo) efectiva para restablecer la concentración deseada. Además, se entiende que un baño de trabajo utilizado repetidamente puede acumular cierta cantidad de varios componentes arrastrados desde una etapa de recubrimiento por conversión. Cuando los niveles de tales componentes alcanzan un punto en el que el rendimiento del baño de trabajo o la calidad de los sustratos metálicos recubiertos por conversión sellados que se están procesando se ven afectados negativamente, el baño de trabajo puede ser desechado y reemplazado o tratado para eliminar o reducir dichos componentes o contrarrestar su efecto (mediante ajuste de pH y/o intercambio iónico, por ejemplo).

Uso de soluciones de sellado

En conformidad con la presente invención, una mezcla acuosa (en forma de solución o dispersión, preferiblemente una solución o dispersión estable en almacenamiento) compuesta de producto(s) de reacción preformado(s) de compuesto de catecol/compuesto co-reactivo se pone en contacto con una superficie recubierta por conversión de un sustrato metálico. Tal contacto puede lograrse mediante cualquier método adecuado, como, por ejemplo, pulverización, inmersión, sumersión, cepillado, recubrimiento por rodillo o similar. Típicamente, durante dicho contacto, la mezcla acuosa se mantiene a una temperatura que va desde la temperatura ambiente (por ejemplo, temperatura ambiente) hasta una temperatura moderadamente superior a la temperatura ambiente. Por ejemplo, la temperatura de la mezcla acuosa puede estar entre 16 y 49°C o entre 16 y 27°C.

El tiempo de contacto se debe seleccionar de manera que sea suficiente para depositar una cantidad efectiva de compuesto de catecol/compuesto co-reactivo en la superficie del sustrato de metal recubierto por conversión, lo cual generalmente puede considerarse como una cantidad efectiva para mejorar la resistencia a la corrosión de la superficie del sustrato de metal recubierto por conversión, en comparación con un control donde la superficie del sustrato de metal recubierto por conversión se pone en contacto solo con agua bajo las mismas condiciones. Típicamente, los tiempos de contacto de 0.1 a 30 minutos (por ejemplo, de 5 segundos a 20 minutos o de 30 segundos a 6 minutos) serán adecuados.

Una vez alcanzado el tiempo de contacto deseado, se interrumpe el contacto y el sustrato metálico, recubierto por conversión, sellado resultante puede pasar a etapas de procesamiento adicionales. Por ejemplo, se puede detener

la pulverización o se puede retirar el artículo que comprende el sustrato metálico de un baño de inmersión. Se puede permitir que la mezcla acuosa residual o excedente drene de la superficie del sustrato metálico. La eliminación de la mezcla acuosa residual o excedente puede realizarse mediante cualquier método adecuado o combinación de métodos, como el secado por goteo, el uso de una espátula, el drenaje o el enjuague con agua. Según ciertos modos de realización, la superficie del sustrato metálico recubierto por conversión, sellado, se puede secar (por ejemplo, al aire, con calor o en un horno). En otros modos de realización, el sustrato metálico recubierto por conversión, sellado, se puede enjuagar (con agua desionizada, por ejemplo). En modos de realización adicionales, se aplica al menos una capa de pintura a la superficie del sustrato metálico recubierto por conversión, sellado, como se describe con más detalle a continuación. Se pueden emplear combinaciones de dos o más de estos pasos de procesamiento adicionales. Por ejemplo, la superficie del sustrato metálico recubierto por conversión, sellado, se puede enjuagar con agua (por ejemplo, agua desionizada) y luego someterse a recubrimiento electroforético, por ejemplo, mediante un proceso de recubrimiento húmedo sobre húmedo.

