

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 585**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)
C08G 59/00 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2015 PCT/US2015/029683**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2015 WO15171891**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2015 E 15723411 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **18.09.2024 EP 3140356**

54 Título: **Imprimación de pretratamiento libre de cromato**

30 Prioridad:

09.05.2014 US 201414273567

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
12.12.2024

73 Titular/es:

**PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
12780 San Fernando Road
Sylmar, California 91342, US**

72 Inventor/es:

**LABOUCHE, DIDIER;
MAILLET, MARIE-NOELLE y
ABRAMI, SIAMANTO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por la
Oficina Europea de Patentes

ES 2 708 585 T5

DESCRIPCIÓN

Imprimación de pretratamiento libre de cromato

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento que comprenden una resina epoxi funcional, una partícula resistente a la corrosión y un reticulante que tiene una primera funcionalidad que se reticulará con la funcionalidad epoxi y una segunda funcionalidad que se auto-reticula. La presente invención también se refiere a sustratos al menos parcialmente recubiertos con un recubrimiento depositado a partir de dicha composición, y recubrimientos compuestos de múltiples componentes en los que al menos una capa de recubrimiento se deposita a partir de dicha composición de recubrimiento.

Antecedentes de la invención

Los recubrimientos se aplican a electrodomésticos, automóviles, aviones y similares por una serie de razones, generalmente para mejorar la protección contra la corrosión y/o el rendimiento. Para mejorar la resistencia a la corrosión de un sustrato de metal, normalmente se usan inhibidores de la corrosión en los recubrimientos aplicados al sustrato. Un inhibidor de la corrosión común es el cromato de estroncio, que proporciona una excelente resistencia a la corrosión para los sustratos metálicos, especialmente para los sustratos de aluminio. Sin embargo, los inhibidores de la corrosión, como el cromato de estroncio, son altamente tóxicos y cancerígenos, y su uso da como resultado la producción de corrientes de desechos que plantean problemas medioambientales y problemas de eliminación.

Como resultado, es deseable proporcionar un recubrimiento resistente a la corrosión sustancialmente libre de pigmentos de cromato.

Sumario de la invención

La presente invención está dirigida a una composición de recubrimiento a base de solvente de acuerdo con la reivindicación 1.

Descripción detallada de la invención

La presente invención está dirigida a una composición de recubrimiento de múltiples componentes de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende una resina con funcionalidad epoxi y una partícula resistente a la corrosión en el primer componente y un reticulante en el segundo componente. El reticulante tiene una funcionalidad que permite la reticulación mediante dos mecanismos. Primero, el reticulante comprende una funcionalidad que reacciona con la funcionalidad epoxi en la resina epoxi; el reticulante también comprende una segunda funcionalidad que puede sufrir auto-reticulación. Además de la auto-reticulación, en ciertas realizaciones, la segunda funcionalidad también puede actuar como promotor de la adhesión.

Se puede usar cualquier resina con funcionalidad epoxi de acuerdo con la presente invención. Como se usa en el presente documento, una "resina epoxi" o "resina con funcionalidad epoxi" es una resina que tiene una funcionalidad epoxi sin reaccionar. La funcionalidad epoxi sin reaccionar es capaz de reaccionar con la funcionalidad encontrada en otros compuestos utilizados en el recubrimiento. Los ejemplos adecuados de resinas epoxi incluyen los diglicidil éteres de bisfenol A, bisfenol F, glicerol, novolacas, incluidas las resinas epoxi descritas en la patente de EE. UU. n.º 4.681.811, columna 5, línea 33 a 58. Otras resinas epoxi adecuadas comprenden epoxi uretano, polioéteres epoxi funcionales, y polisulfuros epoxi funcionales. Las resinas epoxi están ampliamente disponibles en el mercado, como las de Momentive en sus líneas EPON y EPIKOTE. Las mezclas de resinas epoxi también están dentro del alcance de la presente invención.

Como se usa en este documento, el término "partículas resistentes a la corrosión" se refiere a partículas que, cuando se incluyen en una composición de recubrimiento depositada sobre un sustrato, actúan para proporcionar un recubrimiento que resiste o, en algunos casos, incluso evita la alteración o degradación del sustrato, tal como por un proceso de oxidación química o electroquímica, que incluye óxido en sustratos que contienen hierro y óxidos degradantes en sustratos de aluminio.

La presente invención está dirigida a composiciones de recubrimiento que comprenden partículas resistentes a la corrosión que comprenden óxido de magnesio (MgO).

Se usa MgO, solo o en combinación con otros óxidos inorgánicos.

De acuerdo con la presente invención, puede usarse una partícula resistente a la corrosión de cualquier tamaño de partícula promedio. En ciertas realizaciones, la partícula resistente a la corrosión tiene un tamaño micrométrico, tal como de 0,5 a 50 micrómetros o de 1 a 15 micrómetros, con un tamaño basado en el tamaño de partícula promedio.

En ciertas realizaciones, la partícula resistente a la corrosión es de tamaño nanométrico, tal como de 10 a 499 nanómetros, o de 10 a 100 nanómetros, con un tamaño basado en el tamaño de partícula promedio. Se apreciará que estos tamaños de partícula se refieren al tamaño de partícula de la partícula resistente a la corrosión en el momento de la incorporación al recubrimiento. Varios métodos de preparación de recubrimiento pueden dar como resultado la aglomeración de partículas resistentes a la corrosión, lo que podría aumentar el tamaño promedio de las partículas, o el cizallamiento u otra acción que pueda reducir el tamaño promedio de las partículas. La partícula resistente a la corrosión está disponible en el mercado de varias fuentes, como las que se enumeran en la sección de Ejemplo.

