

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 666**

51 Int. Cl.:

C09D 5/08 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
B05D 7/16 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2012** **PCT/US2012/038109**
87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2012** **WO12162056**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2012** **E 12724028 (1)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018** **EP 2714818**

54 Título: **Sistema de revestimiento que comprende una resina con alto contenido de ácidos**

30 Prioridad:

24.05.2011 US 201161489307 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
10.04.2019

73 Titular/es:

SWIMC LLC (100.0%)
101 West Prospect Avenue
Cleveland, Ohio 44115, US

72 Inventor/es:

WAYTON, BRIAN J.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 708 666 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

Sistema de revestimiento que comprende una resina con alto contenido de ácidos

El uso de los llamados pretratamientos con película de "sol-gel" de sustratos metálicos para facilitar la adhesión de imprimaciones y capas base aplicadas posteriormente se ha vuelto más común, particularmente en la industria aeroespacial. El término "sol-gel", que es una contracción de solución-gelificación, se refiere a una serie de reacciones que ocurren en estos revestimientos de pretratamiento por las cuales una especie organometálica soluble en la formulación, normalmente un alcóxido metálico o sal metálica, se hidroliza para formar un hidróxido metálico y además se condensa para formar enlaces metal-oxígeno-metal, por ejemplo Si-O-Si, Si-O-Zr y Si-O-Al.

La descripción y el uso de películas de sol-gel se han analizado ampliamente en otra parte, pero en general se reconoce que las películas de sol-gel promueven la adhesión al tener una parte metálica que es capaz de unirse covalentemente con el sustrato metálico y una parte orgánica que es capaz de unirse covalentemente con la o las resinas de un revestimiento aplicado posteriormente, tal como un revestimiento de imprimación.

La resistencia y durabilidad de la película de sol-gel depende de las interacciones químicas y micro-mecánicas en la superficie del metal, que implican, por ejemplo, la tendencia de la película de sol-gel a rehidratarse y la porosidad y la microestructura del metal. Cuando se implementan correctamente, los revestimientos de sol-gel proporcionan estabilidad superficial para la adhesión de pinturas. Como se señaló anteriormente, el proceso sol-gel se basa en una combinación de reacciones de hidrólisis y condensación. Las velocidades relativas de hidrólisis y condensación, y la estructura y características de la película de sol-gel resultante están controladas por una serie de factores, que pueden incluir factores tales como el pH del entorno en y alrededor de la capa de sol-gel y la concentración de reactivos y catalizadores en ese entorno, incluyendo la presencia y los niveles de ácidos o bases. Es particularmente preocupante que, si la capa sol-gel se desestabiliza, la adhesión de las posteriores capas de revestimiento al sustrato puede perderse.

Una estrategia para impulsar la reacción de condensación en la película de sol-gel es hornear el sustrato pre-tratado con sol-gel. Este es un proceso complejo y costoso y, aunque impulsa eficazmente la condensación de la película de sol-gel, el proceso no necesariamente evita la hidrólisis posterior en la película de sol-gel, que puede desestabilizar la película.

Una composición de sol-gel que es particularmente útil y común para revestir superficies de aluminio y titanio se basa en una combinación de componentes organometálicos y de organosilano. El compuesto organometálico preferido para uso en un sol-gel para revestir superficies de aluminio y titanio es un compuesto alcoximetálico y, más preferiblemente, un compuesto de alcoxircirconio. Debido a su fácil disponibilidad comercial, el n-propóxido de circonio (Zr) (IV) es particularmente preferido como compuesto organometálico. Además de unirse covalentemente a la superficie metálica, el compuesto de organocirconio también sirve para minimizar la difusión de oxígeno a la superficie y para estabilizar la interfaz metal-resina. Los silanos con función epoxi son los organosilanos preferidos debido a su estabilidad en solución y su capacidad para reticularse con los adhesivos comunes de epoxi o uretano aeroespaciales. El silano es ácido-base neutro, por lo que su presencia en la mezcla de sol-gel no aumenta las velocidades de hidrólisis y condensación relativas de los compuestos alcoximetálicos. Los sol-geles que incluyen los organosilanos son relativamente fáciles de preparar y aplicar con resultados reproducibles, como se enseña extensamente en otras partes.

Una formulación de sol-gel usada ampliamente es Boegel-EPII™, desarrollada por The Boeing Company, Seattle, Washington. La composición Boegel-EPII™ es una combinación de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GTMS) y n-propóxido de Zr (IV) que se hace reaccionar en presencia de un estabilizante de ácido acético. El GTMS tiene un grupo epoxi activo que puede reaccionar con resinas epoxi y uretano comunes. GTMS no forma fuertes interacciones ácido-base de Lewis con el sustrato de óxido metálico hidratado. El circonio en la mezcla tiene a reaccionar más rápidamente con la superficie de óxido del metal, permitiendo la estratificación deseada de la película de sol-gel con los grupos epoxi de los agentes de acoplamiento de silano orientados hacia la capa de resina.

En sistemas de revestimiento convencionales aplicados a sustratos pretratados con una capa de película de sol-gel, el revestimiento aplicado directamente sobre el sol-gel es normalmente neutro o básico (pH>7), ejemplificado por los revestimientos de resina epoxi endurecidos con amina comúnmente empleados en la industria aeroespacial como composiciones de imprimación y de capa base. Cuando se emplea como capa de imprimación, este revestimiento neutro o básico inicial, que también puede contener inhibidores de la corrosión, tiene las funciones principales de inhibir la corrosión del sustrato y la desestabilización de la película de sol-gel, que puede resultar de la abrasión o exposición a agentes ambientales, tales como sales, agua, soluciones descongelantes y similares, y para proporcionar una superficie sobre la cual se pueden aplicar el o los revestimientos decorativos.