Sustratos metálicos

La presente invención es especialmente útil en conexión al tratamiento de las superficies del sustrato metálico recubierto por conversión que requieren un incremento adicional de su resistencia anticorrosiva, más allá de la suministrada por el propio revestimiento por conversión. Los sustratos metálicos ferrosos (que contienen hierro) pueden ser tratados de acuerdo con la presente invención, por ejemplo. Sustratos metálicos ejemplares incluyen, sin limitación alguna, hierro; sustratos de acero como el acero enrollado en frío, el acero enrollado en caliente y el acero inoxidable; el acero revestido con zinc, aleaciones de zinc como el acero electro galvanizado, galvalume, galvaneal, y acero galvanizado sumergido en caliente; aleaciones de magnesio; aleaciones de aluminio y sustratos de acero recubiertos de aluminio. Un componente que contiene más de un tipo de sustrato metálico puede ser procesado de acuerdo con los procedimientos aquí establecidos. La presente invención puede practicarse usando sustratos metálicos en los cuales al menos una superficie no esté totalmente revestida por conversión (es decir, donde al menos se exponga una parte de la superficie de sustrato metálico subyacente, lo que puede ocurrir por ejemplo, como resultado de procesar las deficiencias durante el revestimiento por conversión o bien las operaciones realizadas sobre el sustrato metálico revestido por conversión después del revestimiento por conversión que tiene como resultado la retirada parcial de la capa de revestimiento por conversión, como el corte, moldeado, arenado, marcado, triturado, pulido, erosionado o algo similar. El tratamiento con una mezcla acuosa del producto de reacción a base de catecol preformado/compuesto co-reactivo tomará parte en impartir una resistencia anticorrosión0 elevada frente a las porciones de sustrato metálico expuestos, ayudando con ello a contrarrestar cualquier cobertura menos que completa de la superficie de sustrato metálico mediante un revestimiento por conversión.

Revestimiento por conversión

Un sustrato metálico se somete a un recubrimiento por conversión para preparar un sustrato metálico recubierto por conversión que se sellará de acuerdo con la presente invención. Cualquier tecnología de recubrimiento por conversión conocida puede ser practicada para preparar dicho sustrato metálico recubierto por conversión. Los recubrimientos por conversión son recubrimientos para metales en los que la superficie de un metal se convierte en el recubrimiento mediante un proceso químico o electroquímico. Ejemplos incluyen recubrimientos por conversión de cromato, recubrimientos por conversión de fosfato (por ejemplo, recubrimientos de fosfato de hierro, recubrimientos de fosfato de zinc), recubrimientos por conversión sin fosfato, recubrimientos de óxidos de metales del Grupo IV (por ejemplo, recubrimientos de óxido de circonio), azulado, recubrimientos de óxido negro en acero y anodizado. En los procesos típicos de recubrimiento por conversión química, una superficie de sustrato metálico (que puede haber sido limpiada y/o enjuagada previamente, con agua sola y/o con una solución de pre-enjuague) se pone en contacto con una composición de recubrimiento por conversión durante un tiempo y a una temperatura efectiva para formar una capa de recubrimiento por conversión en la superficie del sustrato metálico, determinándose las condiciones óptimas o adecuadas por la naturaleza de la superficie del sustrato metálico y de los componentes presentes en la composición de recubrimiento por conversión, siendo dichas condiciones conocidas o fácilmente determinables por aquellos expertos en la materia. Los recubrimientos por conversión pueden ser utilizados para protección contra la corrosión, para añadir color decorativo o apariencia a un sustrato metálico y como imprimaciones.

Por ejemplo, una etapa de recubrimiento por conversión puede implicar el uso de una composición de recubrimiento por conversión acuosa y ácida compuesta por uno o más metales del Grupo IV de la Tabla Periódica, como Zr, Ti y Hf, típicamente conteniendo también otros componentes (como un mordiente de metales (por ejemplo, fluoruro libre), opcionalmente también uno o más componentes adicionales como cobre, nitrato, zinc y/o sustancias basadas en Si). Estas composiciones de recubrimiento por conversión a veces se conocen como composiciones de recubrimiento por conversión que depositan óxidos de metales del Grupo IV (por ejemplo, composiciones de recubrimiento por conversión que depositan óxido de circonio). Una de esas composiciones de recubrimiento por conversión se conoce como Bonderite® M-NT 1820, vendida por Henkel, que se basa en Zr como el metal del Grupo IV. La composición de recubrimiento por conversión ácida acuosa puede, por ejemplo, tener un pH de 5.0 o menos y comprender: de 50 a 750 ppm de al menos un metal del Grupo IV; de 0 a 50, de 1 a 50 o de 5 a 50 ppm de cobre; de 10 a 100 ppm de fluoruro libre (u otro mordiente de metal) opcionalmente, más de 3500 ppm de nitrato; y, opcionalmente, sustancias basadas en Si como silanos, SiO₂, silicatos y similares.