Por ejemplo, ciertas realizaciones de las composiciones de recubrimiento de la presente invención comprenden partículas ultrafinas resistentes a la corrosión. Como se usa en el presente documento, el término "ultrafino" se refiere a partículas que tienen un área de superficie específica BET de al menos 10 metros cuadrados por gramo, como de 30 a 500 metros cuadrados por gramo, o, en algunos casos, de 80 a 250 metros cuadrados por gramo. Tal como se usa en el presente documento, el término "área de superficie específica BET" se refiere a un área de superficie específica determinada por la adsorción de nitrógeno según la norma ASTM D 36 63-78 basada en el método Brunauer-Emmett-Teller descrito en la revista "The Journal of the American Chemical Society", 60, 309 (1938).

En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento de la presente invención comprenden partículas resistentes a la corrosión que tienen un diámetro esférico equivalente calculado de no más de 200 nanómetros, tal como no más de 100 nanómetros, o, en ciertas realizaciones, de 5 a 50 nanómetros. Como entenderán los expertos en la materia, un diámetro esférico equivalente calculado se puede determinar a partir del área de superficie específica de BET de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Diámetro (nanómetros)} = 6000 / [\text{BET (m}^2/\text{g)} \cdot \rho \text{ (gramos/cm}^3\text{)}]$$

Ciertas realizaciones de las composiciones de recubrimiento de la presente invención comprenden partículas resistentes a la corrosión que tienen un tamaño de partícula primaria promedio de no más de 100 nanómetros, tal como no más de 50 nanómetros, o, en ciertas realizaciones, no más de 25 nanómetros, según lo determinado por un examen visual de una micrografía de una imagen de microscopía electrónica de transmisión ("TEM"), midiendo el diámetro de las partículas en la imagen y calculando el tamaño de partícula primaria promedio de las partículas medidas basándose en el aumento de la imagen de TEM. Un experto en la materia entenderá cómo preparar una imagen de TEM de este tipo y determinará el tamaño de partícula primaria basándose en el aumento. El tamaño de partícula primaria de una partícula se refiere a la esfera de diámetro más pequeño que encierra completamente la partícula. Como se usa en el presente documento, el término "tamaño de partícula primaria" se refiere al tamaño de una partícula individual en oposición a una aglomeración de dos o más partículas individuales.

En ciertas realizaciones, las partículas resistentes a la corrosión tienen una afinidad por el medio de la composición suficiente para mantener las partículas suspendidas en su interior. En estas realizaciones, la afinidad de las partículas por el medio es superior a la afinidad de las partículas entre sí, reduciendo o eliminando así la aglomeración de las partículas dentro del medio.

La forma (o morfología) de las partículas resistentes a la corrosión puede variar. Por ejemplo, generalmente se pueden usar morfologías esféricas, así como partículas que son cúbicas, laminares, poliédricas, o aciculares (alargadas o fibrosas). En otras realizaciones específicas, las partículas se pueden cubrir completamente en un gel polimérico, pueden no cubrirse en absoluto en un gel polimérico, o cubrirse parcialmente con un gel polimérico. "Cubierto parcialmente con un gel polimérico" significa que al menos alguna porción de la partícula tiene un gel polimérico depositado sobre ella, que, por ejemplo, puede estar covalentemente unido a la partícula o asociado simplemente a la partícula.

La cantidad de partículas resistentes a la corrosión utilizada en los presentes recubrimientos puede variar dependiendo de las necesidades del usuario. Por ejemplo, los presentes recubrimientos pueden comprender del 1 al 75 % en peso de partículas, tal como del 5 al 50 o del 10 al 50, con % en peso basado en los sólidos totales, incluidos los pigmentos, del recubrimiento mezclado. Por "recubrimiento mezclado" se entiende el recubrimiento que se aplica a un sustrato; es decir, el recubrimiento que resulta de la mezcla de los dos componentes.

En ciertas realizaciones, las partículas resistentes a la corrosión excluyen específicamente el praseodimio. Otras realizaciones excluyen específicamente todos los elementos de las tierras raras. Por tierras raras se entiende una colección de diecisiete elementos químicos en la tabla periódica, específicamente los quince lantánidos (los quince elementos con números atómicos del 57 al 71, desde el lantano hasta el lutecio) más el escandio y el itrio. Otras realizaciones específicas excluyen el cromo o sus derivados, como un material que contiene cromo. Como se usa en el presente documento, el término "material que contiene cromo" se refiere a materiales que incluyen un grupo trióxido de cromo, CrO_3 . Los ejemplos no limitantes de dichos materiales incluyen ácido crómico, trióxido de cromo, anhídrido de ácido crómico, sales de dicromato, tales como dicromato de amonio, dicromato de sodio, dicromato de potasio, y dicromato de calcio, bario, magnesio, zinc, cadmio y estroncio. Cuando un recubrimiento de la presente invención está sustancialmente libre o completamente libre de cromo, esto incluye cromo en cualquier forma que incluya materiales que contienen cromo.

Por lo tanto, en ciertas realizaciones, los recubrimientos presentes están sustancialmente libres de uno o más metales de las tierras raras en cualquier forma, que incluyen, entre otros, óxido de praseodimio y/o cromo en cualquier forma. En otras realizaciones, las composiciones de recubrimiento de la presente invención están completamente libres de cualquiera o todos estos compuestos o materiales. Tal como se usa en el presente documento, el término "sustancialmente libre" significa que el material o compuesto particular está presente en la composición, en todo caso, como impureza incidental. En otras palabras, la cantidad de material es tan pequeña que no afecta las propiedades de la composición; en el caso del cromato o cromo, esto puede incluir además que el material no está presente en los recubrimientos a un nivel tal que cause una carga para el medio ambiente. Esto significa que, en ciertas realizaciones de la presente invención, la composición de recubrimiento contiene menos del 2 % en peso de cualquiera o todos los compuestos o materiales anteriores, o, en algunos casos, menos del 0,05 % en peso de cualquiera o todos los compuestos o materiales anteriores, en el que dichos porcentajes en peso se basan en el peso total de la composición. Como se usa en este documento, el término "completamente libre" significa que el material no está presente en absoluto en la composición.

