(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **3 021 032**

(51) Int. Cl.:

C09D 11/102 (2014.01)
C09D 1/00 (2006.01)
C09D 11/30 (2014.01)
C09D 183/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2021 PCT/EP2021/081521**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **27.05.2022 WO22106312**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2021 E 21807113 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2025 EP 4247906**

(54) Título: **Tinta sol-gel reactiva para impresión digital**

(30) Prioridad:

18.11.2020 EP 20208458

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.05.2025

(73) Titular/es:

HELIOS TOVARNA BARV, LAKOV IN UMETNIH SMOL KOLICEVO D.O.O. (100.00%)
Kolicevo 65
1230 Domzale, SI

(72) Inventor/es:

GAZZOLA, STEFANO;
COSTACURTA, STEFANO;
BELLOTTO, LUCA;
RAMETSTEINER, KARL y
BREITWIESER, CHRISTIAN

(74) Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

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

Tinta sol-gel reactiva para impresión digital

Campo técnico

La presente invención se refiere al campo de las tintas, en particular a las tintas usadas para imprimir bobinas de metal.

Estado de la técnica

El recubrimiento de bobina, también conocido como recubrimiento de bobina de metal continuo, es un proceso sin fin para recubrir continuamente bobinas de metal, en particular bobinas de acero o aluminio, en uno o ambos lados. Durante este proceso, un portador metálico se recubre con laca, polvos plásticos y/o láminas. El material resultante es típicamente un compuesto de un material portador metálico y un recubrimiento orgánico.

Las aplicaciones típicas para recubrimientos de bobinas incluyen construcciones ilustrativas de techos y fachadas para edificios, electrodomésticos eléctricos y domésticos, tales como lavadoras, hornos de microondas y refrigeradores, muebles de oficina, carcasas de armarios de conmutación, dispositivos y luces de EDP, lamas para persianas, puertas y portones de láminas metálicas, garajes, cobertizos de jardín, techos con casetones (suspendidos), superestructuras de remolques, caravanas, carrocerías de automóviles, latas para alimentos y bebidas y tubos de aluminio para ingredientes pastosos.

Las láminas de acero y el aluminio se usan casi exclusivamente para procesos de recubrimiento de bobina. Después de la producción, las tiras metálicas de hasta 3 m de ancho se entregan a la planta de recubrimiento en estado enrollado y se sueldan sin fin. En primer lugar, las bobinas se desengrasan para eliminar grasas y aceites que se aplicaron después de la producción de metal para proteger la superficie. Esto se hace, por ejemplo, mediante limpieza alcalina. Después, las bobinas se pasivaron químicamente mediante un pretratamiento, para el acero mediante el uso habitual de procesos de fosfatación bien conocidos. En algunos casos, este proceso puede omitirse si el acero se ha galvanizado.

Al comienzo del proceso de recubrimiento, generalmente se aplica una imprimación sobre el portador metálico para mejorar la adhesión y la protección contra la corrosión. La imprimación puede basarse en resinas orgánicas que pueden comprender pigmentos de protección contra la corrosión. En lugar de la imprimación antes mencionada, también puede aplicarse una imprimación pigmentada, que, en el caso de la impresión multicolor posterior, ya está teñida de blanco.

Después de la imprimación, se aplica un recubrimiento superior coloreado con un nivel de brillo, estructura y color seleccionables o una impresión de color, para la decoración estructurada y conforme al diseño, sobre el portador. Esta impresión a color puede llevarse a cabo mediante el uso de uno o más colores (por ejemplo, impresión de cuatro colores).

Usualmente la impresión de color se mantiene muy fina (por ejemplo, 5-15 g/m^2) y no es resistente a la intemperie ni adecuado para su uso directo. Por lo tanto, este recubrimiento de color debe protegerse con un recubrimiento superior incoloro. Esto también puede aplicarse adicionalmente a la capa de tinta para aumentar la resistencia a las influencias externas.

Todas estas capas (imprimación, capa de impresión de color, recubrimiento superior) generalmente se aplican ya sea húmedo químicamente mediante rodillo/rodillo muy uniformemente, sin pérdida significativa de pintura, o mediante recubrimiento en polvo (por ejemplo, recubrimiento en polvo libre de solventes).

Las etapas de recubrimiento individuales (capas) generalmente se interrumpen por etapas de secado y curado térmico, pero generalmente tienen lugar inmediatamente una tras otra en un solo sistema de cinta transportadora.

El proceso es muy eficiente. La calidad de la superficie es más uniforme y los grosores de las capas son más fáciles de controlar que con los métodos de recubrimiento no continuos. Además, apenas hay pérdida de pintura a través del rociado excesivo, como es el caso de la pintura húmeda por rociado clásico.

La impresión a color se lleva a cabo de acuerdo con los requisitos actuales de flexibilidad de producción, libertad de diseño y eficiencia económica de la "impresión digital industrial", que reemplaza cada vez más a los procesos convencionales tales como impresión por transferencia, flexografía y serigrafía. Básicamente, hay dos sistemas de impresión usados industrialmente: la impresión de inyección de tinta mediante el uso de un medio de color líquido ("tinta") (dosis digitalmente controlada de las gotas de tinta más pequeñas mediante una gran cantidad de bombas piezoeléctricas de acción sincrónica) y la impresión láser mediante el uso de tintas secas sólidas (recubrimiento en polvo).

Un proceso de recubrimiento de bobina de metal continuo para el recubrimiento de múltiples capas de una tira de metal sin fin en un flujo continuo se conoce en la técnica (DE 102005061319 A1). En tales procesos, una capa de conversión se produce generalmente en un lado plano de la tira de metal, una imprimación polimérica curable se aplica a este lado plano por medio de una aplicación con rodillo para formar una capa de imprimación, y un barniz polimérico curable se aplica a esta capa de imprimación por medio de una aplicación con rodillo para formar una capa de barniz y curado. Tales procesos también sirven para funcionalizar la bobina de metal, por ejemplo, al dar a una bobina de metal una propiedad funcional antiestática, electromagnética, antibacteriana, eléctrica, etc. por medio del recubrimiento superior.

El recubrimiento de bobina con la integración de la impresión digital (DP) se conoce, por ejemplo, del documento WO 01/92025. En este se describe que la estructura de capas integradora (al menos dos capas sobre el metal: capa de impresión digital y capa superior, o imprimación, capa de impresión digital y capa superior) deberá diseñarse de manera que pueda sobrevivir fácilmente a las etapas de procesamiento subsecuentes como perforación o plegamiento. Además de ello, se requieren resistencia a los rayos UV y a la intemperie para aplicaciones al aire libre. La adhesión de las capas entre sí y la elasticidad constante, con dureza superficial simultánea, también se consideran propiedades ventajosas. Para obtener estas propiedades, las capas individuales se basan generalmente en las mismas, o similares, o al menos bases poliméricas "relacionadas" (por ejemplo, poliéster, poliuretano). Para lograr las resistencias/propiedades necesarias, los polímeros usados se reticulan térmicamente adicionalmente, en parte por medio de aditivos reactivos, y en casos individuales también se curan con UV. Cada capa se reticula por sí misma, de manera que se requieren temperaturas de hasta 250 °C para el tratamiento térmico. El alto grado de reticulación logrado de esta manera es ventajoso para el perfil de propiedades, pero reduce la capacidad de unión química a la capa anterior, de modo que se usan principalmente mecanismos de unión física. Para reforzar estos, se sugieren solventes de alta ebullición, de hinchamiento fuerte (por ejemplo, lactatos de alquilo) para la siguiente capa (por ejemplo, capa DP). Sin embargo, las altas temperaturas de horneado (> 180 °), se dan a expensas de la resistencia a largo plazo y la elasticidad de la estructura general. Por esta razón, tales sistemas son muy desventajosos. El estado de la técnica adicional se describe en los documentos US 6 828 381 B1 y US 2003/152708 A1.