En una configuración, una composición de recubrimiento por conversión (en particular, una composición de recubrimiento por conversión que deposita óxido de metales del Grupo IV) puede aplicarse a una superficie de un sustrato metálico reactivo mediante el contacto del sustrato metálico con la composición de recubrimiento por conversión durante aproximadamente 2 minutos a una temperatura de 24-40°C. El contacto puede lograrse mediante cualquier medio adecuado, que incluye, pero no se limita a la sumersión, pulverización, revestimiento o barnizado por rodillo y similares. Los tiempos y temperaturas de contacto pueden variar, pero típicamente son inferiores a 10, preferiblemente menos de 5 minutos. Deseablemente, el tiempo de contacto es al menos aproximadamente 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 o 60 segundos y no más de aproximadamente 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3 o 2 minutos. Deseablemente, la temperatura varía desde al menos aproximadamente 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 o 32°C y no más de aproximadamente 40, 39, 38, 37, 36, 35, 34 o 33°C. Se pueden emplear temperaturas más altas o más bajas, por ejemplo, al menos superiores al punto de congelación del baño y hasta 50°C, siempre que no interfieran con la deposición del recubrimiento por conversión o afecten negativamente el baño de trabajo de pretratamiento del metal o el rendimiento del recubrimiento por conversión.

La presente invención también es particularmente útil en relación con el sellado de superficies metálicas que tienen recubrimientos por conversión de fosfato metálico (por ejemplo, fosfato de zinc) formados sobre ellas. El fosfatado de zinc es un tipo de recubrimiento por conversión bien conocido, en el que un sustrato metálico se pone en contacto con una composición de fosfatado de zinc. Las soluciones de recubrimiento de fosfato de zinc de hoy en día son soluciones acuosas diluidas de ácido fosfórico, zinc y otros productos químicos (por ejemplo, otros cationes metálicos como níquel y/o manganeso, así como otros tipos de iones como nitrato, nitrito, clorato, fluoro borato y/o silicofluoruro) que, cuando se aplican sobre la superficie de un metal, reaccionan con la superficie metálica formando una capa integral en la superficie del metal de un recubrimiento de fosfato de zinc sustancialmente insoluble, que puede ser amorfo o cristalino. Se pueden utilizar las composiciones de fosfatado de zinc vendidas por Henkel Corporation bajo la marca "Bonderite", como, por ejemplo, Bonderite® M-ZN 958

El tratamiento de la superficie del sustrato metálico recubierto por conversión con una mezcla acuosa de producto de reacción de compuesto de catecol preformado/compuesto de co-reactivo puede tener lugar inmediatamente después de un paso de recubrimiento por conversión, por ejemplo. Sin embargo, según otros aspectos de la invención, el sustrato metálico recubierto por conversión puede almacenarse durante un período de tiempo y/o puede ser sometido a uno o más pasos manipulativos después del recubrimiento por conversión (como corte o conformado) antes de entrar en contacto con una solución selladora de acuerdo con la presente invención. En otra variación, el sustrato metálico recubierto por conversión puede entrar en contacto con una solución selladora de acuerdo con la invención directamente después del recubrimiento por conversión y luego nuevamente después de ser sometido a uno o más pasos manipulativos adicionales.

Previamente al revestimiento por conversión, se puede preparar o tratar el sustrato metálico usando cualquier técnica adecuada como, por ejemplo, limpieza (por ejemplo, con un limpiador alcalino), enjuagado, acondicionado, activación o procesos similares o bien una combinación de los mismos. Tras el revestimiento por conversión, el sustrato metálico revestido por conversión puede entrar inmediatamente en contacto con una solución de sellado de acuerdo con la presente invención o bien puede someterse a una o más etapas intermedias de tratamiento como el enjuagado (tanto con agua sola o con una solución de enjuagado distinta de una solución de sellado de acuerdo con la presente invención) previamente al tratamiento con la solución de sellado.