Los recubrimientos de la presente invención pueden comprender además un aminoácido. Cuando está presente, el aminoácido puede estar en el primer componente, el segundo componente o ambos. Los expertos en la materia entenderán los aminoácidos como compuestos que tienen funcionalidad tanto de ácido como de amina, con cadenas laterales específicas para cada aminoácido. El aminoácido puede ser monomérico u oligomérico, incluyendo un dímero. En ciertas realizaciones, cuando se usa un aminoácido oligomérico, el peso molecular, determinado por GPC, del oligómero es menor que 1000.

Aunque se puede usar cualquiera de los aminoácidos de acuerdo con la presente invención, son particularmente adecuados la histidina, arginina, lisina, cisteína, cistina, triptófano, metionina, fenilalanina y tirosina. Se comprenderá además que los aminoácidos pueden ser enantiómeros L o D, que son imágenes especulares entre sí, y que las configuraciones L se normalmente encuentran en proteínas y en la naturaleza y, como tales, están ampliamente disponibles en el mercado. El término "aminoácidos" como se usa en el presente documento, por lo tanto, se refiere a las configuraciones D y L; en ciertas realizaciones, pueden incluirse solo la configuración L o solo la D. Los aminoácidos se pueden comprar, por ejemplo, en Sigma Aldrich, Thermo Fisher Scientific, Hawkins Pharmaceutical o Ajinomoto. Ciertas realizaciones de la presente invención excluyen específicamente los aminoácidos glicina, arginina, prolina, cisteína y/o metionina.

El aminoácido puede estar presente en cualquier cantidad que mejore la resistencia a la corrosión del recubrimiento. Por ejemplo, los aminoácidos pueden estar presentes en una cantidad del 0,1 al 20 % en peso, tal como del 2 al 4 % en peso, con un porcentaje en peso basado en sólidos de resina en el recubrimiento mezclado. La cantidad de aminoácido y la cantidad de partícula resistente a la corrosión pueden seleccionarse juntas para proporcionar la resistencia óptima a la corrosión de un recubrimiento.

Como se ha indicado anteriormente, la composición de recubrimiento de la presente invención comprende un segundo componente que incluye un agente de reticulación o agente de curado. El reticulante tiene una funcionalidad que reacciona con la funcionalidad epoxi de la resina epoxi. El reticulante también comprende una funcionalidad que se auto-reticula; es decir, se reticulará consigo misma. Si bien se ha descrito el reticulante, en términos de tener dos tipos diferentes de funcionalidad, también puede tener más de dos tipos.

Los reticulantes incluyen amino silanos. En ciertas realizaciones, el reticulante comprende dipodal silano. "Dipodal silano" se entenderá como referencia a los reticulantes que tienen dos átomos de silicio claramente separados que contienen funcionalidad alcoxi-silano. Ejemplos de dipodales silano disponibles en el mercado incluyen SILQUEST A1170 (bis (trimetoxisililpropil) amina) de Momentive, SIB 18 34 (Bis[(trimetoxisilil) propil]-etilendiamina) de Gelest, y SIB 1620 (Bis (metildietoxisililpropil) amina) también de Gelest.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención son composiciones de recubrimiento de múltiples componentes. Aunque en la presente memoria se describe como que comprende un primer y un segundo componente, se entenderá que también se puede usar cualquier número de componentes adicionales en la formulación del recubrimiento. Los componentes se mezclarán antes de la aplicación.

La resina epoxi y el reticulante comprenden una resina formadora de película. Como se usa en el presente documento, el término "resina formadora de película" se refiere a resinas que pueden formar una película continua autoportante en al menos una superficie horizontal de un sustrato al eliminar cualquier diluyente o portador presente en la composición o al curar en condiciones ambientales o temperatura elevada. Los presentes recubrimientos pueden curar en condiciones ambientales. Por condiciones ambientales se entiende que el recubrimiento experimenta una reacción termoestable sin la ayuda de calor u otra energía, por ejemplo, sin calentar en un horno, el uso de aire forzado o similares.

Como se ha señalado anteriormente, las presentes composiciones curan por dos mecanismos. En un primer mecanismo, la funcionalidad de reacción epoxi, es decir, la funcionalidad amina, en el reticulante reacciona con la funcionalidad epoxi en la resina epoxi. En un segundo mecanismo, el silano en el reticulante se auto-condensa. Es

posible que puedan ocurrir incluso más mecanismos de curado, dependiendo de la otra funcionalidad en el primer componente o segundo componente.

También es posible utilizar una o más resinas formadoras de película adicionales en el recubrimiento. Las resinas formadoras de película adicionales que se pueden usar incluyen, sin limitación, las usadas en composiciones de recubrimiento aeroespacial, composiciones de recubrimiento OEM para automóviles, composiciones de recubrimiento de acabado para automóviles, composiciones de recubrimiento industrial, composiciones de recubrimiento arquitectónico y composiciones de recubrimiento de bobinas, entre otras. Las resinas formadoras de película adecuadas para usar en las composiciones de recubrimiento de la presente invención incluyen, por ejemplo, resinas a base de poliéster acrílico, saturado o insaturado, alquido, poliuretano o poliéter, polivinilo, celulosa, polímeros a base de silicio, sus copolímeros, cuyas resinas pueden contener grupos reactivos tales como epoxi, ácido carboxílico, hidroxilo, isocianato, amida, carbamato, amina y grupos carboxilato, entre otros, incluyendo mezclas de los mismos. Se pueden usar combinaciones de resinas formadoras de película. En ciertas realizaciones, la resina formadora de película adicional incluida en las composiciones de recubrimiento de la presente invención comprende una resina con funcionalidad que curará con el reticulante descrito anteriormente, mientras que en otras realizaciones, se pueden usar uno o más reticulantes adicionales. Los reticulantes adecuados pueden ser determinados por los expertos en la materia basándose en las resinas elegidas.

