

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 882 529**

51 Int. Cl.:

C23C 22/84	(2006.01)	C23F 11/08	(2006.01)
C23F 11/18	(2006.01)	C09D 5/08	(2006.01)
C09D 5/29	(2006.01)	G01N 21/80	(2006.01)
G01N 31/22	(2006.01)	C23C 22/68	(2006.01)
C09D 7/63	(2008.01)		
C09D 7/41	(2008.01)		
C09D 7/48	(2008.01)		
C23C 22/34	(2006.01)		
C23C 22/60	(2006.01)		
C23C 22/83	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2013 PCT/US2013/044983**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.12.2013 WO13185131**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2013 E 13732312 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.08.2021 EP 2859132**

54 Título: **Recubrimientos indicadores para superficies metálicas**

30 Prioridad:

08.06.2012 US 201261657497 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MORRIS, ERIC L.

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 882 529 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

Recubrimientos indicadores para superficies metálicas

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento que comprenden un catión metálico inhibidor de la corrosión y un compuesto conjugado. Los métodos de uso de recubrimientos y de sustratos recubiertos con los mismos también están dentro del alcance de la presente invención.

10

Antecedentes de la invención

15

La oxidación y la degradación de los metales usados en las industrias aeroespacial, comercial y privada son un problema grave y costoso. Para minimizar la oxidación y degradación de los metales usados en estas aplicaciones, puede aplicarse un recubrimiento protector inorgánico al sustrato metálico. Este recubrimiento protector inorgánico, a veces denominado recubrimiento de conversión, puede ser el único recubrimiento aplicado al metal, o el recubrimiento puede ser un recubrimiento intermedio al que se aplican recubrimientos posteriores.

20

Uno de los problemas que enfrentan los fabricantes al recubrir la superficie de un sustrato metálico para minimizar la corrosión es que la superficie debe estar adecuadamente recubierta para un rendimiento óptimo. Es difícil, particularmente cuando se recubren piezas metálicas grandes, tal como en aplicaciones aeroespaciales, determinar si el sustrato metálico se ha recubierto adecuadamente en todas las áreas. Por lo tanto, se desean recubrimientos que permitan al usuario determinar la cobertura del recubrimiento, así como también contribuir a la resistencia a la corrosión y/u otros parámetros de rendimiento del recubrimiento.

25

Los documentos WO 03/027203 A2 y US 2010/320421 A1 describen cada una de las composiciones de recubrimiento para formar recubrimientos visibles sobre sustratos metálicos.

30

Resumen de la invención

La presente invención está dirigida a una composición que comprende: a) un catión metálico inhibidor de la corrosión; y b) un compuesto conjugado. Los métodos para usar tales composiciones y sustratos tratados con ellas también están dentro del alcance de la presente invención.

35

Descripción detallada de la invención

40

La presente invención está dirigida a una composición como se define en la reivindicación 1. En determinadas modalidades, las composiciones comprenden además un portador, tal como un medio acuoso, de modo que la composición tiene forma de una solución o dispersión del catión metálico, el compuesto conjugado y/u otros componentes de la composición en el portador. Algunas veces, estas composiciones pueden denominarse en la presente descripción como recubrimientos, porque pueden usarse para "recubrir" un sustrato y formar una capa sobre ese sustrato; la capa puede ser continua o discontinua.

45

El catión metálico usado de acuerdo con la presente invención es un elemento de tierras raras, tal como cerio, itrio, praseodimio, neodimio o sus combinaciones. Otros cationes metálicos incluyen litio, metales del Grupo IVB tales como titanio y zirconio. Como se usa en la presente descripción, el término "metal de tierras raras" se refiere a diecisiete (17) elementos químicos en la tabla periódica que incluye los quince (15) lantanoides (los quince [15] elementos con números atómicos del 57 al 71, desde el lantano hasta el lutecio) más escandio e itrio.

50

Los cationes metálicos particularmente adecuados de acuerdo con la presente invención incluyen cerio, itrio, praseodimio, circonio y litio.

55

El catión metálico usado en las presentes composiciones tiene forma de sal metálica. El término "sal" significa un compuesto inorgánico unido iónicamente y/o el anión y catión ionizados de uno o más compuestos inorgánicos en solución. Las sales adecuadas incluyen, por ejemplo, sales de nitrato, cloruro y sulfato, así como también carbonatos e hidróxidos. Los ejemplos incluyen cloruro de praseodimio, nitrato de praseodimio, sulfato de praseodimio, cloruro de cerio, nitrato de cerio, sulfato de cerio, nitrato ceroso, cloruro de itrio, nitrato de itrio, sulfato de itrio, hexafluorocirconato, carbonato de litio, hidróxido de litio y sus combinaciones.