45 Aplicación de revestimientos adicionales

Después de la aplicación de al menos una capa de sellado (compuesta por producto(s) de reacción de compuesto de catecol preformado/compuesto de co-reactivo funcionalizado), un sustrato metálico recubierto por conversión sellado puede ser sometido a uno o más pasos de procesamiento adicionales, incluida en particular la aplicación de una pintura u otro recubrimiento decorativo y/o protector. En tales aplicaciones, el recubrimiento por conversión, sellado, puede funcionar como imprimación o capa anticorrosiva. Cualquier recubrimiento de este tipo técnicamente conocido puede ser empleado, incluyendo, por ejemplo, recubrimientos electroforéticos (E-coatings), pinturas a base de solventes, pinturas a base de agua, recubrimiento en polvo y similares.

Por ejemplo, un recubrimiento electroforético se aplica a un sustrato metálico recubierto por conversión, sellado, preparado de acuerdo con la presente invención. El recubrimiento electroforético (a veces también conocido como deposición electroforética) generalmente es un proceso en el que una pieza metálica se sumerge en una composición a base de agua que contiene una emulsión de pintura (resina). Se aplica un voltaje eléctrico a la pieza, lo que hace que la emulsión de pintura se condense sobre la misma. Luego, la pieza se retira del contacto con la composición a base de agua y se hornea para curar el recubrimiento (pintura) depositado. Se pueden utilizar cualquiera de los materiales, métodos y condiciones de recubrimiento electroforético conocidos o convencionales. Ejemplos de tales recubrimientos electroforéticos incluyen los vendidos bajo la marca "CathoGuard" por BASF

De acuerdo con ello, la presente invención se puede practicar de acuerdo con el proceso siguiente de varias etapas :

ES 2 977 783 T3

- 1) Limpieza de una superficie de sustrato metálica;
- 2) Enjuagado de la superficie de sustrato metálica;
- 3) Revestimiento por conversión de la superficie del sustrato metálico lavado y enjuagado;
- 4) Enjuagado de la superficie del sustrato metálico revestida por conversión;
- 5) Sellado de la superficie del sustrato metálico revestida por conversión con una mezcla acuosa de/de los productos(s) de reacción de catecol preformado/co-reactivo funcionalizado;
- 6) Opcionalmente, enjuagado de la superficie del sustrato metálico revestida por conversión sellada con agua;
- 7) Revestimiento electroforético de la superficie del sustrato metálico revestida por conversión, lavada y sellada;
- 8) Enjuagado de la superficie del sustrato metálico revestida electroforéticamente con agua; y
- 9) Horneado de la superficie del sustrato metálico revestida electroforéticamente

En esta especificación, las configuraciones se han descrito de manera que se permita escribir una especificación clara y concisa, pero se pretende y se apreciará que las configuraciones puedan combinarse de forma variada o separarse son salirse de la invención tal como se refleja en las reivindicaciones adjuntas.

Aunque la invención se ha ilustrado y descrito con respecto a configuraciones específicas, la invención no pretende limitarse a los detalles mencionados. Más bien, se pueden realizar diversas modificaciones en los detalles dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

Ejemplo 1: Sellado de revestimientos por conversión de óxido de zirconio

1,8 gramos de clorhidrato de dopamina y 15,0 gramos de polietilenimina disponibles en el comercio (de peso molecular ~800), se disolvían en 405 gramos de agua desionizada y se dejaba que reaccionaran con agitación vigorosa durante 6 horas a temperatura ambiente (20-25°C). La agitación vigorosa se utiliza para introducir oxígeno a la mezcla de reacción, lo que promueve la reacción deseada. El producto de reacción preformado se purificaba utilizando resina de intercambio iónico Dow Amberlite® IRN78 para eliminar el contenido residual de cloruro. Este producto de reacción purificado se conoce como "Producto de Reacción Dopamina/PEI A".