La resina epoxi está presente en las composiciones de recubrimiento de la presente invención en una cantidad superior al 10 % en peso, tal como del 20 al 90 % en peso, o, en algunos casos, del 20 al 60 % en peso, con el porcentaje en peso basado en el peso sólido total de la composición de recubrimiento mezclada. La cantidad total de reticulante es del 10 al 70, tal como del 10 al 40 % en peso; este porcentaje en peso también se basa en el peso sólido total de la composición de recubrimiento mezclada. Se apreciará que el amino silano utilizado de acuerdo con la presente invención se usa como agente de reticulación en la resina formadora de película y no se añade en las cantidades normalmente utilizadas cuando el silano se utiliza como aditivo, tal como para mejorar la adhesión. En ciertas realizaciones, la relación equivalente de epoxi a amina es de 2:1 a 1:2, tal como de 1,5:1 a 1:1,5 o de 1,2:1,0.

Las composiciones de recubrimiento están en forma de composiciones de recubrimiento a base de agua (WB) y composiciones de recubrimiento electrodepositables.

El agua se usa como diluyente primario (es decir, más del 50 %), de modo que la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento a base de agua. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la presente invención puede comprender disolventes, tales como cetona, acetato, glicol, alcohol y/o disolventes aromáticos. Disolventes ilustrativos adecuados se describen en la Patente de Estados Unidos n.º 6.774.168 en la columna 3, renglones 28 a 41, cuya parte citada se incorpora en el presente documento por referencia.

Como se ha indicado anteriormente, la composición de recubrimiento a base de agua es un sistema de múltiples componentes que incluye un componente base, por ejemplo, el polímero con función epoxi, un componente activador o reticulante, por ejemplo, silano con funcionalidad amina, y opcionalmente un tercer componente, por ejemplo, un componente menos denso, por ejemplo, agua o una solución acuosa. Se pueden incluir otros ingredientes opcionalmente en cualquiera de los componentes. Los tres componentes de la mezcla se pueden combinar poco antes de la aplicación al sustrato. Por ejemplo, el componente base de polímero con funcionalidad epoxi y el componente activador de silano con funcionalidad amina, y cualquier otro componente adicional, si se usa, pueden almacenarse por separado y mezclarse justo antes de la aplicación.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención también pueden comprender cualquier aditivo convencional en la técnica de fabricación de recubrimientos, incluidos colorantes, plastificantes, partículas resistentes a la abrasión, partículas de refuerzo de película, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, modificadores de la reología, catalizadores, antioxidantes, biocidas, desespumantes, tensioactivos, agentes humectantes, agentes dispersantes, promotores de adherencia, arcillas, estabilizadores de luz de amina impedida, absorbentes y estabilizadores de luz UV, un agente estabilizador, cargas, codisolventes orgánicos, diluyentes reactivos, vehículos de trituración y otros aditivos tradicionales, o combinaciones de los mismos. El término "colorante", como se usa en el presente documento, se define en la publicación de patente de EE. UU. n.º 2012/0149820, párrafos 29 a 38.

Una "partícula resistente a la abrasión" es aquella que, cuando se usa en un recubrimiento, conferirá un cierto nivel de resistencia a la abrasión al recubrimiento en comparación con el mismo recubrimiento que carece de las partículas. Las partículas resistentes a la abrasión adecuadas incluyen partículas orgánicas y/o inorgánicas. Los ejemplos de partículas orgánicas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, partículas de diamante, tales como partículas de polvo de diamante, y partículas formadas a partir de materiales de carburo; los ejemplos de partículas de carburo incluyen, entre otros, carburo de titanio, carburo de silicio y carburo de boro. Los ejemplos de partículas inorgánicas adecuadas incluyen, entre otros, sílice; alúmina; silicato de alúmina; sílice alúmina; aluminosilicato alcalino; vidrio de borosilicato; nitruros incluyendo nitruro de boro y nitruro de silicio; óxidos incluyendo dióxido de titanio y óxido de zinc; cuarzo; sienita nefelina; zirconio tal como en forma de óxido de zirconio; buddeluyita; y eudialita. Se pueden usar partículas de cualquier tamaño, como pueden ser mezclas de diferentes partículas y/o partículas de diferentes tamaños. Por ejemplo, las partículas pueden ser micropartículas, con un tamaño de partícula

promedio de 0,1 a 50, 0,1 a 20, 1 a 12, 1 a 10 o 3 a 6 micrómetros, o cualquier combinación dentro de cualquiera de estos intervalos. Las partículas pueden ser nanopartículas, con un tamaño de partícula promedio de menos de 0,1 micrómetros, como de 0,8 a 500, de 10 a 100, o de 100 a 500 nanómetros, o cualquier combinación dentro de estos intervalos.

Tal como se usa en el presente documento, los términos "promotor de la adhesión" y "componente que promueve la adhesión" se refieren a cualquier material que, cuando se incluye en la composición, mejora la adhesión de la composición de recubrimiento a un sustrato metálico. En ciertas realizaciones de la presente invención, dicho "componente" que promueve la adhesión es el propio reticulante. Se cree que esto ocurre a través de la formación de enlaces covalentes con la superficie del sustrato, aunque los inventores no desean comprometerse con este mecanismo.

En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento de la presente invención también pueden comprender, además de las partículas resistentes a la corrosión descritas previamente, partículas convencionales adicionales resistentes a la corrosión sin cromo. Las partículas convencionales adecuadas resistentes a la corrosión sin cromo incluyen, pero no se limitan a, fosfato de hierro, fosfato de zinc, sílice intercambiada con iones de calcio, sílice coloidal, sílice amorfa sintética y molibdatos, tales como molibdato de calcio, molibdato de zinc, molibdato de bario, molibdato de estroncio, y mezclas de los mismos. La sílice intercambiada con iones de calcio adecuada está disponible en el mercado en WR Grace & Co. como SHIELDDEX. AC3 y/o SHIELDDEX. C303. La sílice amorfa adecuada está disponible en WR Grace & Co. como SYLOID. El fosfato de hidroxilo y zinc adecuado está disponible en el mercado en Elementis Specialties, Inc. como NALZIN. 2. Estos pigmentos convencionales resistentes a la corrosión sin cromo normalmente comprenden partículas que tienen un tamaño de partícula de aproximadamente un micrómetro o más. En ciertas realizaciones, estas partículas están presentes en las composiciones de recubrimiento de la presente invención en una cantidad que varía del 5 al 40 por ciento en peso, tal como del 10 al 25 por ciento en peso, con los porcentajes en peso que están basados en el peso total de sólidos de la composición.