Una tinta útil en procesos de recubrimiento o impresión de bobinas, tendrá las siguientes propiedades:

1. muy buenas propiedades de unión (adhesión) entre sí y a un sustrato (metálico), que opcionalmente está recubierto con una imprimación;
2. alta flexibilidad ya que las láminas de bobina se someten a múltiples esfuerzos mecánicos durante el proceso de recubrimiento debido al procesamiento de "carrete a carrete" y las etapas de procesamiento subsecuentes (plegamiento, perforación, embutición profunda...) al producto terminado;
3. resistencia a la intemperie para aplicaciones al aire libre (elementos de fachada, techos, estructuras publicitarias...) como la exposición a rayos UV, la abrasión por procesos de limpieza, medios transportados por la lluvia y el viento (polvo, arena), resistencia a la sal, especialmente cerca de la costa, y el blanqueo de la superficie debido a los efectos del calor, el agua y la luz ultravioleta.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición y una tinta sobre la base de tal composición, que tiene una vida útil en recipiente superior en comparación con las composiciones de recubrimiento conocidas y permite la impresión sobre o el recubrimiento de sustratos metálicos preferentemente deformables.

Un objeto adicional de la presente invención es la provisión de un sistema de recubrimiento de bobina coordinado de al menos tres capas que comprende

- una imprimación a base de una resina de poliéster preferentemente saturada, opcionalmente combinada con resinas de melamina reactivas, resinas epoxi y/o isocianatos, complementada con pigmentos incoloros o blancos, preferentemente anticorrosivos, para formar una base para la impresión de color posterior.
- tintas de color a base de composiciones sol-gel pigmentadas, cada una de las cuales tiene una viscosidad, tensión superficial y vida útil de almacenamiento adecuadas para la impresión de inyección de tinta y cuya composición asegura un enlace covalente con la imprimación y un recubrimiento superior, y
- un recubrimiento superior incoloro, brillante o mate o estructurada, en base a una resina de poliéster preferentemente saturada, opcionalmente combinada con resinas de melamina reactivas, resinas epoxi y/o isocianatos, para la reticulación y el enlace covalente con la capa de imprimación y la capa sol-gel.

Por lo tanto, otro objetivo de la presente invención es encontrar un sistema de recubrimiento, mientras se mantienen o mejoran las propiedades finales requeridas, que por una parte conduce a una solución práctica de un recubrimiento de bobina en condiciones de reticulación moderadas (por ejemplo, temperatura) y por otra parte mediante el uso consistente de energías de unión químicas, que incluyen la impresión digital ventajosa.

Resumen de la invención

La presente invención se define en las reivindicaciones 1-16 como se adjunta. Por lo tanto, la presente invención se refiere a una tinta sol-gel reactiva para imprimir un sustrato metálico, preferentemente para un proceso de recubrimiento de bobina, que comprende de 10 a 30 % en peso de una composición de resina sol-gel y al menos un

pigmento, preferentemente al menos un pigmento amarillo, al menos un pigmento púrpura, al menos un pigmento cian o al menos un pigmento negro, en donde la composición de resina sol-gel comprende

a) 35 a 65 % en peso de un hidrolizado que puede obtenerse mediante la reacción de una mezcla que comprende al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado, al menos un trialcoxisilano adicional y al menos un alcóxido de aluminio con agua que comprende al menos un catalizador ácido, en donde se añade agua a dicha mezcla en una relación molar a cada grupo hidrolizable del al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado, el al menos un trialcoxisilano adicional y el al menos un alcóxido de aluminio en el intervalo de 0,95:1 a 1:0,95,
b) 35 a 55 % en peso de al menos un alcohol, y
c) 0,1 a 10 % en peso de agua.

Las composiciones y tintas/recubrimientos sol-gel que comprenden dichas composiciones conocidas en la técnica se basan típicamente en hidróxidos metálicos a escala nanométrica como $Si(OH)_4$, $Ti(OH)_4$, $Zr(OH)_4$ y $Al(OH)_3$ y pueden formar capas altamente reticuladas durante el secado y la condensación térmica, ya sea por sí solas o en mezclas entre sí. Tales capas suelen ser muy frágiles y, por lo tanto, solo son adecuadas para recubrir cuerpos cerámicos duros (por ejemplo, baldosas, losas, vidrio, etc.) pero no son adecuadas para imprimir o recubrir sustratos flexibles como bobinas de metal.

Las capas sol-gel pueden producirse, en el caso del silicio, mediante precipitación ácida a partir de los ortosilicatos correspondientes o de los derivados alcoxi correspondientes que contienen tres grupos alcoxi. Por lo tanto, los sol-geles basados en silicio que son monosustituidos son reticulables en tres dimensiones. Esto aumenta la flexibilidad de las capas formadas, pero con propiedades de liberación no deseadas como una propiedad de silicona típica dentro de las capas.

Sorprendentemente resultó que la tinta sol-gel reactiva de la presente invención puede usarse para recubrir y/o imprimir sustratos, preferentemente sustratos flexibles o deformables y, en particular, sustratos metálicos flexibles o deformables.

Se descubrió que la adición de agua a una combinación de al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado, al menos un trialcoxisilano adicional y al menos un alcóxido de aluminio da como resultado por medio de una reacción hidrolítica en una resina sol-gel que puede usarse para imprimir o recubrir sustratos deformables. En particular, la combinación de al menos tres alcoxis metálicos diferentes resultó ser particularmente ventajosa.

La adición de cantidades estequiométricas de agua (con respecto a los grupos alcoxi hidrolizables) resultó ser particularmente ventajosa porque permite la hidrosililación controlada de los grupos alcoxi que a su vez influye positivamente en la polimerización de los silanos y los alcóxidos de aluminio dentro de la mezcla de reacción. Un resultado de esto, es la sorprendentemente larga vida útil de la composición sol-gel y la tinta sol-gel reactiva que comprende dicha composición sol-gel.

También se descubrió sorprendentemente que la "tinta reactiva" de la presente invención basada en un sol-gel, cumple con todas las propiedades requeridas para los procesos de recubrimiento o impresión de bobinas mencionados anteriormente. Esto es inesperado, porque refuta la tesis de la "igualdad de capas", pero, por otro lado, para que se genere la reactividad necesaria. Para cumplir con los requisitos técnicos que aún son necesarios, se ha demostrado que una resina sol-gel (como aglutinante para la formulación de tinta) debe tener la composición definida anteriormente.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método para producir una resina sol-gel, que puede usarse para producir una tinta sol-gel reactiva de acuerdo con la presente invención, que comprende la etapa de hacer reaccionar una mezcla que comprende

a) al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado,
b) al menos un trialcoxisilano adicional y
c) al menos un alcóxido de aluminio

con agua que comprende un catalizador ácido, en donde el agua se añade a dicha mezcla en una relación molar a cada grupo hidrolizable del al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado, al menos un trialcoxisilano adicional y al menos un alcóxido de aluminio que varía de 0,95:1 a 1:0,95.