60

En determinadas modalidades, el catión metálico está presente en la composición en una cantidad de al menos 10 ppm de metal, tal como al menos 100 ppm de metal o 150 ppm de metal (medido como metal elemental), y no más de 5000 ppm de metal, tal como no más de 300 ppm de metal o no más que 250 ppm de metal. La cantidad de catión metálico está en el intervalo entre cualquiera de estos valores enumerados, incluidos los valores enumerados.

65

Un "compuesto conjugado" como se usa en la presente descripción, y como entenderán los expertos en la técnica, se

refiere a un compuesto que tiene dos enlaces dobles separados por un enlace sencillo, por ejemplo, dos enlaces dobles carbono-carbono con un enlace sencillo carbono-carbono. entre ellos. El compuesto conjugado usado de acuerdo con la presente invención comprende un compuesto indicador que cambia de color cuando se expone a un ion metálico, o se expone a un pH alcalino o se expone a un pH ácido, en donde el compuesto conjugado comprende violeta de catecol y/o naranja de xilenol y/o hematoxilina. Determinados "indicadores" o "compuestos indicadores", así llamados porque indican, por ejemplo, la presencia de una especie química, tal como un ion metálico, el pH de una composición y similares, son compuestos conjugados. Un "indicador", "compuesto indicador" y términos similares como se usan en la presente descripción se refieren a un compuesto que cambia de color en respuesta a algún estímulo externo, parámetro o condición, tal como la presencia de un ion metálico, o en respuesta a un pH específico o un intervalo de pH.

El compuesto indicador usado de acuerdo con la presente invención es un indicador que cambia de color después de formar un complejo de iones metálicos con un ion metálico particular. De manera similar, el compuesto indicador es uno en el que el color cambia al cambiar el pH; por ejemplo, el compuesto puede ser de un color a un pH ácido o neutro y cambiar de color a un pH alcalino, o viceversa. Tales indicadores se conocen bien y están ampliamente disponibles comercialmente. Un indicador que "cambia de color cuando se expone a un pH alcalino", por lo tanto, tiene un primer color (o es incoloro) cuando se expone a un pH ácido o neutro y cambia a un segundo color (o pasa de incoloro a coloreado) cuando se expone a un pH alcalino. De manera similar, un indicador que "cambia de color cuando se expone a un pH ácido" pasa de un primer color/incoloro a un segundo color/coloreado cuando el pH cambia de alcalino/neutro a ácido.

Ejemplos de tales compuestos indicadores incluyen naranja de xilenol, violeta de catecol y hematoxilina. De acuerdo con una modalidad, el compuesto indicador comprende un compuesto indicador orgánico que es un indicador de iones metálicos. Los compuestos indicadores ilustrativos incluyen los que se encuentran en la Tabla I.

Tabla 1

Compuesto	Estructura	CAS Reg. No.
Violeta de catecol Sinónimos: Catecolesulfonftaleína; Pirocatecolsulfonftaleína; Violeta de pirocatecol		115-41-3
Naranja de xilenol Sinónimo: 3,3'-Bis [N,N-bis(carboximetil)aminometil]-sal tetrasódica de o-cresolsulfoneftaleína		3618-43-7

De acuerdo con una modalidad, el compuesto conjugado comprende violeta de catecol, como se muestra en la Tabla I. El violeta de catecol (CV) es un tinte de sulfona ftaleína preparado a partir de la condensación de dos moles de pirocatecol con un mol de anhídrido de ácido o-sulfobenzoico. Se ha encontrado que CV tiene propiedades indicadoras y cuando se incorpora a composiciones resistentes a la corrosión que tienen iones metálicos, forma complejos, haciéndolo útil como reactivo quelométrico. Como la composición que contiene el CV quela los iones metálicos, se observa un color generalmente de azul a azul violeta.

De acuerdo con otra modalidad, se emplea naranja de xilenol, como se muestra en la Tabla I, en las composiciones de la presente invención. Se ha descubierto que el naranja de xilenol tiene propiedades indicadoras de iones metálicos

y cuando se incorpora a composiciones resistentes a la corrosión que tienen iones metálicos, forma complejos, lo que lo hace útil como reactivo quelométrico. Como la composición que contiene el naranja de xilenol que los iones metálicos, una solución de naranja de xilenol cambia de rojo a un color generalmente azul.

5 El compuesto conjugado puede estar presente en la composición en una cantidad de 0,01 g/1000 g de solución a 3 g/1000 g de solución, tal como 0,05 g/1000 g de solución a 0,3 g/1000 g de solución.