Los presentes recubrimientos también pueden comprender uno o más inhibidores orgánicos. Los ejemplos de dichos inhibidores incluyen, sin limitación, compuestos heterocíclicos que contienen azufre y/o nitrógeno, cuyos ejemplos incluyen azoles, tiofeno, hidrazina y derivados, pirrol y derivados. Dichos inhibidores orgánicos se describen en la publicación de EE.UU. n.º 2013/0065985, párrafo 52. Cuando se usan, los inhibidores orgánicos pueden estar presentes en las composiciones de recubrimiento en una cantidad que oscila entre el 0,1 y el 20 % en peso, tal como del 0,5 al 10 % en peso, con un porcentaje en peso basado en el peso total de sólidos de la composición mezclada.

Los presentes recubrimientos también pueden comprender uno o más catalizadores. Si bien se puede usar cualquier catalizador apropiado según lo determinado por un experto en la materia, un catalizador de amina es particularmente adecuado. Los ejemplos incluyen catalizadores de amina terciaria tales como 2,4,6-tri (dimetilaminometil) fenol, disponible en el mercado como ANCAMINE K54 de Air Products. Otros catalizadores adecuados incluyen, entre otros, imidazoles, ácidos de Lewis y resorcinol.

Como se ha indicado anteriormente, las composiciones de recubrimiento de la presente invención son composiciones de recubrimiento líquidas, cuyos ejemplos incluyen composiciones de recubrimiento acuosas o basadas en agua y composiciones de recubrimiento electrodepositables. Las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden ser pigmentadas o transparentes, y pueden usarse solas o en combinación como imprimaciones, capas de base o capas superiores. Ciertas realizaciones de la presente invención, como se explica con más detalle a continuación, se dirigen a imprimaciones resistentes a la corrosión y/o de recubrimiento de pretratamiento. Como se indica, ciertas realizaciones de la presente invención se dirigen a composiciones de recubrimiento de imprimación de sustrato metálico, tales como "imprimaciones de lavado", y/o composiciones de recubrimiento de pretratamiento de sustrato metálico. Como se usa en el presente documento, el término "composición de recubrimiento de imprimación" se refiere a composiciones de recubrimiento a partir de las cuales se puede depositar una capa inferior sobre un sustrato. En algunas industrias o sustratos, la imprimación se aplica para preparar la superficie para la aplicación de un sistema de recubrimiento protector o decorativo. En otras industrias o sustratos, no se aplica otra capa de recubrimiento sobre la imprimación. Por ejemplo, las superficies de sustrato que tienen una exposición externa limitada o nula pueden tener una imprimación sin otra capa en la parte superior. Como se usa en el presente documento, el término "imprimación de lavado" se refiere a composiciones de recubrimiento de imprimación que incluyen un componente que promueve la adhesión, como un alcoxi silano como se describe con más detalle anteriormente. Como se usa en el presente documento, el término "composición de recubrimiento de pretratamiento" se refiere a composiciones de recubrimiento que pueden aplicarse con un espesor de película muy bajo a un sustrato desnudo para mejorar la resistencia a la corrosión o para aumentar la adhesión de capas de recubrimiento aplicadas posteriormente.

Cuando las composiciones de recubrimiento de la presente invención se utilizan como imprimación, en algunas realizaciones, se puede aplicar un sistema de recubrimiento protector y/o decorativo a al menos una parte de la imprimación, como una monocapa superior o una combinación de una composición de recubrimiento base pigmentada y una composición de capa transparente, es decir, un sistema de color más transparencia. Como resultado, la presente invención también se dirige a recubrimientos compuestos de múltiples componentes que

comprenden al menos una capa de recubrimiento depositada a partir de una composición de recubrimiento de la presente invención. En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento compuesto de múltiples componentes de la presente invención comprenden un compuesto formador de película de capa base que sirve como capa base (a menudo una capa de color pigmentada) y una composición formadora de película aplicada sobre la capa base que sirve como capa superior (a menudo una capa transparente o clara).

En estas realizaciones de la presente invención, la composición de recubrimiento a partir de la cual se deposita la capa base y/o la capa de acabado puede comprender, por ejemplo, cualquiera de las composiciones de recubrimiento de capa de base o de capa superior convencionales conocidas por los expertos en materia de, por ejemplo, formular composiciones de recubrimiento OEM para automóviles, composiciones de recubrimiento de acabado para automóviles, composiciones de recubrimiento industrial, composiciones de recubrimiento arquitectónico, composiciones de recubrimiento de bobina y composiciones de recubrimiento aeroespacial, entre otras. Dichas composiciones normalmente incluyen una resina formadora de película que puede incluir, por ejemplo, un polímero acrílico, un poliéster y/o un poliuretano. Ejemplos de resinas formadoras de película se describen en la Patente de Estados Unidos n.º 4.220.679, en la columna 2, línea 24 a columna 4, línea 40; así como la patente de EE.UU. n.º 4.403.003, la patente de EE.UU. n.º 4.147.679 y la patente de EE.UU. n.º 5.071.904.

Los sustratos metálicos que pueden recubrirse con tales composiciones incluyen, por ejemplo, sustratos que comprenden acero (incluyendo acero electrogalvanizado, acero laminado en frío, acero galvanizado por inmersión en caliente, entre otros), aluminio, aleaciones de aluminio, aleaciones de zinc y aluminio, aluminio revestido y acero chapado en aluminio. Los sustratos que pueden recubrirse con tales composiciones también pueden comprender más de un metal o una aleación de metal, ya que el sustrato puede ser una combinación de dos o más sustratos de metal ensamblados juntos, como el acero galvanizado sumergido en caliente y ensamblado con sustratos de aluminio. El sustrato puede ser uno que ya haya sido tratado de alguna manera, como para conferir efectos visuales y/o de color, o alguna mejora en el rendimiento, como la resistencia a la corrosión.