El revestimiento decorativo, que normalmente contiene los pigmentos coloreados, imparte color al sustrato. Se pueden aplicar una o más capas de un revestimiento decorativo. Una vez que se hayan aplicado el o los revestimientos decorativos, se pueden aplicar una o más capas de un revestimiento transparente para proteger el revestimiento decorativo.

La aplicación de un sistema de revestimiento como se acaba de describir es un proceso que requiere tiempo, incluso

en ausencia de un proceso de horneado de sol-gel, ya que cada elemento (imprimación, capa base, capa de acabado) debe aplicarse en una o más capas y debe dejarse endurecer apropiadamente. El fallo en cualquiera de los elementos puede ser perjudicial para el rendimiento de todo el sistema, ocasionando daños estéticos o físicos al sustrato, que requieren reparación. Además, cualquier incompatibilidad entre las capas puede dar como resultado un fallo del sistema. El documento WO 96/10595 A1 describe composiciones de poliuretano reactivas de dos partes y los revestimientos endurecidos preparados a partir de ellas. El documento US 2009/092801 A1 se refiere a una composición de tinta no acuosa para impresión por chorro de tinta, que comprende (A) un dispersante de resina de uretano con un grupo funcional ácido, (B) un pigmento y (C) un disolvente orgánico y opcionalmente (D) a compuesto termorreactivo, caracterizado por que el dispersante de resina de uretano (A) es un dispersante de resina de uretano ramificada preparado polimerizando un compuesto que contiene isocianato terminal.

Sería beneficioso reducir el número de elementos en un sistema de revestimiento a un mínimo necesario para proteger adecuadamente el sustrato de la exposición ambiental y proporcionar un aspecto duradero y decorativamente agradable. Al reducir el número de elementos en el sistema, la propensión a un fallo del sistema puede reducirse. Hay menos elementos que pueden contribuir al fallo del sistema y menos interacciones potencialmente dispares entre capas de revestimiento. Además, limitar el número de elementos en un sistema de revestimiento puede reducir la aplicación y el tiempo de restauración, el peso y el coste de aplicación y reparación. Además, sería beneficioso proporcionar un sistema de revestimiento que no requiera horneado, particularmente de la película de sol-gel.

Según la presente invención, se ha descubierto que aplicar un revestimiento de alto índice de acidez residual directamente sobre una capa de sol-gel ayuda a estabilizar la capa de sol-gel, lo que permite aplicar un revestimiento decorativo sin necesidad de una capa de imprimación intermedia. Los revestimientos de alto índice de acidez residual enseñados en la presente memoria muestran una excelente adhesión a la capa de sol-gel y proporcionan soporte a la totalidad de la capa de sol-gel, facilitando de este modo la adhesión del sistema de revestimiento global al sustrato.

Para los fines de esta invención, la expresión "revestimiento de alto índice de acidez residual" significa una composición de revestimiento formadora de película que, cuando se endurece, tiene suficientes grupos ácidos libres residuales para proporcionar a la película el equivalente de un índice de acidez de más de mgKOH/g y, en otra realización, mayor de aproximadamente 75 mgKOH/g y, en otra realización, mayor de aproximadamente 85 mgKOH/g y, en otra realización, mayor de aproximadamente 100 mgKOH/g y, en otra realización, mayor de aproximadamente 125 mgKOH/g y, en una realización adicional más, mayor de aproximadamente 150 mgKOH/g y, en realizaciones adicionales más, mayor de aproximadamente 200 mgKOH/g o, como alternativa, 250 mgKOH/g o, como alternativa, 300 mgKOH/g. "Grupos ácidos libres residuales" se refiere a grupos ácido en el revestimiento endurecido que no se consumieron en la reticulación con otros compuestos en el revestimiento o con compuestos en capas de revestimiento adyacentes. Se da preferencia de grupos ácido carboxílico, aunque, en algunas realizaciones, se pueden emplear cantidades mínimas de otros ácidos.

Como se señaló anteriormente, la presente invención es notable por proporcionar un sistema de revestimiento aplicado a un sustrato pretratado con sol-gel, en el que es posible eliminar una capa de imprimación separada entre la capa de pretratamiento de sol-gel y el revestimiento decorativo. Esto puede disminuir la cantidad de elementos en el sistema al tiempo que se mantienen y, en algunas realizaciones, se mejora el rendimiento, la durabilidad y la funcionalidad decorativa del revestimiento. Además, no es necesario, en la puesta en práctica de la presente invención, hornear el pretratamiento de sol-gel. Se ha formulado la teoría de que el alto nivel de grupos ácidos libres residuales en el revestimiento de alto índice de acidez residual ayuda a moderar el pH en la superficie superior de la capa de sol-gel en un intervalo ácido (pH <7) que es una condición favorable para la reacción de hidrólisis inicial que debe tener lugar durante el desarrollo de la película de sol-gel. Además, se ha formulado la teoría de que, manteniendo un entorno ácido en el revestimiento de alto índice de acidez residual junto a la película de sol-gel, se mejora y se mantiene la integridad de la película de sol-gel condensada.