La tinta sol-gel reactiva de la presente invención puede aplicarse sobre un sustrato mediante el uso de métodos variables, de manera que se prefiere particularmente un método de inyección de tinta. Esta tinta puede aplicarse directamente sobre un sustrato metálico o sobre un sustrato metálico recubierto por una capa de recubrimiento base. En consecuencia, la presente invención se refiere a un método para recubrir un sustrato metálico o imprimir sobre un sustrato metálico, preferentemente un proceso de recubrimiento de bobina o un proceso de impresión de bobina, que comprende las etapas de

a) aplicar una tinta sol-gel de acuerdo con la presente invención sobre un sustrato metálico o sobre una capa de

recubrimiento base que cubre al menos parcialmente un sustrato metálico, y
b) aplicar una composición de recubrimiento superior que comprende al menos una resina de poliéster saturada.

Los grupos reactivos presentes en la tinta sol-gel de acuerdo con la presente invención resultaron ser ventajosos porque pueden reaccionar con al menos una molécula de poliéster presente en la base, así como también en el recubrimiento superior. Debido a estas reacciones de reticulación, las capas se unirán entre sí más firmemente, lo que dará como resultado un recubrimiento estable. Los grupos reactivos presentes en la tinta sol-gel reactiva de la presente invención son capaces de reaccionar con superficies metálicas (y sus productos de oxidación en la superficie, Me-OH), poliéster saturado (preferentemente con grupos -OH y -COOH), poliuretanos (-R-NH-COOR), reticulantes a base de melamina (por ejemplo, $-NH-CH_2-OCH_3$, $-N(CH_2-OCH_3)_2$, isocianatos (-RNCO), oxiranos (por ejemplo, $-R-CH-CH_2(O)$ o $-R-CH(OH)-CH_2OH$) y/o pigmentos oxídicos/silicáticos.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un sustrato metálico o un sustrato metálico recubierto, preferentemente un sustrato metálico deformable, que puede obtenerse mediante un método de acuerdo con la presente invención.

Descripción de modalidades

La presente invención se refiere a una tinta sol-gel reactiva que comprende una composición sol-gel de acuerdo con la presente invención y al menos un pigmento, preferentemente al menos un pigmento amarillo, pigmento púrpura, pigmento cian o pigmento negro para cubrir el espacio de color CMYK.

La composición sol-gel de la presente invención puede combinarse/mezclarse con al menos un pigmento que forma una tinta sol-gel. La tinta sol-gel de la presente invención tiene propiedades únicas porque puede usarse para imprimir o recubrir de manera estable sustratos deformables o flexibles. Esto es particularmente ventajoso porque permite producir un sustrato impreso o recubierto que puede deformarse después del proceso de impresión o recubrimiento sin afectar negativamente la impresión o el recubrimiento.

Una "tinta sol-gel reactiva", como se define en la presente descripción, se refiere a una tinta sol-gel que comprende grupos reactivos presentes, por ejemplo, en superficies que se van a recubrir con la tinta o capas de recubrimiento adicionales.

Un "sustrato metálico", como se define en la presente descripción, incluye sustratos que consisten en un metal o aleación metálica y sustratos que están cubiertos al menos parcialmente (preferentemente completamente) con un metal o aleación metálica.

El hidrolizado presente en la composición sol-gel de la presente invención puede obtenerse mediante la reacción de una mezcla que comprende al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado, al menos un trialcoxisilano adicional y al menos un alcóxido de aluminio con agua que comprende al menos un catalizador ácido. Debido a la adición de agua, los alcóxidos sufren hidrólisis mediante la formación de un alcohol de acuerdo con la siguiente ecuación (hidrólisis parcial): $M(OR)_n + H_2O \rightarrow M(OR)_{n-1}\,OH + ROH$, de manera que M puede ser un átomo de silicio o aluminio y R es un sustituyente orgánico.

En presencia de un exceso de agua y/o un catalizador ácido opcional, el alcóxido puede hidrolizarse completamente formando, en caso de un alcóxido de silicio, sílice. Por lo tanto, resultó que es ventajoso añadir agua en una cantidad sustancialmente estequiométrica a los grupos hidrolizables del al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado, el al menos un trialcoxisilano adicional y el al menos un alcóxido de aluminio (es decir, relación molar que varía de 0,95:1 a 1:0,95). Esto garantiza que los alcóxidos dentro de la mezcla se hidrolizan a una velocidad para permitir la condensación de los alcóxidos, por lo tanto, forman condensados o incluso polímeros.

El uso de una combinación de alcoxis de metal y alcoxis de silicio resultó ser particularmente ventajoso. Los alcoxis de metales, en particular los alcóxidos de aluminio, muestran una reactividad mejorada hacia la hidrólisis, o el ataque nucleofílico en general, en comparación con los alcoxis de silicio debido a la menor electronegatividad y la resultante mayor acidez de Lewis de los metales en comparación con el silicio. Por lo tanto, el aluminio es el primer alcóxido dentro de la mezcla de hidrólisis y para reaccionar con el silicio. Por lo tanto, se formarán enlaces Al-O-Al y enlaces Al-O-Si antes que los enlaces Si-O-Si. Como consecuencia de esto, los átomos de aluminio formarán el núcleo del condensado. Por lo tanto, la presencia de alcóxidos de aluminio es particularmente beneficiosa en la formación de sol-gel.

La presencia de al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado dentro de la mezcla de reacción para obtener el hidrolizado de la presente invención es particularmente ventajosa porque los grupos epoxi dentro de estos silanos son útiles en el proceso de polimerización dentro del hidrolizado pero también en reacciones con grupos reactivos como -OH, -COOH, $-NH_2$, -NCO, $NHCH_2OCH_3$, $-N(CH_2OCH_3)_2$ que pueden estar presentes en otras capas de recubrimiento si la composición sol-gel de la presente invención se usa para recubrir sustratos. Por lo tanto, el uso de grupos epoxi da más flexibilidad en relación con los socios de reacción. Además, los grupos epoxi soportan la estabilidad y la eficiencia de unión de las capas de recubrimiento porque una capa de recubrimiento que comprende la composición

sol-gel de la presente invención puede unirse a grupos reactivos presentes en otras capas de recubrimiento o en el sustrato a recubrir.

Esta "tinta reactiva", de acuerdo con la invención, permite la construcción de un sistema de capas integrado sobre un sustrato de metal por la naturaleza especial de su reactividad, que se basa en al menos dos centros de reacción:

- $(R)_{1-2}$-Si-$(OH)_{2-3}$: con reactividad especial hacia superficies metálicas, así como también pigmentos óxidos/silicáticos
- $(OH)_3$-Si-espaciador-CH-CH_2(O) o $(OH)_3$-Si-espaciador-CH(OH)-CH_2(OH), respectivamente, con reactividad especial hacia grupos orgánicos con H activo, es decir, = NH, -NH_2, -OH, -COOH, -NH-COOR.

La composición de resina sol-gel de la presente invención comprende junto al hidrolizado al menos un alcohol y agua adicional. Ambos componentes son útiles para alargar la vida útil de la resina sol-gel, así como también para estabilizarla.

El término “alcoxi-silano epoxifuncionalizado”, como se usa en la presente, se refiere a alcoxi-silanos que comprenden grupos epoxi (también conocidos como grupos epóxido y oxirano) en un extremo terminal de un grupo alcoxi de tales silanos. Preferentemente, una molécula de alcoxi-silano comprende un grupo epoxi.

Junto al oxidan menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado, la mezcla usada para obtener el hidrolizado comprende un "trialcoxisilano adicional". El "trialcoxisilano adicional" no contiene ningún grupo epoxi u otros grupos funcionales.