Por consiguiente, la presente invención se dirige además a un sustrato revestido al menos en parte con el recubrimiento de la presente invención. El sustrato puede comprender parte de un vehículo. "Vehículo" se usa en el presente documento en su sentido más amplio e incluye todos los tipos de vehículos, tales como, entre otros, aviones, helicópteros, automóviles, camiones, autobuses, camionetas, carros de golf, motocicletas, bicicletas, vagones de ferrocarril, tanques. Se apreciará que la porción del vehículo que está recubierto de acuerdo con la presente invención puede variar dependiendo de por qué se está utilizando el recubrimiento.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención, que pueden ser, por ejemplo, composiciones de recubrimiento de imprimación de sustrato metálico y/o composiciones de recubrimiento de pretratamiento de sustrato metálico, pueden aplicarse al metal desnudo. Por "desnudo" se entiende un material virgen que no haya sido tratado con ninguna composición de pretratamiento, tales como, por ejemplo, baños de fosfatación convencionales, enjuagues de metales pesados, etc. Adicionalmente, los sustratos de metal desnudo que están recubiertos con las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden ser un borde cortado de un sustrato que de otra manera se trata y/o recubre sobre el resto de su superficie. En ciertas realizaciones, el sustrato puede desgastarse antes de la aplicación del recubrimiento y/o pretratamiento. "Desgastado" significa parcialmente retirado de la superficie del sustrato por acción mecánica. Esto se puede realizar a mano o a máquina, usando materiales abrasivos como papel de lija, almohadillas de SCOTCHBRITE, o lodos de materiales abrasivos como compuestos de frotamiento o compuestos de pulido.

Antes de aplicar una composición de recubrimiento de la presente invención como imprimación y/o pretratamiento de metal, el sustrato metálico a recubrir debe limpiarse primero para eliminar la grasa, la suciedad u otros materiales extraños. Pueden emplearse procedimientos y materiales de limpieza convencionales. Estos materiales podrían incluir, por ejemplo, limpiadores alcalinos suaves o fuertes, como los que están disponibles en el mercado. Los ejemplos incluyen BASE Phase Non-Phos y BASE Phase # 6, ambos disponibles en PPG Industries, Pretreatment and Specialty Products. Otros ejemplos incluyen ALK-660 y ED-500, ambos disponibles en PPG Industries, Aerospace Coatings Products. La aplicación de dichos limpiadores puede ir seguida y/o precedida por un enjuague con agua.

La superficie metálica se puede enjuagar luego con una solución ácida acuosa después de limpiar con el limpiador alcalino y antes del contacto con la presente composición de recubrimiento. Los ejemplos de soluciones de enjuague adecuadas incluyen limpiadores ácidos suaves o fuertes, como las soluciones diluidas de ácido nítrico disponibles en el mercado. Los ejemplos incluyen AC-5, AC-12 y EAC-8, todas ellas que están disponibles en PPG Industries, Aerospace Coatings Products. También se pueden utilizar soluciones combinadas de limpieza/abrasión.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención se pueden preparar por cualquiera de varios métodos. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, pueden añadirse partículas resistentes a la corrosión en cualquier momento durante la formulación de una composición de recubrimiento que comprende una resina epoxi funcional, siempre que formen una dispersión estable en la resina epoxi funcional. Las composiciones de recubrimiento de la presente invención se pueden preparar mezclando primero una resina epoxi funcional, una partícula resistente a la corrosión, pigmento(s), carga(s) y diluyente(s), tales como solvente(s) orgánico(s) y/o agua, dispersando la mezcla con un

dispersador de alta velocidad de 1000 a 2000 RPM durante 10 a 30 minutos, y a continuación pasando la dispersión a través de un molino de pintura para lograr una finura de molienda de 5 más, según se verifica con un calibrador de molienda.

- 5 Las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden aplicarse a un sustrato mediante técnicas de aplicación conocidas, tales como inmersión, pulverización, pulverización intermitente, inmersión seguida de pulverización, pulverización seguida de inmersión, cepillado o recubrimiento con rodillo. Se pueden utilizar las técnicas y equipos de pulverización habituales para la pulverización con aire y pulverización electrostática, ya sean métodos manuales o automáticos. Si bien las composiciones de recubrimiento de la presente invención se pueden
- 10 aplicar a diversos sustratos, como madera, vidrio, tela, plástico, espuma, incluidos los sustratos elastoméricos, en muchos casos, el sustrato comprende un metal como los descritos anteriormente.

En ciertas realizaciones de las composiciones de recubrimiento de la presente invención, después de la aplicación de la composición al sustrato, se forma una película en la superficie del sustrato al desplazar el disolvente, es decir,

15 el disolvente orgánico y/o el agua, se retira de la película por calentamiento o por un período de secado al aire. Las condiciones de secado adecuadas dependerán de la composición y/o aplicación particulares, pero en algunos casos será suficiente un tiempo de secado de entre 1 y 5 minutos a una temperatura de aproximadamente 70 a 250 °F (27 a 121 °C). Si se desea, se puede aplicar más de una capa de recubrimiento de la presente composición. En ciertas realizaciones, dos o más capas de recubrimiento se aplican "húmedo sobre húmedo", en el que al menos uno de los

20 recubrimientos comprende el recubrimiento de la presente invención. Por lo general, entre las capas, la capa aplicada previamente se expone; es decir, se deja a la intemperie en condiciones ambientales durante el tiempo deseado. En ciertas realizaciones, el espesor del recubrimiento es de 0,1 a 3 milésimas de pulgada (2,5 a 75 micrómetros), como de 0,2 a 2,0 milésimas de pulgada (5,0 a 50 micrómetros). La composición de recubrimiento puede calentarse entonces. En la operación de curado, los disolventes se eliminan y los componentes reticulables de la composición, si los hay, se reticulan. La operación de calentamiento y curado a veces se realiza a una

25 temperatura en el intervalo de 70 a 250 °F (27 a 121 °C) pero, si es necesario, se pueden usar temperaturas más altas o más bajas. Como se ha señalado anteriormente, los recubrimientos de la presente invención también se pueden curar sin añadir calor o una etapa de secado, es decir, en "condiciones ambientales". La capacidad de curar en condiciones ambientales es una ventaja de los presentes recubrimientos.