El producto de reacción Dopamina/PEI A se incorporaba a una solución selladora de pretratamiento acuosa en una concentración de 200 ppm. Las condiciones de trabajo de esta etapa selladora eran las siguientes: pH=9,7; Temperatura=24°C. Se preparaba una composición de recubrimiento por conversión basada en ácido fluorozircónico, Bonderite® M-NT 1820 (Henkel Corporation), utilizando ácido fluorozircónico, cobre, zinc, sílice coloidal, fuente de nitrato y bicarbonato de amonio. Las condiciones de funcionamiento de la composición de recubrimiento por conversión eran las siguientes: Zr=150 ppm (0,15 g/l), Cu=20 ppm, Zn=600 ppm, Si=50 ppm, F libre=25 ppm, pH=4,0, Temperatura=32°C. Esta composición se utilizaba para recubrir paneles de ACT CRS y estos paneles eran posteriormente pintados con BASF CathoGuard® 800 en un proceso de recubrimiento electroforético. El grosor de película seca (pintura) era de 20 micras, según lo determinado por el Elcometer Coating Thickness Gauge.

Proceso:

Limpieza: Bonderite® C-AK T51; 49°C; pulverización de 60 segundos; alcalinidad libre = 5,5 pts; ph= 11,7
Limpieza: Bonderite® C-AK T51; 49°C; inmersión de 60 segundos; alcalinidad libre = 5,5 pts; ph= 11,7
Enjuague: City Water; 43°C; pulverización de 60 segundos
Enjuague: DI Water; 24°C; inmersión de 1 minuto
Revestimiento por conversión: Bonderite® M-NT 1820; 32°C; inmersión de 120 segundos; Zr=150 ppm; Cu=20 ppm; Zn=600 ppm; Si=500 ppm; FF=25 ppm; pH=4,0
(Enjuague: DI Water; 21°C; pulverización de 75 segundos (control))
o bien
(Enjuague: solución de sellado de producto de reacción A Dopamina/PEI; 24°C; inmersión de 60 segundos
Enjuague: DI Water; 21°C; pulverización de 15 segundos)
E-Coat: BASF CathoGuard 800; 230V; 35°C; inmersión de 134 segundos
Enjuague: DI wáter; 21°C; pulverización de 60 segundos
Horneado: 182°C; 40 minutos

Resultados:

Estos paneles se analizaban usando un baño de agua salina caliente durante 10 días de un 5% de NaCl y a 55°C. El flujo o deslizamiento resultante del trazo se medía del modo siguiente:

Candidato	CRS*
Bonderite® M-NT 1820 Control	1,9
Bonderite® M-NT 1820 + Sellado de Producto de reacción A de dopamina/PEI	0,7

*Corrosión en mm del flujo, U/2 (pintura media afectada por la traza dividida en 2). Nota: 3 replicados

ES 2 977 783 T3

Se analizaba la resistencia a la corrosión de un grupo de paneles ACT CRS usando el método de prueba GMW14872, exposición C (23 ciclos). Los resultados de la corrosión eran los siguientes:

Candidato	Máximo	Medio
Bonderite® M-NT 1820 Control	4,4	3,1
Bonderite® M-NT 1820 + Sellado de Producto de reacción A de dopamina/PEI	3,4	2,3
Corrosión en mm. Nota: 3 replicados		

- 5 Se analizaba la adherencia de la pintura mediante GMW14829/14704. Los resultados se muestran en la tabla siguiente como porcentaje de pintura remanente.

Candidato	Inicial	Baño 24h a 63°C	Baño 48h a 63°C
Bonderite® M-NT 1820 Control	100	95-98	98
Bonderite® M-NT 1820 + Sellado de Producto de reacción A de dopamina/PEI	100	98	98-100
Nota: 3 replicados			

- 10 El sellador a base de producto de reacción de dopamina/PEI A mejora la resistencia a la corrosión y el rendimiento de la adherencia de la pintura, tal como se ha demostrado antes.

Ejemplo 2: Sellado de revestimientos por conversión de fosfato de zinc

- 15 21,22 gramos de clorhidrato de dopamina y 177,9 gramos de polietilenimina disponible en el comercio, peso molecular 800, se disolvían en 4802,6 gramos de agua desionizada y se dejaba que reaccionaran con agitación vigorosa durante 6 horas a temperatura ambiente (20-25°C). La agitación vigorosa se utiliza para introducir oxígeno a la mezcla de reacción, lo que promueve la reacción deseada. El producto de reacción preformado se purificaba utilizando resina de intercambio iónico Dow Amberlite® IRN78 para eliminar el contenido residual de cloruro. Este producto de reacción purificado se conoce como "Producto de Reacción Dopamina/PEI B".