De acuerdo con una modalidad preferida adicional de la presente invención, el al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado se selecciona del grupo que consiste en glicidiloxialquilalcoxisilanos, preferentemente 3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-trietoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metildimetoxisilano, 3-glicidiloxioxoctil-trimetoxisilano o 3-glicidiloxioxoctil-trietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)propiltrimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)propiltrietoxisilano y 5,6-epoxihexil-trimetoxisilano, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en 3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-trietoxisilano, 3-glicidiloxioctil-trimetoxisilano y 3-glicidiloxioctil-trietoxisilano.

Estos alcoxisilanos epoxifuncionalizados son particularmente ventajosos.

De acuerdo con una modalidad preferida adicional de la presente invención, el al menos un trialcoxisilano adicional tiene la fórmula general (I)

$$R_1Si(OR_2)_3 \qquad (I),$$

en donde R_1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6, preferentemente de 3 a 5, con mayor preferencia de 4 o 5, átomos de carbono o un grupo arilo y R_2 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

La longitud de los grupos alquilo influye en la flexibilidad de los polímeros sol-gel formados dentro del hidrolizado y, en consecuencia, también en la flexibilidad de un recubrimiento de una tinta que comprende dicho hidrolizado. Por lo tanto, es ventajoso que los grupos alquilo tengan una cierta longitud. Sin embargo, resultó que los grupos alquilo que exceden una cierta longitud son desventajosos porque muestran una capacidad de unión significativamente reducida cuando se usan como recubrimiento o tinta. En consecuencia, se prefiere que los grupos alquilo del al menos otro alcoxisilano tenga 6 o menos átomos de carbono.

La elasticidad de un recubrimiento o tinta que comprende la composición sol-gel de la presente invención puede aumentarse aún más, si R_1 es un grupo arilo, preferentemente un grupo fenilo. La razón de este efecto puede ser el espacio más equilibrado que requiere un grupo arilo dentro del hidrolizado. Por lo tanto, de acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención, el grupo arilo es un grupo fenilo.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el al menos un trialcoxisilano adicional es trietoxifenilsilano.

Sorprendentemente resultó que es particularmente ventajoso usar un trialcoxifenilsilano (PhSi) (por ejemplo, trietoxifenilsilano) en combinación con al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado, preferentemente con un glicidiloxipropil-trialcoxisilano (GSi), debido a las primeras precondensaciones en el proceso de hidrólisis para obtener resultados particularmente buenos con la formación de tintas a partir de este. Una relación de GSi:PhSi de 3,2:1 a 1:1, preferentemente 1,5:1, ha demostrado ser particularmente ventajosa.

En otra modalidad preferida de la presente invención, el al menos un alcóxido de aluminio es sec-butóxido de aluminio.

Sorprendentemente, se descubrió que la hidrólisis simultánea de al menos un alcóxido de silicio con al menos un alcóxido de aluminio, por ejemplo, sec-butóxido de aluminio, conduce a un sol-gel con mayor dureza, pero con

elasticidad y adhesión no disminuidas. Además, las condiciones de reticulación también mejoran, ya que el gradiente de temperatura/tiempo disminuye.

La relación molar entre el al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado y el al menos un trialcoxisilano adicional en la mezcla a) varía preferentemente de 3:1 a 1:2, preferentemente de 2:1 a 1:1, con mayor preferencia de 1,8:1 a 1,4:1, en particular 5:3.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, la relación molar del alcoxi-silano epoxifuncionalizado al menos uno y el trialcoxisilano al menos uno adicional al menos uno de alcóxido de aluminio en la mezcla a) varía de 2.3:1 a 10:1, preferentemente de 5:1 a 7:1, con mayor preferencia de 6:1 a 7:1.

Se conoce en la técnica que la producción de sol-geles mediante hidrólisis de alcoxisilanos, etc. implica agua, que a menudo se usa en cantidades significativamente superiores a la cantidad calculada estequiométricamente. La adición de tales cantidades de agua da como resultado - de acuerdo con el estado de la técnica - condiciones de hidrólisis mejoradas. Se encontró que el agua para la hidrólisis debe añadirse a la mezcla de alcoxis en una cantidad sustancialmente estequiométrica como se define en la presente descripción. Para garantizar una hidrólisis completa, sin embargo, es necesario el uso de catalizadores de hidrólisis (por ejemplo, ácidos). Los catalizadores de hidrólisis pueden ser ácido acético, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido fórmico y/o ácido clorhídrico.

Se descubrió sorprendentemente que el tamaño de partícula dentro del sol puede verse influenciado por el tipo y la cantidad de catalizador ácido. La constante de disociación ácida, pKa, es una medida de la fuerza de un ácido e influye en el efecto mencionado anteriormente. Los catalizadores ácidos de hidrólisis usados regularmente en procesos sol-gel conocidos en la técnica tienen un valor de pKa de 5 o menos (el ácido acético usado típicamente tiene un valor de pKa de 4,75). Se obtienen resultados particularmente buenos con catalizadores ácidos que tienen un valor de pKa de menos de -2 (es decir, menos 2).

Por lo tanto, en una modalidad particularmente preferida de la presente invención el catalizador ácido tiene un valor de pKa de menos de 5, preferentemente menos de 4,75, con mayor preferencia menos de 3, con mayor preferencia menos de 1, con mayor preferencia menos de -2.

Templin y otros. (Adv. Mater. 1997, 9, 814-817) investigaron epoxisilanos-tri-alcoxialuminio durante la hidrólisis a sol-geles. Los espectros de RMN muestran que la adición de ya 1 % mol de trialcoxialuminio a epoxisilanos durante la hidrólisis tiene un fuerte efecto catalítico sobre la división de los anillos de oxirano a un diol, o por eterificación con CH_3OH (resultante de la hidrólisis de los silanos) a un alcohol metoxi, o más condensación a oligo-(óxidos de etileno). Esto se debe principalmente a 2 efectos:

- el trialcoxialuminio se hidroliza preferentemente, es decir, con la adición continua de agua a la mezcla de silano/alcoxialuminio, el compuesto de aluminio se ataca primero (casi) exclusivamente. Por lo tanto, antes de que se formen los silanoles, los geles de hidróxido de aluminio ya están presentes, que después ejercen este efecto catalítico, principalmente debido a su basicidad, antes de que se unan covalentemente en la red sol-gel mediante reacciones de condensación.
- en todos los ejemplos del documento EP 0 610 831, sin excepción, el trabajo se lleva a cabo en el intervalo neutro, es decir, sin catálisis de hidrólisis ácida.

Estas consecuencias de la reacción pueden, de acuerdo con la invención, reducirse/minimizarse si la reacción de hidrólisis tiene lugar preferentemente en el intervalo ácido, de manera que, sorprendentemente, el ácido p-toluenosulfónico, con su bajo valor de pKa, es particularmente preferido.

a. El uso de PTSA aumenta la reactividad de la "tinta reactiva" al mantener centros particularmente reactivos (por ejemplo, oxiranos)
b. Además, el PTSA actúa más tarde como un catalizador de reticulación en el transcurso de la acumulación de la capa deseada cuando las capas se conectan entre sí (por ejemplo, recubrimiento superior con capa de tinta reactiva y/o recubrimiento superior).
c. Finalmente, en el transcurso de la formación de la capa, el PTSA se une térmicamente estable a oxiranos de las capas adyacentes y el sol-gel.
d. La presencia de PTSA en la tinta reactiva permite una reticulación suficiente de esta capa de impresión digital incluso a temperaturas de secado moderadas del orden de 100 °C, es decir, radiación IR y no temperaturas del horno de hasta 250 °C. Esto reduce significativamente la carga térmica en todo el sistema de recubrimiento durante el proceso de recubrimiento.