Según una realización, un revestimiento de alto índice de acidez residual puede comprender una composición con base de disolvente que comprende una o más resinas de alto índice de acidez residual (descritas a continuación). El revestimiento de alto índice de acidez residual puede incluir opcionalmente uno o más compuestos con función ácido, no volátiles, y/o uno o más compuestos con función epoxi, como se describe con más detalle más adelante. En algunas realizaciones, el revestimiento de alto índice de acidez residual puede ser un sistema de dos partes, denominado sistema 2K, que comprende un poliol y un agente reticulante adecuado.

El revestimiento de alto índice de acidez residual comprende una o más resinas de alto índice de acidez residual; concretamente, resinas que se endurecen teniendo grupos ácidos libres residuales para proporcionar a la resina el equivalente de un índice de acidez mayor de 65 mgKOH/g y, en otra realización, mayor de aproximadamente 75 mgKOH/g y, en otra realización, mayor de aproximadamente 85 mgKOH/g y, en otra realización, mayor de aproximadamente 100 mgKOH/g y, en otra realización, mayor de aproximadamente 125 mgKOH/g y, en una realización adicional más, mayor de aproximadamente 150 mgKOH/g y, en realizaciones adicionales más, mayor de aproximadamente 200 mgKOH/g o 250 mgKOH/g o 300 mgKOH/g.

El cálculo del índice de acidez equivalente de un revestimiento de alto índice de acidez residual o una resina de alto índice de acidez residual puede conseguirse calculando los ácidos libres esperados mínimos generados por los

materiales de partida en la composición de revestimiento de alto índice de acidez residual en vista de los procesos de reacción que ocurren dentro del revestimiento y entre capas de revestimiento.

La presencia de grupos ácidos libres en la resina endurecida eleva el índice de acidez de la película de resina y puede proporcionar adicionalmente sitios para la unión covalente con partes orgánicas de la capa de sol-gel, tales como grupos epoxi, y la formación de puentes de hidrógeno con grupos SiOH residuales. No obstante, las películas endurecidas derivadas de las composiciones de revestimiento de alto índice de acidez residual enseñadas en la presente memoria, tienen suficientes grupos ácidos libres para proporcionar el índice de acidez equivalente seleccionado, después de tener en cuenta cualquiera de dichas uniones entre capas a través de grupos ácidos en el revestimiento de alto índice de acidez residual.

Según la invención, la resina de alto índice de acidez residual deriva como el producto de reacción de uno o más polioles con un polianhídrido. La reacción del hidroxilo abre el anillo de anhídrido y genera un enlace éster y un grupo ácido carboxílico libre, que posteriormente puede reaccionar con un grupo epoxi u otro ligando orgánico de la composición de sol-gel o permanecer sin reaccionar como un grupo ácido libre. Se señala que los grupos ácidos libres se pueden crear por reacción de grupos epoxi en la capa de sol-gel con anillos de anhídrido libres en una resina con función anhídrido o un compuesto con función anhídrido en la composición de revestimiento de alto índice de acidez residual.

Los polioles adecuados son oligómeros o polímeros que tienen dos o más grupos hidroxilo reactivos por molécula, y pueden incluir, aunque sin limitación, polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de poliéster y poliéter, polioles acrílicos, glicoles y mezclas de los anteriores.

A modo de ejemplo, los polioles de poliéster pueden comprender aquellos formados a partir de la esterificación de al menos un ácido o anhídrido di-policarboxílico o superior tales como ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico, así como aceite de ricino formado a partir de glicerina y ácido graso de ricino, y glicoles, trioles o polioles superiores tales como etilenglicol, neopentilglicol y trimetilolpropano; los polioles de poliéter pueden comprender polipropilenglicoles, polietilenglicoles, politetrametilenglicoles; y los glicoles pueden comprender propilenglicol, neopentilglicol, hexanodiol y butanodiol.

Los polioles de poliéster adecuados incluyen aquellos formados a partir de diácidos, o sus contrapartidas de monoéster, diéster o anhídrido, y dioles. Los diácidos pueden ser ácidos alifáticos de C₄-C₁₂ saturados, incluyendo materiales ramificados, no ramificados o cíclicos, y/o ácidos aromáticos de C₈-C₁₅. Los ejemplos de ácidos alifáticos adecuados incluyen, por ejemplo, ácidos succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, 1,12-dodecanodioico, 1,4-ciclohexanodicarboxílico y 2-metilpentanodioico. Los ejemplos de ácidos aromáticos adecuados incluyen, por ejemplo, ácidos tereftálico, isoftálico, ftálico, 4,4'-benzofenonadicarboxílico y 4,4'-difenilaminadicarboxílico. Los dioles pueden ser dioles alifáticos cíclicos, ramificados o no ramificados de C₂-C₁₂. Los ejemplos de dioles adecuados incluyen, por ejemplo, etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, hexanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol y 1,12-dodecanodiol.

Los polioles de poliéter adecuados incluyen polioles de polioxialquileño de C₂-C₆, incluyendo grupos alquileño ramificados y no ramificados. Los ejemplos de dioles de poliéter adecuados incluyen, por ejemplo, óxido de polietileno, poli(óxido de 1,2 y 1,3-propileno), poli(óxido de 1,2-butileno) y copolímeros aleatorios o de bloques de óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno.