10 En algunas modalidades de la presente invención, el compuesto conjugado, si cambia de color en respuesta a un determinado estímulo externo, proporciona un beneficio cuando se usan las composiciones actuales, ya que puede servir como una indicación visual de que un sustrato se ha tratado con la composición. Por ejemplo, una composición que comprende un indicador que cambia de color cuando se expone a un ion metálico que está presente en el sustrato cambiará de color al formar complejos con iones metálicos en ese sustrato; esto permite al usuario ver que el sustrato se ha puesto en contacto con la composición. Pueden obtenerse beneficios similares al depositar una capa alcalina o ácida sobre un sustrato y al poner en contacto el sustrato con una composición de la presente invención que cambia de color cuando se expone a un pH alcalino o ácido.

15 Además, el uso de determinados compuestos conjugados de acuerdo con la presente invención puede proporcionar al sustrato una adhesión mejorada a las capas de recubrimiento aplicadas subsecuentemente. Esto es particularmente cierto si el compuesto conjugado tiene funcionalidad hidroxilo. En consecuencia, algunas modalidades de las presentes composiciones permiten la deposición de capas de recubrimiento posteriores sobre un sustrato tratado de acuerdo con la presente invención sin la necesidad de una capa de imprimación. Tales capas de recubrimiento pueden incluir recubrimientos de uretano y recubrimientos epoxi.

20 En algunas modalidades, un sustrato puede tratarse con un desoxidante alcalino.

25 El sustrato tratado, que puede ser aluminio, tendrá un pH alcalino residual. Cuando una composición según la invención, que contiene un compuesto indicador y un ion metálico inhibidor de la corrosión, se pone en contacto con la superficie metálica desoxidada, la superficie metálica experimentará un cambio de color a púrpura intenso/azul. La propia composición inhibidora de la corrosión se volverá violeta cuando entre en contacto con la superficie metálica, como cuando se escurre la parte metálica. Una vez que la reacción está "completa", la composición del eluyente regresa a su color y la parte conserva su color púrpura/azul. Además, en determinadas modalidades, el compuesto inhibidor depositado permanece activo sobre la superficie del sustrato después de la deposición. Tras la exposición a un entorno corrosivo, el inhibidor puede migrar a los sitios catódicos intermetálicos para ayudar en la resistencia a la corrosión. Esto agrega el beneficio adicional de la inspección de las superficies del sustrato para determinar si el sustrato se ha expuesto a un ambiente corrosivo. En determinadas modalidades, puede usarse un indicador que haga que los sitios de corrosión se vuelvan de color rojo más brillante, mientras que las áreas protegidas tendrán el color rojo desvanecido. El resultado neto es que los sitios de corrosión son fácilmente visibles con el indicador de color rojo. En consecuencia, los sitios de corrosión pueden observarse fácilmente y tratarse adicionalmente para mantener una superficie libre de corrosión para prolongar la vida útil de la parte.

30 Además del catión metálico inhibidor de la corrosión y el compuesto conjugado, las presentes composiciones pueden comprender una combinación de dos o más sales metálicas con diferentes aniones y/o cationes. Las composiciones pueden incluir además otras sales tales como haluros, carbonatos, hidróxidos y fosfatos de varios metales. Otras modalidades pueden tener opcionalmente un agente oxidante, tal como H₂O₂. En adición, las composiciones pueden tener además uno o más aditivos adicionales que promueven la resistencia a la corrosión o la adhesión al sustrato metálico, o la adhesión de recubrimientos posteriores y pueden contener adicionalmente aditivos para proporcionar los efectos estéticos o funcionales deseados. Un aditivo, si se usa, puede constituir de aproximadamente un 0,01 por ciento en peso a aproximadamente 80 por ciento en peso total de la composición de recubrimiento. Los aditivos adecuados pueden incluir un componente sólido o líquido mezclado con las presentes composiciones con el fin de afectar una o más propiedades de la composición. Los ejemplos de aditivos incluyen un surfactante, que puede ayudar a humedecer el sustrato metálico, y otros aditivos que pueden ayudar al desarrollo de una propiedad de superficie particular, tal como una superficie lisa o rugosa. Otros ejemplos de aditivos adecuados incluyen agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos tales como arcilla de bentonita, gelatinas, celulosa, agentes antigasificantes, agentes desengrasantes, agentes antiespumantes, agentes humectantes, cosolventes orgánicos, catalizadores, tintes, aminoácidos, compuestos a base de urea, agentes complejantes, estabilizadores de valencia, aceleradores de reacción y cargas, tales como los descritos en los Párrafos [0035] y [0036] de la Publicación de la Patente de Estados Unidos Número 2013/0034742, así como también otros auxiliares habituales. Otros ingredientes opcionales incluyen alantoína, polivinilpirrolidona, quelantes, tales como EDTA, TEA, ácido cítrico, hexametilentetramina, tiourea y/o un alcohol tal como etanol y/o isopropanol o azoles, tales como 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, 1H-benzotriazol, 1H-1,2,3-triazol, 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol y 2-amino-1,3,4-tiadiazol. En las composiciones de acuerdo con la presente invención también pueden usarse otros aditivos adecuados conocidos en la técnica de los recubrimientos superficiales formulados, como entenderán los expertos en la técnica con referencia a esta descripción.