Por lo tanto, de acuerdo con una modalidad preferida adicional de la presente invención el catalizador ácido es un ácido orgánico, preferentemente un ácido arilsulfónico, con mayor preferencia ácido p-toluenosulfónico.

Dado que los aniones de los catalizadores ácidos usados permanecen en el sol-gel/tinta, los ácidos inorgánicos (por ejemplo, HCl, HBr), en particular con valores de pKa en el intervalo negativo, son menos adecuados para recubrir o imprimir sustratos metálicos. Estos aniones pueden ser problemáticos con respecto al efecto de protección contra la

corrosión deseado.

Se descubrió sorprendentemente que el uso de ácido p-toluenosulfónico (PTSA) con un valor de pKa de -2,8 representa un catalizador ácido preferido por diversas razones. Primero, P1TSA es un ácido fuerte que carece de cualquier anión interferente. En segundo lugar, el PTSA actúa como un catalizador de condensación, tanto en la condensación térmica de las partículas de gel como en la reticulación de resinas de poliéster con oligómeros de melamina (por ejemplo, hexa - metoximetil - melamina), que se usan frecuentemente para recubrir sustratos. En tercer lugar, PTSA que ya no es catalíticamente activa o necesaria en la composición sol-gel puede unirse covalentemente a las capas límite del sistema de recubrimiento por los grupos epoxi del alcoxi-silano (por ejemplo, grupos oxirano de glicidilsiloxano) y por lo tanto se inactiva.

$$R_a\text{-}SO_3H \text{ (PTSA)} + \text{oxirano-}R_b \dashrightarrow R_a\text{-}SO_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}R_b$$

La formación de nuevos grupos OH mediante la reacción de adición de los grupos epoxi (por ejemplo, oxiranos) al grupo de ácido sulfónico, como se muestra anteriormente, resulta particularmente ventajosa, porque mantiene la posibilidad de una integración adicional en la estructura macromolecular en el transcurso de reacciones de reticulación adicionales.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, la cantidad de catalizador ácido varía de 0.01 a 0.6 % en peso, preferentemente de 0,1 a 0,5 % en peso, del peso total de la composición.

De acuerdo con una modalidad preferida adicional de la presente invención, el hidrolizado tiene un pH de 2 a 6, preferentemente de 2 a 5.

Un valor de pH dentro de estos límites aumenta significativamente la vida útil de una composición sol-gel después de la reacción. Un pH aumentado conduce a un aumento de la velocidad de reacción y a la gelificación posterior y, por lo tanto, no es adecuado.

De acuerdo con la presente invención, dicha composición comprende de 35 a 55 % en peso, preferentemente de 40 a 50 % en peso, del al menos un alcohol, en donde el al menos un alcohol es un producto de hidrólisis del al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado, el al menos un trialcoxisilano adicional y el al menos un alcóxido de aluminio, con mayor preferencia seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, propan-1-ol, propan-2-ol e isómeros de butanol.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el hidrolizado comprende de 10 a 50 % en peso, preferentemente de 15 a 40 % en peso, con mayor preferencia de 20 a 30 % en peso, con mayor preferencia de 20 a 25 % en peso, etanol en relación con la cantidad total de alcohol.

Para la hidrólisis de los alcoxisilanos, en el transcurso de la formación del sol, la cantidad de agua estequiométrica no debe excederse demasiado. Cuando una tinta que comprende la composición sol-gel de la presente invención se seca sobre un sustrato (recubierto previamente), se producen reacciones de condensación y una liberación continua de agua. Se encontró que es particularmente ventajoso para el proceso si la composición sol-gel comprende una proporción de etanol. Esta proporción es preferentemente de 10-30 % en peso en base a sol, o 2-5 % en peso en base a tinta.

La razón de esto es que el etanol, a diferencia de los otros alcoholes (por ejemplo, etoxipropanol, metoxipropanol...) posiblemente usados en la formulación de la presente invención y que tienen una temperatura de ebullición más alta, forma un azeótropo con agua (96 % de etanol, 4 % de agua). Durante la evaporación del etanol, así ya se evapora una gran parte del agua antes de que se eliminen los alcoholes de mayor ebullición, que son ventajosos para mantener la viscosidad del procesamiento, de la composición sol-gel. Esto acelera la formación de película uniforme de una tinta que comprende la composición sol-gel de la presente invención. Es ventajoso que la porción de etanol requerida se proporcione por el hecho de que, durante la hidrólisis de los compuestos alcoxi, preferentemente derivados etoxi, por ejemplo, trietoxifenilsilano, se usen al menos en parte.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método para producir una resina que comprende la etapa de hacer reaccionar una mezcla que comprende

a) al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado,
b) al menos un trialcoxisilano adicional y
c) al menos un alcóxido de aluminio

con agua que comprende un catalizador ácido, en donde el agua se añade a dicha mezcla en una relación molar a cada grupo hidrolizable del al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado, al menos un trialcoxisilano adicional y al menos un alcóxido de aluminio como se definió anteriormente que varía de 0,95:1 a 1:0,95.

Para obtener la composición sol-gel de la presente invención, se tiene que producir una resina mediante la mezcla de

al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado, al menos un trialcoxisilano adicional y al menos un alcóxido de aluminio con agua que comprende un catalizador ácido.

La tinta sol-gel de la presente invención se aplica preferentemente mediante el uso de métodos de inyección de tinta. La tensión superficial de la tinta inventiva es preferentemente menor que 30 mN/m, preferentemente de 20 a 30 mN/m, con mayor preferencia de 25 a 30 mN/m. La viscosidad dinámica de la tinta inventiva es preferentemente de menos de 15 mPa.s, con mayor preferencia de menos de 12 mPa.s, con mayor preferencia de 5 a 12 mPa.s, con mayor preferencia de 6 a 10 mPa.s.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el pigmento es un pigmento orgánico que carece de grupos funcionales ionógenos, preferentemente carece de grupos sulfónicos y/o amina.

Resultó que pueden obtenerse tintas particularmente estables mediante el uso de pigmentos que carecen de sustituyentes reactivos. Por lo tanto, los pigmentos inorgánicos no son adecuados en la composición de tinta sol-gel de la presente invención, ya que se basan en gran medida en óxidos, cuyas superficies se caracterizan por la presencia de grupos hidroxilo que tienden a agregarse debido a su tendencia a unirse internamente. Tal coagulación puede conducir a un fuerte aumento de la viscosidad, hasta que el producto no sea utilizable (exceda la vida útil).

Esto también explica por qué no se prefiere el uso de pigmentos inorgánicos o pigmentos orgánicos con grupos reactivos, ya que estos pigmentos evitan interacciones no deseadas entre la resina sol-gel y las superficies de pigmento que de cualquier otra manera conducirían a un aumento rápido de la viscosidad y esto en una reducción de la vida útil.

De acuerdo con una modalidad preferida adicional de la presente invención, el pigmento orgánico se selecciona del grupo que consiste en ftalocianinas, quinacridonas, quinoftalonas, pigmentos de perileno, preferentemente imida perileno tetracarboxílica y negro de humo.

Los pigmentos adecuados usados en la presente descripción incluyen ftalocianinas (azul), quinacridonas (rojo), quinoftalonas (amarillo) y hollín neutro (negro). Para ciertas aplicaciones en arquitectura, el uso de pigmentos reflectantes infrarrojos (el negro de humo absorbe infrarrojos) ha demostrado ser particularmente ventajoso. Tales pigmentos son conocidos por el experto. En lugar de o además del negro de humo, las imidas de ácido perileno tetracarboxílico, como se describe, por ejemplo, en WO 2009/147143, puede usarse para preparar la tinta sol-gel de la presente invención.

De acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención, el pigmento tiene un tamaño de partícula promedio de menos de 1 pm, preferentemente menos de 800 nm, con mayor preferencia de 200 a 800 nm, con mayor preferencia de 400 a 600 nm.

Es ventajoso que el tamaño, preferentemente el tamaño promedio, de las partículas de pigmento dentro de la composición de tinta sea preferentemente menor que 1 µm. La relación del tamaño de partícula de pigmento al tamaño de partícula de sol promedio, que es preferentemente de 1 a 200 nm, con mayor preferencia de 3 a 100 nm, es preferentemente menor que 200 (por ejemplo, pigmento de 1 µm, partículas sol-gel de 10 nm, relación 100:1). Si se excede esta relación, las partículas de gel más pequeñas pueden ser atraídas más fuertemente por las partículas de pigmento más grandes y se produce una llamada formación de núcleo-cubierta, lo que podría conducir a la coagulación, es decir, un aumento fuerte en la viscosidad, hasta que el producto sea inutilizable (exceda la vida útil).

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, la tinta comprende de 10 a 30 % en peso, preferentemente de 15 a 25 % en peso, de dicha composición sol-gel y de 1 a 8 % en peso, preferentemente de 1,5 a 6 % en peso, de dicho pigmento.

La tinta sol-gel de la presente invención puede comprender diversas cantidades de pigmentos de manera que la cantidad puede variar en dependencia del pigmento y la combinación de pigmentos usados.

De acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención, la tinta comprende además hasta 8 % en peso, preferentemente hasta 6 % en peso, de al menos un aditivo, preferentemente un agente de dispersión, un antiespumante, un agente nivelador, un absorbente de UV, estabilizadores de luz y/o un estabilizador térmico.

La tinta sol-gel de la presente invención puede comprender componentes adicionales usados regularmente para tintas.

De acuerdo con una modalidad preferida adicional de la presente invención, la tinta comprende además de 60 a 90 % en peso, preferentemente de 65 a 85 % en peso, de al menos un solvente miscible en agua, preferentemente un alcohol y/o éteres de alcohol, con mayor preferencia alcoholes C1 a C4 y/o etoxi propanol y/o metoxi propanol.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, la tinta sol-gel se usa en un proceso de impresión digital como un mediador de enlaces covalentes entre una capa de impresión formada por la tinta sol-gel y óxidos metálicos y/o hidróxidos metálicos sobre el sustrato metálico y/o grupos hidroxilo comprendidos en una capa de

recubrimiento base que cubre al menos parcialmente el sustrato metálico y/o grupos hidroxilo comprendidos en una composición de recubrimiento superior que cubre al menos parcialmente la tinta sol-gel.

Por lo tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere a un método para recubrir o imprimir sobre un sustrato metálico, preferentemente un proceso de recubrimiento o impresión de bobina, que comprende las etapas de

a) aplicar una tinta sol-gel de acuerdo con la presente invención sobre un sustrato metálico o sobre una capa de recubrimiento base que cubre al menos parcialmente un sustrato metálico, y
b) aplicar una composición de recubrimiento superior que comprende al menos una resina de poliéster saturada.

Para recubrir o imprimir un sustrato metálico, preferentemente un sustrato metálico deformable o flexible, es ventajoso aplicar la tinta sol-gel de la presente invención en combinación con capas de recubrimiento adicionales para obtener una impresión o recubrimiento estable.

En una primera etapa, la tinta sol-gel de la presente invención se aplica sobre un recubrimiento base o directamente sobre un sustrato metálico o superficie metálica. Los grupos epoxi residuales, que están sorprendentemente presentes en la tinta sol-gel, reaccionan al menos con los grupos hidroxilo (de al menos una resina de poliéster) presentes en el recubrimiento base o en la superficie del sustrato metálico. Debido a esta reacción de reticulación, la tinta sol-gel se unirá firmemente al recubrimiento base o superficie metálica.

En una segunda etapa, se aplica una composición de recubrimiento superior sobre la capa o impresión de tinta sol-gel. Nuevamente, los grupos epoxi presentes en la tinta sol-gel reaccionan al menos con los grupos hidroxilo (de al menos una resina de poliéster) presentes en el recubrimiento superior. Por lo tanto, el recubrimiento superior protege la impresión o capa sol-gel de influencias ambientales y mecánicas.

Como se mencionó anteriormente, la tinta sol-gel también puede aplicarse sobre un recubrimiento base que cubre al menos parcialmente o incluso completamente un sustrato metálico. Para obtener un recubrimiento base de este tipo, puede aplicarse una composición de recubrimiento base (imprimación) sobre un sustrato metálico. Este recubrimiento base forma la base sobre la que se aplica la tinta sol-gel de la presente solicitud. El recubrimiento base comprende al menos una resina de poliéster y es capaz de unirse al sustrato metálico mediante enlaces químicos (iónicos y/o covalentes).

Las etapas de recubrimiento único (capas) pueden interrumpirse mediante etapas de secado y curado térmico, pero se llevan a cabo preferentemente inmediatamente una tras otra en un solo sistema transportador. Esto permite controlar el grosor de la capa más fácilmente que con los métodos de recubrimiento no continuos. Además, apenas hay pérdida de pintura a través del rociado excesivo, como es el caso de la pintura húmeda por rociado clásico.

La impresión a color (aplicación de la tinta sol-gel de la presente invención) se lleva a cabo de acuerdo con los requisitos actuales de flexibilidad de producción, libertad de diseño y eficiencia económica de la "impresión digital industrial", que reemplaza cada vez más a los procesos convencionales tales como impresión por transferencia, flexografía, serigrafía, etc.

La tinta sol-gel se aplica preferentemente mediante el uso de un sistema de inyección de tinta, donde las gotas de tinta se aplican mediante el uso de sistemas de dosificación controlados digitalmente precisos (por ejemplo, bombas piezoeléctricas).

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, la composición de recubrimiento base comprende al menos un pigmento anticorrosivo, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en fosfato de zinc, oxiaminofosfato de magnesio, borato de zinc y ortofosfato de aluminio, y/o al menos un pigmento blanco, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en dióxido de titanio, óxido de zinc, sulfuro de zinc y litopón.

La composición de recubrimiento base puede comprender al menos un pigmento anticorrosivo. Esto es particularmente ventajoso para proteger el sustrato metálico de la corrosión.

Para permitir la impresión sobre el recubrimiento base con la tinta sol-gel de la presente invención, la composición de recubrimiento base también puede comprender pigmentos, en particular pigmentos blancos. La presencia de pigmentos blancos facilita la impresión del recubrimiento base con tinta de sol-gel coloreada.

De acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención, la resina de poliéster de la composición de recubrimiento base y/o la composición de recubrimiento superior comprende grupos COOH- y/u OH libres, en donde dichos grupos COOH libres median en la unión de la composición de recubrimiento base al sustrato metálico y a grupos reactivos de la tinta sol-gel.

Como se mencionó anteriormente, los grupos reactivos libres dentro del recubrimiento base y dentro del recubrimiento superior permiten una mejor unión de la tinta sol-gel sobre el sustrato metálico o entre las capas.

De acuerdo con una modalidad preferida adicional de la presente invención, la resina de poliéster de la composición de recubrimiento base y/o recubrimiento superior tiene un número de ácido total que varía de 2 a 15, preferentemente de 3 a 10, con mayor preferencia de 3 a 5.