- 20 El producto de reacción de Dopamina/PEI B se incorporaba a una solución selladora de pretratamiento acuosa en una concentración de 200 ppm. Las condiciones de trabajo de esta etapa selladora eran las siguientes: pH=9.9; Temperatura=24°C.

- 25 Los paneles revestidos de fosfato de zinc, Bonderite® M-ZN 958 (Henkel) eran adquiridos por ACT Test Panels Inc. Se evaluaban los siguientes sustratos revestidos por conversión: ACT CRS, ACT EG, ACT HDG, AI6111T4, AI6016T6, AI5052H32.

30 Proceso:

- Estos paneles revestidos se trataban con sellador del modo siguiente:
 Enjuague: DI Water; 24°C; pulverización de 30 segundos (control)
 o bien
 (Enjuague: solución de sellado de producto de reacción B Dopamina/PEI; 24°C; inmersión de 60 segundos
 35 Enjuague: DI Water; 24°C; pulverización de 30 segundos)
 Seguido de pintado con BASF CathoGuard 800 Electrocoat; 200V; 35°C; inmersión de 134 segundos
 Enjuague: DI water; 21°C; pulverización de 60 segundos
 Horneado: 182°C; 40 minutos

- 40 El grosor de capa seca (pintura) era de 20 micras, según lo determinado por el Elcometer Coating Thickness Gauge.

Resultados:

- 45 Los paneles obtenidos se analizaban usando un baño de agua salina caliente durante 10 días de un 5% de NaCl y a 55°C. El flujo o deslizamiento resultante del trazo se medía del modo siguiente:

Candidato	CRS*
Bonderite® M-ZN 958 Control	0,70
Bonderite® M-ZN 958 + Sellado de Producto de reacción B de dopamina/PEI	0,45
*Corrosión en mm del flujo, U/2 (pintura media afectada por la traza dividida en 2). Nota: 3 replicados	

- 50 Se analizaba la resistencia a la corrosión de un grupo de paneles usando el método de prueba GMW14872, exposición C (26 ciclos) para cada uno de los sustratos siguientes. La corrosión se medía en mm cogiendo una media de 3 replicados. Los resultados de la corrosión eran los siguientes:

ES 2 977 783 T3

ACT CRS:

Candidato	Máximo	Medio
Bonderite® M-ZN 958 Control	6,8	4,9
Bonderite® M-ZN 958 + Sellado de Producto de reacción B de dopamina/PEI	6,0	3,8

ACT EG:

Candidato	Máximo	Medio
Bonderite® M-ZN 958 Control	5,4	3,7
Bonderite® M-ZN 958 + Sellado de Producto de reacción B de dopamina/PEI	5,2	3,1

5 ACT HDG

Candidato	Máximo	Medio
Bonderite® M-ZN 958 Control	6,1	3,9
Bonderite® M-ZN 958 + Sellado de Producto de reacción B de dopamina/PEI	5,4	3,6

ACT AI6111T4:

Candidato	Máximo	Medio
Bonderite® M-ZN 958 Control	0,5	0,5
Bonderite® M-ZN 958 + Sellado de Producto de reacción B de dopamina/PEI	0,5	0,5

ACT AI6061T6:

Candidato	Máximo	Medio
Bonderite® M-ZN 958 Control	0,5	0,5
Bonderite® M-ZN 958 + Sellado de Producto de reacción B de dopamina/PEI	0,5	0,5

10

ACT AI5052H32:

Candidato	Máximo	Medio
Bonderite® M-ZN 958 Control	0,5	0,5
Bonderite® M-ZN 958 + Sellado de Producto de reacción B de dopamina/PEI	0,5	0,5

15

Se analizaba la adherencia de la pintura mediante GMW14829/14704 en cada uno de los siguientes sustratos procesados conforme al ejemplo 2: CRS, EG, HDG, AI6111T4, AI6061T6, AI5052H32.