30 Los recubrimientos de bobinas, que tienen una amplia aplicación en muchas industrias, también están dentro del ámbito de la presente invención.

Tal como se utiliza en el presente documento, a menos que se especifique lo contrario, todos los números, como los que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes, pueden leerse como precedidos por la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece expresamente. Cuando se dan los intervalos, cualquier punto final de esos intervalos y/o números dentro de esos intervalos se pueden combinar con el alcance de la presente invención.

40 Ejemplos

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención, y no deben interpretarse como limitantes de la invención de ninguna manera.

- 45 La Tabla 1 proporciona una descripción de los materiales utilizados en la preparación de los ejemplos.

Tabla 1

Componente	Descripción	Proveedor
ANCAMINE K54	Catalizador 2,4,6-tri (dimetilaminometil) fenol	Air Products
EPIKOTE 1001	Resina de Bisfenol A/epiclorhidrina	Momentive
EPIKOTE 827	Resina de Bisfenol A/epiclorhidrina	Momentive
MAGLITE Y	MgO: < 10 micrómetros, tamaño de partícula medio, 55 m ² /g de área superficial	HallStar
Acetato de PM	Acetato DOWANOL PM	Dow Chemical
BORCHIGEN 911	Adyuvante de dispersión	OMG Borchers GmbH
BAYFERROX 3920	Pigmento amarillo de óxido de hierro micronizado	Lanxess
SILVEST A1170	bis (trimetoxisililpropil) amina	Momentive

Para todos los ejemplos, las cantidades dadas para cada material están en gramos por peso.

- 50 Se preparó un recubrimiento como se describe a continuación utilizando los materiales identificados en la Tabla 2.

Tabla 2

ES 2 708 585 T5

PRIMER COMPONENTE (BASE)			
MATERIA PRIMA	PESO	VOLUMEN	%
Acetato de PM	29,213	29,81	20,40
EPIKOTE 1001	14,644	12,31	10,23
EPIKOTE 827	14,209	12,25	9,92
BORCHIGEN 911	3,549	3,66	2,48
MAGLITE Y	49,872	14,25	34,83
BAYFERROX 3920	7,398	1,80	5,17
Acetato de n-butilo	9,663	10,98	6,75
Acetato de PM	14,643	14,94	10,23
TOTALES DE LA BASE	143,190	100,00	100,00
SEGUNDO COMPONENTE (ACTIVADOR)			
Acetato de n-butilo	15,097	17,16	31,06
ANCAMINE K-54	2,717	2,80	5,59
SILVEST A1170	30,798	29,61	63,35
TOTALES DEL ACTIVADOR	48,612	49,570	100,00
TOTALES MIXTOS	191,802	149,57	

	SG	Peso de sólido	Vol. de sólido	VOC	Densidad de película seca	Contenido de solvente%	Relación de mezcla (en volumen)	XL (E/A)	1,21
Base	1,432	61,95	43,055	544,78	2,060	38,05	1,00	E1001/E827	50,75
Activador	0,981	34,48	32,892	642,55	1,028	65,52	0,50	MgO PVC	24,00
Producto mezclado	1,282	54,99	39,687	577,18	1,777	45,01		YO PVC	3,04

El componente base del Ejemplo de recubrimiento se preparó mezclando los materiales de la composición usando una dispersión de alta velocidad, seguido de molienda en un molino de bolas horizontal. El componente de base final tenía una finura de molienda por debajo de 10 micrómetros, medida por un calibrador de molienda según la norma ISO 1524. El componente activador del ejemplo de recubrimiento se preparó mezclando materiales de la composición usando agitación moderada. Ambos componentes se dejaron en reposo durante un mínimo de un día antes de la aplicación en las piezas de prueba.

Los componentes de la base y el activador se juntaron en una relación en volumen de 2 unidades de base a 2 unidades de activador. Los componentes se mezclaron a mano hasta que fueron uniformes. No se requirió tiempo de inducción antes de la aplicación del producto mezclado.

Preparación de paneles de prueba

El ejemplo de recubrimiento mixto se aplicó a paneles de aleación de aluminio 2024-T3 revestidos y no revestidos que se habían desgastado usando Scotchbrite® verde de 3M. El procedimiento de preparación involucró el desengrasado con solvente de los paneles y a continuación se desgastó con Scotchbrite empapado en una solución de desengrasado alcalino. A continuación, los paneles se enjuagaron con agua corriente y se dejaron secar antes de limpiar con disolvente antes de la aplicación del Ejemplo de recubrimiento mixto.

El ejemplo de recubrimiento mixto se aplicó a los paneles de prueba preparados utilizando una pistola de pulverización atomizada por aire para lograr un espesor de película final (película seca) de 10 ± 2 micrómetros.

Pruebas realizadas

Las pruebas realizadas incluyen la adhesión en seco y en húmedo según el método de prueba ISO 2409 y la prueba de corrosión filiforme según el método de prueba ISO 3665.

Evaluación de resultados

Los resultados típicos se muestran en la siguiente tabla; las evaluaciones numéricas se definen en la norma ISO 2409 para los ensayos de adherencia en húmedo y en seco. Las clasificaciones de corrosión filiforme se registran como el filamento más largo presente en cada panel y se miden en milímetros. Cada prueba se realizó por triplicado y los resultados para cada panel de prueba individual están separados por un guion en la tabla a continuación.