Se ha encontrado que el número de acidez es una buena medida de la capacidad de unión y la resistencia del recubrimiento base al sustrato metálico. La razón de esto es la reacción iónica muy rápida y asegurada entre la superficie de metal (Fe, Zn, Al...) y sus productos de oxidación inevitables, generalmente hidróxidos, y los componentes ácidos en la resina. En el caso de capas delgadas, se puede asumir que la mayoría de los grupos -COOH disponibles se usan para la unión covalente al metal inmediatamente después de la aplicación (reacción de iones). En el caso del secado forzado térmicamente, este proceso se completa y al mismo tiempo se inicia la reticulación de los grupos hidroxilo con los enfoques correspondientes

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, la resina de poliéster de la composición de recubrimiento base y/o superior tiene un número de hidroxilo total que varía de 20 a 150, preferentemente de 25 a 100, con mayor preferencia de 30 a 60.

Los grupos hidroxilo presentes en la resina de poliéster, preferentemente en resinas de poliéster secadas por calor, son ventajosos para la reticulación con componentes de melamina, por ejemplo.

De acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención, la resina de poliéster de la composición de recubrimiento base es un condensado de un ácido seleccionado del grupo que consiste en un ácido ftálico, preferentemente ácido hexahidroftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, un ácido naftaleno dicarboxílico, preferentemente ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, y/o sus anhídridos y combinaciones de estos con uno o más alcoholes o polialcoholes multifuncionales, preferentemente seleccionados del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butilenglicol, pentanodiol, neopentilglicol, hexanodiol, trimetilolpropano, pentaeritritol y sus combinaciones.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un sustrato metálico recubierto que puede obtenerse mediante un método de acuerdo con la presente invención.

El método de la presente invención puede usarse para imprimir o recubrir cualquier sustrato metálico con la tinta sol-gel de la presente invención. El sustrato metálico puede consistir completamente de un metal que incluye acero, aluminio o aleaciones de estos metales o puede ser un recubrimiento superficial metálico de cualquier otro material. El sustrato metálico puede ser una lámina metálica que comprende acero, acero galvanizado, latón y/o aluminio o hojalata. El sustrato metálico puede tener cualquier forma, de manera que se prefiere particularmente que el sustrato metálico sea una lámina preferentemente en forma de bobina.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de la resina sol-gel

Los componentes usados para preparar resinas sol-gel se muestran en las Tablas 1 y 2.

Los silanos y el alcóxido de aluminio se mezclaron completamente. El ácido p-toluenosulfónico (PTSA) se disolvió en la cantidad de agua indicada.

La mezcla de alcóxido se agitó durante 10 min antes de la adición de la mezcla de ácido-agua. A una temperatura inicial de 20 °C a 25 °C, la solución de PTS se añadió a la mezcla de silano bajo agitación de manera que la temperatura de la mezcla de reacción no excedió los 50 °C (si fue necesario, se enfrió la mezcla de reacción).

Tras la adición de la mezcla de ácido-agua, la solución pasó de transparente a lechosa, pasando por una fase de inmiscibilidad que aumentó drásticamente la viscosidad. Después de unos segundos, la viscosidad disminuyó mientras que la solución permaneció lechosa. Se observó un aumento de la temperatura debido a la hidrólisis exotérmica. La temperatura alcanzó un máximo de 50 °C y después disminuyó a temperatura ambiente después de alrededor de 30 minutos y la solución volvió a quedar transparente después de alrededor de 1 hora.

La mezcla se agitó durante otra hora.

La mezcla sol-gel final se almacenó a temperaturas entre 5 °C y 25 °C durante un máximo de 3 meses.

Tabla 1: Composiciones sol-gel

	composición				
Núm.	1	2	3	4	5
ingredientes	moles	moles	moles	moles	moles
3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano	3	5	-	4	-

3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano	-	-	-	-	3
2-(3,4-epoxiciclohexil)-propiltrimetoxisilano	-	-	5	1	-
3-glicidiloxioctil-trietoxisilano	2	-	-	-	1
fenil-trietoxisilano	-	1,5	2	3	3
butil-trimetoxisilano	-	1,5	1	-	-
Al-tributóxido	1,2	1,3	1,3	1,2	1,25
agua desionizada	18	28,5	28	27,5	21,5
ácido p-toluenosulfónico	0, 05	0, 05	0, 05	0,02	0,06
características					
estabilidad de almacenamiento [días]	<15	45	30	20	45
adhesión al sistema de recubrimiento (ISO 2409:2013; prueba de corte transversal)	5	3	3	1	4

Tabla 2: Composiciones sol-gel

	composición				
	6	7	8	9	10
ingredientes	moles	moles	moles	moles	moles
3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano	4	5	5	5	3
3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano	1	-	-	-	1
2-(3,4-epoxiciclohexil)-propiltrimetoxisilano	-	3	-	-	1
3-glicidiloxioctil-trietoxisilano	-	-	-	-	-
fenil-trietoxisilano	2	4	3	3	2
butil-trimetoxisilano	1	-	-	-	1
Al-tributóxido	1,5	2	1,1	1,3	1,2
agua desionizada	27,5	40	27,5	27, 9	27
ácido p-toluenosulfónico	0,03	0, 03	0, 05	0,04	-
características					
estabilidad de almacenamiento [días]	60	90	70	90	<15
adhesión al sistema de recubrimiento (ISO 2409:2013; prueba de corte transversal)	3	1	2	0	4

Ejemplo 2: Preparación de las tintas sol-gel

Preparación de la pasta de pigmento

Bajo un agitador de palas Cowles (o equivalente) los componentes se añadieron en el orden de formulación (ver la Tabla 3).

Después de añadir los componentes, se aumentó la velocidad de dispersión (valor en dependencia de la máquina y la cantidad) y la dispersión se agitó durante al menos 30 minutos.

La pasta se transfirió a un molino de cesta de alta velocidad para la molienda de pigmentos. La finura de los pigmentos fue inferior a 1 µm.

Tabla 3: Pasta de pigmento

ingrediente	% (p/p)	
etoxipropanol	70 - 80	solvente
Bykjet 9132[1)]	5 - 10	agente de dispersión
pigmento	10 - 18	pigmento
Joncryl 611[2)]	2 - 6	resina acrílica de bajo peso molecular
[1)]BYK additives; www.byk.com [2)]BASF Dispersions and Resins; www.basf.com		

Preparación de las tintas sol-gel

Bajo un agitador de palas Cowles (o equivalente) los componentes se añadieron en el orden de formulación (ver la Tabla 4).

Después de añadir los componentes, se aumentó la velocidad de dispersión (valor en dependencia de la máquina y la cantidad) y la dispersión se agitó durante al menos 30 minutos.

Después de 12 horas, las muestras se probaron para determinar la viscosidad y la tensión superficial. La viscosidad varió de 6 a 10 mPa.s; la tensión superficial varió de 25 a 30 mN m.

Las formulaciones fueron robustas y fáciles de reproducir.

Tabla 4: Tinta sol-gel

ingrediente	% (p/p)	
pasta de pigmento	15 - 25	-
etoxipropanol	45 - 70	solvente
Byk 399[1)]	0,2 - 0,5	agente antiespumante / nivelador
resina sol-gel	15 - 25	-
[1)]BYK additives; www.byk.com		

Ejemplo 3: Impresión de una placa de acero

Se recubrió una placa de acero con una composición de recubrimiento base (ver la Tabla 5) para obtener un recubrimiento base de 5 a 10 µm. Después de la aplicación de la composición de recubrimiento base sobre la placa de acero, el recubrimiento se curó a una temperatura de 230 °C ± 10 °C.