Los resultados se muestran en la tabla siguiente como porcentaje de pintura remanente y eran los mismos para cada uno de los sustratos: CRS, EG, HDG, AI6111T4, AI6061T6, AI5052H32.

Candidato	Inicial	Baño 24h a 63°C	Baño 48h a 63°C
Bonderite® M-ZN 958 Control	100	100	100
Bonderite® M-ZN 958 + Sellado de Producto de reacción B de dopamina/PEI	100	100	100

20

El tratamiento con el sellador del producto de reacción B de dopamina/PEI mejora la resistencia a la corrosión, tal como se ha demostrado antes.

25

La invención anterior se ha descrito de acuerdo con las normas legales relevantes. Por consiguiente, la descripción es a modo de ejemplo mas que restrictiva. Las variaciones y modificaciones de la configuración revelada pueden ser evidentes para el experto y están dentro del alcance de la invención. De acuerdo con ello, el alcance de la protección legal permitía que esta invención solamente se determinara estudiando las reivindicaciones siguientes.

30

35

40

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método que comprende poner en contacto una superficie de un sustrato metálico revestido por conversión con una mezcla acuosa que comprende al menos un producto de reacción preformado de al menos un compuesto de catecol y al menos un compuesto co-reactivo que consta de uno o más grupos funcionales reactivos con al menos un compuesto catecol para lograr un sustrato metálico revestido por conversión sellado, donde al menos un compuesto de catecol incluye al menos un compuesto de catecol con función amina o una sal del mismo y donde al menos un compuesto co-reactivo incluye al menos una poliamina que contiene dos o más grupos amina por molécula que son grupos amino primario, grupos amino secundario o bien ambos grupos amino primario y secundario.
- 10 2. Método conforme a la reivindicación 1, donde al menos un compuesto de catecol incluye al menos un compuesto de catecol seleccionado del grupo de catecoles con funciones aminoalquilo y sales de los mismos.
- 15 3. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 o 2, donde al menos un compuesto de catecol incluye al menos dopamina o una sal de la misma.
- 20 4. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, donde al menos un compuesto co-reactivo comprende una pluralidad de unidades repetidas que tienen la estructura $-(CH_2CH_2NH)-$, y preferiblemente incluye al menos una polietilenimina lineal o ramificada.
- 25 5. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, donde al menos un producto de reacción preformado incluye al menos un producto de reacción preformado que es polimérico.
- 30 6. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 a 5, donde al menos un producto de reacción preformado se obtiene haciendo reaccionar al menos un compuesto de catecol y al menos un compuesto co-reactivo en una mezcla reactiva acuosa a una temperatura entre 10 y 100°C durante un intervalo de 1 a 20 horas en presencia de oxígeno molecular.
- 35 7. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6, donde al menos un producto de reacción preformado está presente en la mezcla acuosa en una concentración entre 5 y 500 ppm.
- 40 8. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7, donde la mezcla acuosa, cuando entra en contacto con la superficie del sustrato metálico revestido por conversión, tiene un pH entre 4,5 y 11.
- 45 9. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende adicionalmente aplicar al menos una capa de pintura al sustrato metálico revestido por conversión sellado, preferiblemente un revestimiento electroforético.
- 50 10. Método conforme a una de las reivindicaciones 1 o 9, donde el sustrato metálico revestido por conversión ha sido revestido por conversión mediante fosfatado de zinc o bien por deposición de un óxido metálico del grupo IV.
11. Un artículo que comprende un sustrato metálico, una capa de revestimiento por conversión en al menos una superficie del sustrato metálico, y una capa de sellado que comprende al menos un producto de reacción preformado de al menos un compuesto de catecol, donde al menos un compuesto de catecol incluye al menos un compuesto de catecol con función amina o una sal del mismo, y al menos un compuesto co-reactivo que comprende uno o más grupos funcionales reactivos con al menos un compuesto catecol depositado en la capa de revestimiento por conversión, donde al menos un compuesto co-reactivo incluye al menos una poliamina que contiene dos o más grupos amina por molécula que son grupos amino primarios, grupos amino secundarios o grupos amino primarios y secundarios.
12. El artículo de la reivindicación 11, que adicionalmente comprende al menos una capa de pintura sobre la capa de sellado.