SUSTRATO	Adhesión	Agua	Filiforme 1000H
REVESTIDO	0-0-0	1-1-1	0,8-1,1-0,8
DESNUDO			1,2-1,9-1,4

Téngase en cuenta que el recubrimiento de la presente invención demostró buenas características de adhesión a la aleación de aluminio revestida, con un 100 % de adhesión inicialmente, y un 95 % o más de adhesión después de la exposición al agua. Además, el recubrimiento de la presente invención demostró buenos resultados de corrosión filiforme sobre aleaciones de aluminio desnudas y sin recubrimiento, sin filamentos de corrosión mayores de 1,9 mm de longitud.

Preparación de paneles de prueba II

El Ejemplo de recubrimiento mixto se aplicó a paneles de aleación de aluminio 2024-T3 revestidos y no revestidos que tenían superficies preparadas como se describe en la sección 4.3.2 de AMS-3095A. El Ejemplo de recubrimiento mixto se aplicó a los paneles de prueba preparados utilizando una pistola de pulverización atomizada por aire alimentada por gravedad para lograr un espesor de película final (película seca) de 10 ± 2 micrómetros. Los paneles de prueba que contenían el Ejemplo de recubrimiento se dejaron secar en condiciones ambientales durante 4 a 24 horas, y a continuación se aplicó a los paneles el imprimador sin cromo DESOPRIME CF7065 disponible en PPG Industries, Inc. y se dejó secar según las instrucciones del fabricante. Después del secado adecuado, se aplicó DESOTHANE HS Topcoat Gray CA8800 B00707 disponible en PPG Industries, Inc. a los paneles y se dejó secar según las instrucciones del fabricante.

Pruebas realizadas II

Las pruebas en los paneles de recubrimiento multicapa se realizaron de acuerdo con la norma AM S 3095A e incluyeron adherencia en seco y húmedo, impacto inverso, flexibilidad del mandril cónico, flexibilidad del mandril cilíndrico, resistencia al fluido, corrosión filiforme y corrosión por pulverización de sal.

Evaluación de los resultados de la prueba II

Los resultados típicos se muestran en la siguiente tabla. Otras descripciones de los métodos y parámetros de prueba están disponibles en AMS 3095A. Todos los resultados son sobre 2024T3 revestido a menos que se indique

lo contrario.

Propiedad	Requisito de AMS 3095A	Resultado	Pasa/falla
Adherencia Cross Hatch	Grado 0	Grado 0	Pasa
Adhesión de inmersión en agua	Grado Máximo 1	Grado 0	Pasa
Resistencia fluida: SKYDROL LD4	Sin ampollas ≤ 1,5 mm defecto de escarificación Sin rasguño al sustrato a 1200 g de carga	Sin ampollas. Sin defectos de escarificación. Sin penetración.	Pasa
Corrosión filiforme	≤ 3,0 mm de propagación de la escarificación después de 1000 h	2024T3 revestido: sin propagación 2024T3 no revestido: sin propagación	Pasa
Corrosión por pulverización de sal	≤ 3,0 mm de propagación de la escarificación después de 3000 h	2024T3 revestido: 1 mm. 2024T3 no revestido: <1 mm	Pasa
Impacto inverso	Sin grietas ni pérdidas de adherencia a 92 cm-kg	Sin desprendimiento, grietas, o daños	Pasa
Flexibilidad del mandril cónico	Sin desprendimiento, grietas, o daños	Sin desprendimiento, grietas, o daños	Pasa
Flexibilidad del mandril cilíndrico	Sin desprendimiento, grietas, o daños con un diámetro de 100 mm a -55 °C	Sin desprendimiento, grietas, o daños	Pasa

- 5 Téngase en cuenta que el recubrimiento de la presente invención demostró buenas características de rendimiento de acuerdo con estas pruebas descritas en la especificación de rendimiento aeroespacial AMS 3095A cuando se utiliza en un sistema de recubrimiento de múltiples capas con imprimación y capa superior disponibles en el mercado.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento a base de solvente que comprende:
 - 5 (a) un primer componente que comprende:
 - (i) una resina epoxi funcional en una cantidad de más del 10 % en peso basado en el peso total del sólido de la composición de recubrimiento mezclada; y
 - 10 (ii) una partícula resistente a la corrosión que comprende MgO; y
 - (b) un segundo componente que comprende un reticulante que tiene una primera funcionalidad que se reticula con la funcionalidad epoxi del primer componente y una segunda funcionalidad que se auto-reticula, en donde el reticulante comprende un amino silano y el reticulante está presente en una cantidad del 10 al 70 % en peso, en donde el porcentaje en peso se basa en el peso total del sólido de la composición de recubrimiento mezclada.
- 15 2. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en la que la resina con funcionalidad epoxi comprende un residuo de bisfenol A o un epoxi uretano.
- 20 3. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en la que el MgO tiene un área superficial de al menos 10 metros cuadrados por gramo.
4. La composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en donde la composición de recubrimiento comprende además un aminoácido.
- 25 5. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en la que el silano comprende dipodal silano o consiste esencialmente en dipodal silano.
6. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en la que el silano comprende bis (trimetoxisililpropil) amina.
- 30 7. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en la que el segundo componente comprende además un catalizador de amina, preferiblemente el catalizador de amina comprende una amina terciaria.
8. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en la que la funcionalidad que reacciona con el epoxi es amina.
- 35 9. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en donde dicha composición de recubrimiento está sustancialmente libre de óxidos de cromo o de praseodimio o un elemento de las tierras raras.
- 40 10. La composición de recubrimiento de la reivindicación 1, en donde la composición de recubrimiento se cura en condiciones ambientales.
11. Un método para recubrir un sustrato que comprende aplicar a al menos una porción del sustrato la composición de recubrimiento de la reivindicación 1.
- 45 12. Un sustrato revestido según la reivindicación 11.
13. El sustrato de la reivindicación 12, en donde el sustrato comprende aluminio o acero.