Los polioles de poliéster y poliéter adecuados pueden prepararse a partir de la reacción de poliéteres y ácidos, por ejemplo, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.

Los polioles acrílicos adecuados incluyen polioles basados en monómeros monoetilénicamente insaturados, tales como ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados y sus ésteres, estireno, acetato de vinilo, vinil trimetoxisilano y acrilamidas; incluyendo, aunque sin limitación, acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de hidroxilbutilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de glicidilo, acrilato de laurilo y ácido acrílico. Los polímeros pueden ser homopolímeros o copolímeros. Los copolímeros también pueden contener partes significativas de monómeros de metacrilato, por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de glicidilo y ácido metacrílico.

Los materiales de polianhídrido adecuados para reticular los polioles para generar una resina de alto índice de acidez residual tendrán un promedio de al menos dos grupos anhídrido por molécula, y pueden incluir polianhídridos acrílicos, en donde dos o más restos de anhídrido, han reaccionado sobre una cadena principal de polímero acrílico; sin embargo, también se pueden usar uretanos, poliésteres, poliéteres y similares con función polianhídrido. Se debe emplear suficiente funcionalidad anhídrido para generar el índice de acidez deseado en la resina reticulada, teniendo en cuenta los grupos ácidos libres presentes en otras partes en el revestimiento y la reactividad potencial entre los grupos funcionales en las capas adyacentes y los anillos de anhídrido. En algunas realizaciones, el polianhídrido puede usarse generalmente en cantidades suficientes para proporcionar una relación molar de anhídrido respecto a hidroxilo de entre aproximadamente 0,75 y aproximadamente 1,5.

Según algunas realizaciones de la invención, una composición de revestimiento de alto índice de acidez residual puede comprender, además de un poliol y polianhídrido, un material con función epoxi. El material con función epoxi

se puede seleccionar para mejorar la reticulación dentro de la resina, mediante la reticulación con anhídrido o grupos ácidos libres en la composición. Los compuestos epoxídicos adecuados serán, de manera más útil, poliepóxidos que tienen un promedio de al menos dos grupos epoxi por molécula.

- 5 Solo es necesario que los compuestos epoxídicos tengan una volatilidad suficientemente baja para permanecer en la composición de revestimiento en las condiciones de endurecimiento aplicables.

El compuesto poliepoxídico puede ser un compuesto epoxídico monomérico, o un compuesto epoxídico oligomérico o polimérico (p. ej., una resina epoxi). Los compuestos poliepoxídicos adecuados pueden incluir compuestos epoxídicos del tipo glicidil éter [por ejemplo, un glicidil éter obtenido por reacción de un compuesto polihidroxiado (p. ej., un bisfenol, un fenol polihídrico, un alcohol polihídrico alicíclico y un alcohol polihídrico alifático) y epíclorhidrina (por ejemplo, un (poli)alquilenC2-C4glicol diglicidil éter tal como etilenglicol diglicidil éter, dietilenglicol diglicidil éter o un polietilenglicol diglicidil éter; un diglicidil éter de un fenol polihídrico tal como resorcina o hidroquinilina; un diglicidil éter de un alcohol polihídrico alicíclico tal como ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol o un bisfenol hidrogenado; un diglicidil éter de un bisfenol (p. ej., un bis(hidroxifenil)alcano tal como 4,4'-dihidroxibifenilo o bisfenol A) o un aducto de óxido de alquilen C2-C3 del mismo), y una resina epoxi de tipo novolak (p. ej., una resina epoxi de tipo fenol-novolak o de tipo cresol-novolak)]; un compuesto epoxídico de tipo glicidil éster; un compuesto epoxídico alicíclico (o una resina epoxi alifática cíclica); una resina epoxi heterocíclica (p. ej., isocianurato de triglicidilo (TGIC) y una resina epoxi de tipo hidantoína); un compuesto epoxídico de tipo glicidil amina [por ejemplo, un producto de reacción de una amina y epíclorhidrina, p. ej., una amina N-glicidil-aromática (p. ej., tetraglicidildiaminodifenilmetano (TGDDM), triglicidilaminofenol (p. ej., TGPAP, y TGMAP), diglicidilaminilina (DGA), diglicidiltoluidina (DGT) y tetraglicidilxililendiamina (p. ej., TGMXA)), y una amina N-glicidilalíclica (p. ej., tetraglicidilbisaminociclohexano)]; y otros.

La cantidad de compuestos epoxídicos empleados en la composición de revestimiento de alto índice de acidez residual debe seleccionarse en vista del efecto calculado del epoxi sobre el índice de acidez de cualquier resina de alto índice de acidez residual y del revestimiento en general y, necesariamente, variará.