Tabla 5: Composición de recubrimiento base

ingrediente	% (p/p)	
Dynapol LH 727-02 [3)]	51,0	Resina de poliéster saturada al 50 % en solventes
		Número de OH: 100; número de ácido: 10
butilglicol	8,5	solvente
éster dibásico	8, 7	solvente
dióxido de titanio rutilo	13,5-15,0	pigmento
Novinox XCA 02 [4)]	5-8	pigmento inhibidor de la corrosión
ASP 600 caolín [2)]	0-3	diluyente
Aerosil 200 [7)]	0,7	aditivo de control de reología
Cymel 303 LF [5)]	6, 0	resina de melamina, reticulante
Aditivo EP 135 [6)]	3, 0	éster de epoxi-fosfato
Cycat 4040 [5)]	0,2	catalizador
aditivos	0,4	agente nivelador
total	100,0	

La tinta sol-gel del ejemplo 2 se aplicó sobre el recubrimiento base de la placa de acero. Después de un corto período de secado, se aplicó una composición de recubrimiento superior (ver la Tabla 6) a un grosor de 20 a 24 µm y se curó a una temperatura de 230 °C ± 10 °C.

Tabla 6: Composición de recubrimiento superior

ingrediente	% (p/p)	
Domopol 5157 [6)]	45, 0	Resina de poliéster saturada al 65 % en solventes
		Número de OH: 45; número de ácido: 3
Domopol 5131 [6)]	22,0	Resina de poliéster saturada al 65 % en solventes
		Número de OH: 40; número de ácido: 8
Nafta 150 / Éster dibásico 1/1	7,0	solvente
butilglicol	13,50	solvente
metoxipropanol	1,0	solvente
Epikote 828 [8)]	0,5	resina Bis-A-epoxi líquida
Cymel 303 LF [5)]	7,0	resina de melamina, reticulante
Cycat 4040 [5)]	0, 6	catalizador
Tinuvin 123 [2)]	0, 8	estabilizador de luz
Acematt 810 [7)]	2, 6	agente de opacidad
total	100,0	
[2)] BASF Dispersions and Resins; www.basf.com [3)] EVONIK https://www.dynapol.com/product/dynapol/en [4)] SNCZ https://www.sncz.com/ [5)] allnex www.allnex.com [6)] Helios TBLUS d.o.o. www.resinshelios.com [7)] EVONIK https://www.silica-specialist.com/product/silica/en/ [8)] HEXION www.hexion.com		

REIVINDICACIONES

1. Una tinta sol-gel reactiva para imprimir un sustrato metálico, preferentemente para un proceso de recubrimiento de bobina, que comprende de 10 a 30 % en peso de una composición de resina sol-gel y al menos un pigmento, preferentemente al menos un pigmento amarillo, al menos un pigmento púrpura, al menos un pigmento cian o al menos un pigmento negro, en donde la composición de resina sol-gel comprende

   a) 35 a 65 % en peso de un hidrolizado que puede obtenerse mediante la reacción de una mezcla que comprende al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado, al menos un trialcoxisilano adicional y al menos un alcóxido de aluminio con agua que comprende al menos un catalizador ácido, en donde se añade agua a dicha mezcla en una relación molar a cada grupo hidrolizable del al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado, el al menos un trialcoxisilano adicional y el al menos un alcóxido de aluminio en el intervalo de 0,95:1 a 1:0,95,
   b) 35 a 55 % en peso de al menos un alcohol, en donde el al menos un alcohol es un producto de hidrólisis del al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado, el al menos un trialcoxisilano adicional y el al menos un alcóxido de aluminio y
   c) 0,1 a 10 % en peso de agua.

2. Tinta sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado se selecciona del grupo que consiste en glicidiloxialquilalcoxisilanos, preferentemente 3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-trietoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metildimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metildietoxisilano, 3-glicidiloxioctiltrimetoxisilano o 3-glicidiloxioctil-trietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)propiltrimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)propiltrietoxisilano y 5,6-epoxihexil-trimetoxisilano, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en 3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-trietoxisilano, 3-glicidiloxioctil-trimetoxisilano y 3-glicidiloxioctil-trietoxisilano.

3. Tinta sol-gel de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el al menos un trialcoxisilano adicional tiene la fórmula general (I)

$$R_1Si(OR_2)_3 \qquad (I),$$

en donde R_1 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo y R_2 es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

4. Tinta sol-gel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el al menos un trialcoxisilano adicional es trietoxifenilsilano.

5. Tinta sol-gel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el al menos un alcóxido de aluminio es sec-butóxido de aluminio.

6. Tinta sol-gel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la relación molar entre el al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado y el al menos un trialcoxisilano adicional en la mezcla a) varía de 3:1 a 1:2, preferentemente de 2:1 a 1:1, con mayor preferencia de 1,8:1 a 1,4:1, en particular 5:3.

7. Tinta sol-gel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la relación molar del al menos un alcoxi-silano epoxifuncionalizado y el al menos un trialcoxisilano adicional al (menos un alcóxido de aluminio en la mezcla a) varía de 2.3:1 a 10:1, preferentemente de 5:1 a 7:1, con mayor preferencia de 6:1 a 7:1.

8. Tinta sol-gel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el catalizador ácido tiene un valor de pKa de menos de 5, preferentemente menos de 4,75, con mayor preferencia menos de -2.

9. Tinta sol-gel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el catalizador ácido es un ácido orgánico, preferentemente un ácido arilsulfónico, con mayor preferencia ácido p-toluenosulfónico.

10. Tinta sol-gel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el al menos un pigmento es un pigmento orgánico que carece de grupos funcionales ionógenos, preferentemente que carecen de grupos sulfónicos y/o amina, dicho al menos un pigmento orgánico se selecciona preferentemente del grupo que consiste en ftalocianinas, quinacridonas, quinoftalonas, pigmentos de perileno, preferentemente imida perileno tetracarboxílica, y negro de humo.

11. Tinta sol-gel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el pigmento tiene un tamaño de partícula promedio de menos de 1 pm, preferentemente menos de 800 nm, con mayor preferencia de 200 a 800 nm, con mayor preferencia de 400 a 600 nm.

12. Método para recubrir un sustrato metálico, preferentemente un proceso de recubrimiento de bobina, que comprende las etapas de

a) aplicar una tinta sol-gel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 sobre un sustrato metálico o sobre una capa de recubrimiento base que cubre al menos parcialmente un sustrato metálico, preferentemente mediante el uso de medios de inyección de tinta, y
b) aplicar una composición de recubrimiento superior que comprende al menos una resina de poliéster saturada.

13. Método de acuerdo con la reivindicación 12, en donde la capa de recubrimiento base se forma mediante una composición de recubrimiento base que comprende al menos una resina de poliéster saturada.

14. Método de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, en donde la resina de poliéster de la composición de recubrimiento base y/o la composición de recubrimiento superior comprende grupos COOH y/u OH libres, en donde dichos grupos COOH libres median la unión de la composición de recubrimiento base al sustrato metálico y a grupos reactivos de la tinta sol-gel.

15. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en donde la resina de poliéster de la composición de recubrimiento base y/o recubrimiento superior tiene un número de ácido total que varía de 2 a 15, preferentemente de 3 a 10, con mayor preferencia de 3 a 5, y opcionalmente un número de hidroxilo total que varía de 20 a 150, preferentemente de 25 a 100, con mayor preferencia de 30 a 60.

16. Sustrato metálico recubierto que puede obtenerse mediante un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15.