En otra realización, una composición de revestimiento de alto índice de acidez residual puede comprender, además o en lugar del agente reticulante de polianhídrido, un material con función isocianato adecuado para reticular los polioles. El material con función isocianato puede seleccionarse entre materiales que son bien conocidos en la técnica y puede incluir isocianatos mono-, di-, tri- y multifuncionales. Los isocianatos di y trifuncionales y superiores son particularmente útiles. Los isocianatos representativos tendrán dos o más grupos isocianato por molécula y pueden incluir los compuestos alifáticos, tales como diisocianato de etileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,2-propileno, diisocianato de 1,2-butileno, diisocianato de 2,3-butileno, diisocianato de 1,3-butileno, diisocianato de etilideno y diisocianato de butilideno; los compuestos de cicloalquilen tales como 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato, y diisocianato de 1,3-ciclopentano, diisocianato de 1,3-ciclohexano y diisocianato de 1,2-ciclohexano; los compuestos aromáticos tales como diisocianato de m-fenileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 4,4'-difenilo, diisocianato de 1,5-naftaleno y diisocianato de 1,4-naftaleno; los compuestos alifático-aromáticos tales como diisocianato de 4,4'-difenilenometano, diisocianato de 2,4- o 2,6-tolueno, o mezclas de los mismos, diisocianato de 4,4'-toluidina, y diisocianato de 1,4-xilileno; los compuestos aromáticos sustituidos en el núcleo, tales como diisocianato de dianisidina, diisocianato de 4,4'-difeniléter y diisocianato de clorodifenileno; los triisocianatos tales como el trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato, 1,3,5-triisocianato benceno y 2,4,6-triisocianato tolueno y los tetraisocianatos tales como metano-2,2'-5,5'-tetraisocianato de 4,4'-difenil-dimetilo; los poliisocianatos polimerizados, tales como los dímeros y trímeros de diisocianato de tolileno, y otros diversos poliisocianatos que contienen enlaces de biuret, uretano y/o alofanato.

En las realizaciones en las que se emplean poliisocianatos como agente reticulante dominante, la composición de revestimiento de alto índice de acidez residual debe comprender al menos polioles con función ácido superior, o, si solo se usan polioles con función ácido inferior o no ácida, se debe emplear al menos otra resina no poliol con función ácido superior para impulsar el índice de acidez total del revestimiento. Las mezclas apropiadas de agentes reticulantes también se pueden usar en la invención. La cantidad de agente reticulante de isocianato en la composición de revestimiento proporciona de manera útil una relación molar de NCO respecto a OH de aproximadamente 0,5 a 2,0 y, en otra realización, de aproximadamente 0,75 a 1,5. En una realización, la relación de NCO respecto a OH es de 0,75 a 1,5. En otra realización, la relación de NCO a OH puede ser de 0,9 a 1,2.

La composición de revestimiento de alto índice de acidez residual puede incluir una cantidad de uno o más catalizadores que catalizan la reacción de reticulación del grupo hidroxilo con el anhídrido y/o isocianato. Catalizadores útiles, dependiendo del agente reticulante seleccionado, pueden incluir aminas terciarias, tales como trietilendiamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, dietiletanolamina, 1-metil-4-dimetilaminoetilpiperazina, 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, N-dimetil-N'-metilisopropilpropilendiamina, N,N-dietil-3-dietilaminopropilamina, N,N-dimetilbencilamina, dicitclohexilmetilamina, 2,4,6-tris dimetilaminometilfenol, N,N-dimetilciclohexilamina, trietilamina, tri-n-butilamina, 1,8-diaza-bicloro[5,40]-undeceno-7N-metildietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dietilciclohexilamina, N,N,N'-tetrametil-etilendiamina, 1,4-diaza-biciclo-[2,2,2]-octano, N-metil-N'-dimetilaminoetilpiperazina, bis-(N,N-dietilaminoetil)-adipato, N,N-dietilbencilamina, pentametildietilentriamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol; compuestos de estaño, tales como cloruro estannoso, di-2-etilhexoato de dibutilestaño, octoato estannoso, dilaurato de dibutilestaño, hidróxido de trimetilestaño, dicloruro de dimetilestaño, diacetato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, acetato de tributilestaño, tetrametilestaño, dimetil-

diocilestaño hexoato de etilestaño, laurato de estaño, maleato de dibutilestaño, diacetato de dioctilestaño; otros compuestos metálicos orgánicos, tales como octoato de cinc, propionato fenilmercúrico, octoato de plomo, naftenato de plomo y naftenato de cobre.

5 Particularmente útil junto con los agentes reticulantes de polianhídrido es el 1-metilimidizol. Las cantidades útiles de catalizador serán aproximadamente del 0,01 al 6 %, basándose en el peso total de los sólidos de anhídrido.

La composición de revestimiento de alto índice de acidez residual puede comprender un sistema de resina que consiste esencialmente en una o más resinas de alto índice de acidez residual. En una realización útil, las resinas de alto índice de acidez residual pueden comprender aproximadamente del 5 al 85 % de porcentaje en peso con respecto al peso de resina total empleada en el revestimiento de alto índice de acidez residual. En otra realización, las resinas de alto índice de acidez residual pueden comprender aproximadamente del 15 al 70 % de porcentaje en peso con respecto al peso de resina total empleada en el revestimiento de alto índice de acidez residual. En otra realización, las resinas de alto índice de acidez residual pueden comprender aproximadamente del 20 al 60 % de porcentaje en peso con respecto al peso de resina total empleada en el revestimiento de alto índice de acidez residual. En otra realización más, las resinas de alto índice de acidez residual pueden comprender aproximadamente del 25 al 45 % de porcentaje en peso con respecto al peso de resina total empleada en el revestimiento de alto índice de acidez residual. En estas últimas realizaciones, las resinas restantes pueden comprender resinas de índice de acidez no alto, tales como poliuretanos, acrílicos, poliésteres y similares o uno o más compuestos con función ácido, no volátiles, que no reaccionaron.

20 Una amplia variedad de compuestos con función ácido, no volátiles pueden usarse opcionalmente en combinación con las resinas de alto índice de acidez residual enseñadas anteriormente, dándose preferencia a compuestos con función ácido carboxílico.

La composición de revestimiento de alto índice de acidez residual puede, además de la resina de alto índice de acidez residual y, opcionalmente, otras resinas o materias que contienen un ácido libre, comprender aditivos seleccionados para mejorar las características del revestimiento y la película, tales como aditivos de flujo, cargas, pigmentos opacificantes, pigmentos diluyentes, estabilizantes a la luz y al calor, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, catalizadores de condensación, catalizadores de reticulación, plastificantes, etc.

Con respecto a los pigmentos, se contempla en una realización general de la invención, que la composición de revestimiento que comprende la resina de alto índice de acidez sería una composición de revestimiento decorativo y, por lo tanto, comprendería uno o más de los pigmentos opacificantes comúnmente empleados. Los pigmentos opacificantes representativos incluyen pigmentos blancos tales como dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de antimonio y similares, y pigmentos cromáticos orgánicos o inorgánicos tales como óxido de hierro, negro de humo, azul de ftalocianina y similares. Se pueden usar pigmentos diluyentes tales como carbonato de calcio, arcilla, sílice y talco.

En relación con el uso de pigmentos, pueden usarse dispersantes de pigmentos en cantidades composicionalmente apropiadas. Se puede usar cualquier tipo de dispersante adecuado según esta invención, tal como dispersantes aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos. Dichos agentes dispersantes incluyen dispersantes poliméricos. Además, también se pueden usar dispersantes particulados.

En una realización, la composición de revestimiento puede incluir de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 30 %, en peso, de dispersante basándose en el peso total de pigmento en la composición. En otra realización útil, el dispersante está presente en una cantidad de aproximadamente el 0,5 % a aproximadamente el 20 %, en peso, basándose en el peso total de pigmento de la composición. En otra realización útil más, el dispersante está presente en una cantidad de aproximadamente el 1 % en peso, basándose en el peso total de pigmento de la composición.

Aunque se contempla que una función de una composición de revestimiento que comprende una resina de alto índice de acidez residual (como se describe en la presente memoria) es como un revestimiento decorativo que se aplicará directamente a la capa de sol-gel, eliminando de este modo la necesidad de un revestimiento de imprimación separado, se reconocerá que la composición de revestimiento podría emplearse en la posición de un revestimiento de imprimación (es decir, debajo de un revestimiento decorativo) o, potencialmente, como un barniz aplicado directamente a la película de sol-gel, en circunstancias donde un revestimiento decorativo puede ser innecesario. Se cree que los beneficios asociados a la integridad de la capa de sol-gel provocados por la presencia del alto índice de acidez en el revestimiento adyacente se pueden anticipar, ya sea que el revestimiento adyacente se describa como un revestimiento de imprimación, revestimiento decorativo o barniz (que esencialmente no tiene pigmentos opacificantes).

Los inhibidores de la corrosión adecuados pueden ser aditivos orgánicos o aditivos inorgánicos. Los aditivos anticorrosivos orgánicos adecuados incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos cortos tales como ácido maleico, ácido succínico y ácido adipico; triazoles tales como benzotriazol y tolitriazol; tiazoles tales como mercaptobenzotiazol; tiadiazoles tales como 2-mercapto-5-hidrocarbilitio-1,3,4-tiadiazoles, 2-mercapto-5-hidrocarbilitio-1,3,4-tiadiazoles, 2,5-bis(hidrocarbilitio)-1,3,4-tiadiazoles y 2,5-(bis)hidrocarbilitio-1,3,4-tiadiazoles; sulfonatos; e imidazolininas. Los aditivos inorgánicos adecuados incluyen cromatos, boratos, fosfatos, silicatos, nitritos y molibdatos. Los inhibidores de la corrosión inorgánicos adecuados pueden incluir metaborato de bario, borato de cinc, cromato de potasio y cinc,

tetraoxicomato de cinc, cromato de estroncio, plomo rojo, silicocromato de plomo básico, molibdato de cinc, molibdato de calcio, molibdato de calcio y cinc, fosfato de cinc, fosfato de estroncio, fosfato de calcio, trifosfato de aluminio, fosfato de aluminio y cinc, fosfato de calcio y cinc, fosfato de aluminio, calcio y cinc, fosfato de estroncio, calcio y cinc, fosfato de estroncio, aluminio, calcio y cinc, fosfato de estroncio y aluminio, fosfato de aluminio y calcio, fosfato de borato y cinc hidratado, hidroxifosfato de cinc, borosilicato de calcio, fosfosilicato de calcio y bario, fosfosilicato de calcio y estroncio, fosfosilicato de calcio, estroncio y cinc, sílice de intercambio iónico de calcio, óxido de cinc y polvo de cinc.

Los catalizadores de endurecimiento por condensación adecuados pueden incluir, aunque sin limitarse a, ésteres de ácido titánico tales como titanato de tetrabutilo, titanato de tetra-t-butilo, titanato de tetrapropilo, compuestos de organotitanio y de organocirconio parcialmente quelados, tales como diisopropoxititanio-di(etilaceoacetato) y di(n-propoxi)circonio-di(etilacetatoacetato), compuestos de organoestaño tales como dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dineodecanoato de dimetilestaño y octoato estannoso, compuestos de organoaluminio tales como trisacetilacetato de aluminio, trisacetilacetato de aluminio, etilacetato de diisopropoxialuminio, sales de bismuto y ácidos carboxílicos orgánicos tales como tris(2-etilhexoato) de bismuto, tris(neodecanoato) de bismuto, compuestos quelatos tales como tetracetilacetato de circonio, tetraacetilacetato de titanio, carboxilatos metálicos, compuestos de plomo orgánico tales como octilato de plomo, compuestos de organovanadio, ácidos fuertes tales como bromuro de hidrógeno, ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido perclórico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido paratoluenosulfónico, compuestos de amina tales como butilamina, octilamina, dibutilamina, monoetanolamina, dietilamina, trietanolamina, dietilentriamina, trietilenetetramina, oleilamina, ciclohexilamina, bencilamina, dietilaminopropilamina, xililendiamina, trietilendiamina, guanidina, difenilguanidina, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, morfolina, N-metilmorfolina, 2-etil-4-metilimidazol, 1,1-diazabicyclo(5,4,0)undeceno-7 (DBU), y sus sales con ácido carboxílico, resinas de poliamida de bajo peso molecular obtenidas a partir de poliaminas en exceso y ácidos polibásicos, productos de reacción de poliaminas en exceso y compuestos epoxídicos, y combinaciones de los mismos. Los catalizadores de endurecimiento por condensación en las composiciones de revestimiento de alto índice de acidez residual de la presente invención pueden facilitar la condensación en capas de revestimiento adyacentes al revestimiento de alto índice de acidez residual.

La composición de revestimiento de alto índice de acidez residual comprenderá uno o más disolventes convencionales tales como disolventes de cetona, éster, alcohol, éter de glicol y éster de éter de glicol. Los ejemplos no limitantes de disolventes que pueden ser útiles incluyen xileno, acetato de n-butilo, t-butilacetato, propionato de n-butilo, nafta, 3-etoxipropionato de etilo, tolueno, metiletilcetona (MEK), acetona, metilpropilcetona (MPK), metil-n-amilcetona (MAK), acetato de propilenglicol metiléter (PMA) y similares.

La composición de revestimiento de alto índice de acidez residual como se describe en la presente memoria se aplica directamente sobre la película de sol-gel. La aplicación puede ser mediante cualquier medio convencional, tal como pulverización, cepillado, laminado, inmersión. El método típico para aplicar los revestimientos de la presente invención es mediante pulverización. El equipo de pulverización con aire puede incluir una pulverización con aire convencional (usando una presión de aire de 1,38-5,52 bares [20-80 psi] para atomizar la pintura líquida) que proporciona un bajo nivel de eficiencia de transferencia y una presión baja de alto volumen (HVLP) (usa una presión de aire de menos de 0,69 bares (10 psi) y 0,34-0,45 m³ (12-16 pies cúbicos) de aire por minuto para atomizar la pintura líquida) que proporciona un mayor nivel de eficiencia de transferencia que los métodos convencionales de aplicación. La aplicación de pulverización sin aire (usando una presión de fluido de 103,42-206,84 bares (1500-3000 psi) para empujar el revestimiento a través de un pequeño orificio para atomizar la pintura líquida) proporciona atomización para revestimientos de alta viscosidad y mejores eficiencias de transferencia. La aplicación sin aire con asistencia neumática (usando una presión de fluido de 48,26-82,74 bares (700-1200 psi) para empujar el revestimiento a través de un pequeño orificio y aire de atomización de hasta 2,41 bares (35 psi) para atomizar la pintura líquida) proporciona atomización para un revestimiento de mayor viscosidad y suavidad y aspecto mejorados de la película respecto a la aplicación sin aire.

Los métodos de aplicación adicionales consisten en una aplicación electrostática usando un equipo de pulverización por atomización con aire, una aplicación sin aire con asistencia neumática y un equipo de aplicación rotativo de alta velocidad, tal como una campana o un disco. La aplicación electrostática proporciona un mayor nivel de eficiencia de transferencia en comparación con otras aplicaciones no electrostáticas.

Cuando la composición de revestimiento de alto índice de acidez residual se aplica como un revestimiento decorativo inmediatamente encima de la película de sol-gel, se puede aplicar posteriormente al revestimiento decorativo, una o más capas de una composición de barniz, tal como un revestimiento de uretano transparente. El barniz puede contener absorbedores de luz ultravioleta tales como aminas impedidas a un nivel que oscila hasta aproximadamente el 6 % en peso de los sólidos del vehículo como es bien conocido en la técnica. El barniz puede aplicarse mediante cualquier método de aplicación conocido en la técnica, pero preferiblemente se aplicará por pulverización. Si se desea, pueden aplicarse múltiples capas de capa base y/o barniz. Normalmente, tanto la capa base como el barniz se aplicarán para obtener un espesor de película seca de aproximadamente 0,00508 mm a aproximadamente 0,1524 mm (aproximadamente 0,2 a aproximadamente 6 milésimas de pulgada), y especialmente de aproximadamente 0,0127 mm a aproximadamente 0,0762 mm (0,5 a aproximadamente 3,0 milésimas de pulgada).

El sistema de revestimiento descrito en la presente memoria se puede emplear en cualquier número de sustratos

5 susceptibles de pretratamiento con películas de sol-gel. Los ejemplos generales de sustratos adecuados pueden
 incluir, al menos, aquellos materiales clasificados como aceptadores de electrones y/o donantes de electrones. Más
 particularmente, los materiales adecuados incluyen metales, plásticos, resinas y similares. Específicamente, alumi-
 nio, aluminio anodizado y aleaciones de aluminio, aleaciones de titanio y aluminio, acero laminado en frío, acero
 laminado en caliente, acero inoxidable, galvanizado y recocido por inmersión en baño caliente, electrogalvanizado y
 recocido, galvanizado por inmersión en baño caliente, electrogalvanizado y acero fosfatado al hierro, manganeso o
 cinc y similares son sustratos adecuados para el sistema de revestimiento descrito en sus diversas realizaciones.
 Los ejemplos de artículos que tienen sustratos de los materiales descritos anteriormente pueden incluir piezas y
 bienes manufacturados, tales como aviones, naves espaciales, automóviles, barcos, palos de golf, piezas para estos
 10 y otros artículos, y similares.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de revestimiento para aplicación a un sustrato que tiene una capa de película de sol-gel aplicada sobre él, comprendiendo el sistema:
una capa de película de sol-gel; y
- 5 una composición de revestimiento de alto índice de acidez residual aplicada directamente encima de al menos una parte de la película de sol-gel, en donde la composición de revestimiento de alto índice de acidez residual es una composición con base de disolvente que se endurece teniendo suficientes grupos ácidos libres residuales para proporcionar a la película el equivalente de un índice de acidez de más de aproximadamente 65 mgKOH/g,
en donde el revestimiento de alto índice de acidez residual comprende una resina con ácidos libres residuales, en donde la resina de alto índice de acidez residual comprende el producto de reacción de una mezcla de monómeros que comprende:
i.) al menos un poliol; y
ii.) al menos un polianhídrido;
- 10 en donde la resina con ácidos libres residuales se endurece teniendo grupos ácidos libres residuales suficientes para proporcionar a la resina el equivalente de un índice de acidez de más de 65 mgKOH/g.
- 15 2. El sistema de revestimiento de la reivindicación 1, en donde la resina con ácidos libres residuales se endurece teniendo grupos ácidos libres residuales suficientes para proporcionar a la resina el equivalente de un índice de acidez de más de 85 mgKOH/g.
- 20 3. El sistema de revestimiento de la reivindicación 1, en donde la composición de revestimiento de alto índice de acidez residual comprende además un catalizador de condensación, o
en donde la mezcla de monómeros de la resina de alto índice de acidez residual comprende además al menos un compuesto poliepoxicídico.
4. El sistema de revestimiento de la reivindicación 1, en donde el sistema de revestimiento es para aplicación a un sustrato metálico.
- 25 5. El sistema de revestimiento de la reivindicación 4, que comprende además un catalizador de condensación.
6. El sistema de revestimiento de la reivindicación 5, en donde la película de sol-gel comprende el producto de reacción de un compuesto organometálico y un compuesto de organosilano, preferiblemente en donde la película de sol-gel comprende el producto de reacción de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano y n-propóxido de circonio (IV).
7. El sistema de revestimiento de la reivindicación 4, en donde el agente reticulante comprende una mezcla de un agente reticulante de polianhídrido y un agente reticulante poliepoxicídico, y opcionalmente que comprende además un catalizador de condensación.
- 30 8. El sistema de revestimiento de la reivindicación 4, en donde el agente reticulante comprende una mezcla de al menos un polianhídrido y al menos un agente reticulante con funcionalidad isocianato que tiene dos o más isocianatos funcionales.
- 35 9. El sistema de revestimiento de la reivindicación 4, en donde la mezcla de resinas formadora de película consiste esencialmente en la resina de alto índice de acidez residual.
10. El sistema de revestimiento de la reivindicación 4, en donde la mezcla de resinas formadora de película comprende del 5 al 85 % con respecto al peso de resina total de la resina de alto índice de acidez residual.
11. El sistema de revestimiento de la reivindicación 10, en donde la mezcla de resinas formadora de película comprende del 25 al 45 % con respecto al peso de resina total de la resina de alto índice de acidez residual.
- 40 12. El sistema de revestimiento de la reivindicación 4, en donde la composición de revestimiento de alto índice de acidez residual comprende además un pigmento opacificante.
13. Un sustrato revestido que comprende:
a. Un panel metálico;
- 45 b. Una capa de película de sol-gel aplicada sobre al menos una parte del panel metálico;
- c. Un revestimiento de alto contenido de ácidos residuales con base de disolvente aplicado directamente encima de la película de sol-gel, en donde el revestimiento de alto contenido de ácidos residuales comprende:

i. una mezcla de resinas formadora de película que comprende al menos una resina de alto índice de acidez residual que tiene un índice de acidez mayor que 65 mgKOH/g, comprendiendo la resina de alto índice de acidez residual el producto de reacción de

1. un poliol, y;

5 2. al menos un polianhídrido;

ii. uno o más pigmentos opacificantes

iii. al menos un disolvente orgánico

iv. opcionalmente, un catalizador para catalizar la reacción de reticulación del poliol y el agente reticulante; y

d. opcionalmente, un barniz transparente aplicado encima del revestimiento decorativo.

10 14. El sustrato revestido de la reivindicación 13, en donde la película de sol-gel comprende el producto de reacción de un compuesto organometálico y un compuesto de organosilano.

15. El sustrato revestido de la reivindicación 14, en donde la película de sol-gel comprende el producto de reacción de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano y n-propóxido de circonio (IV).

15