65 Como se indicó anteriormente, las presentes composiciones pueden ser composiciones de recubrimiento acuosas. En una modalidad, las presentes composiciones comprenden un portador acuoso, que opcionalmente contiene uno o

más solventes orgánicos. Los solventes adecuados incluyen propilenglicol, etilenglicol, glicerol, alcoholes de bajo peso molecular y similares.

5 En una modalidad, las presentes composiciones comprenden adicionalmente un medio, que es un surfactante, una mezcla de surfactantes o una solución acuosa de tipo detergente, presente en la composición en una cantidad de aproximadamente 0,02 por ciento en peso.

10 En una modalidad, las presentes composiciones tienen un surfactante, una mezcla de surfactantes o una solución acuosa de tipo detergente, y la composición es adecuada para su uso en una etapa de limpieza de un sustrato metálico y una etapa de recubrimiento de conversión en un proceso. En otra modalidad, la composición de recubrimiento de conversión que tiene un surfactante, una mezcla de surfactantes o una solución acuosa de tipo detergente puede contener adicionalmente un agente oxidante, como se describió previamente en la presente descripción.

15 En determinadas modalidades, la presente composición está sustancialmente o, en algunos casos, completamente libre de cromato y/o fosfato de metales pesados. Como se usa en la presente descripción, el término "sustancialmente libre", cuando se usa en referencia a la ausencia de cromato y/o fosfato de metales pesados, tal como fosfato de zinc, en la composición de pretratamiento, significa que estas sustancias no están presentes en la composición en tal medida que causen una carga en el medio ambiente. Es decir, no se usan sustancialmente y se elimina la formación de lodo, tal como de fosfato de zinc, formado en el caso de usar un agente de tratamiento a base de fosfato de zinc.
20 Para los propósitos de la presente invención, una composición de pretratamiento que tiene menos del 1 por ciento en peso de cromato y/o un fosfato de metal pesado, en donde el porcentaje en peso se basa en el peso total de la composición de pretratamiento, se considera "sustancialmente libre" de cromato y/o fosfato de metal pesado. Una composición que no tiene cromato y/o fosfato de metal pesado está "completamente libre" de tales compuestos.

25 La presente invención se dirige además a un método para tratar un sustrato como se define en la reivindicación 4. El método comprende aplicar, a al menos a porción del sustrato, cualquiera de las composiciones descritas anteriormente. Cualquier sustrato puede tratarse de acuerdo con la presente invención. El sustrato puede ser uno que ya se ha tratado de alguna manera, tal como para impartir efectos visuales y/o efecto de color.

30 Los sustratos particularmente adecuados son sustratos no metálicos y/o metálicos. Los sustratos no metálicos adecuados incluyen polimérico, plástico, poliéster, poliolefina, poliamida, celulósico, poliestireno, poliacrílico, naftalato de polietileno), polipropileno, polietileno, nailon, EVOH, ácido poliláctico, otros sustratos poliméricos "verdes", poli(etilentereftalato) ("PET"), policarbonato, policarbonato acrilobutadieno estireno ("PC/ABS"), poliamida, madera, chapa, compuesto de madera, tablero, fibra de densidad media, cemento, piedra, vidrio, papel, cartón, textiles, cuero, tanto sintético como natural y otros sustratos no metálicos. Los sustratos metálicos adecuados para su uso en la presente invención incluyen aquellos que se usan con frecuencia en el ensamblaje de carrocerías de automóviles, piezas de automóviles, piezas aeroespaciales y otros artículos, tales como piezas metálicas pequeñas, incluidos sujetadores, es decir, tuercas, pernos, tornillos, alfileres, clavos, clips, botones y similares. Los ejemplos específicos de sustratos metálicos y aleaciones de metales adecuados también incluyen, pero no se limitan a, acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero recubierto con zinc metálico, compuestos de zinc, o aleaciones de zinc, tales como acero electrolgalvanizado, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero galvanizado, y acero chapado con aleación de zinc. Además, pueden usarse sustratos de aleaciones de aluminio, acero chapado con aluminio y acero chapado con aleación de aluminio. Otros metales no ferrosos adecuados incluyen cobre y magnesio, así como también aleaciones de estos materiales. Además, en determinadas modalidades, el sustrato puede ser un sustrato de metal desnudo, tal como un borde cortado de un sustrato que de cualquier otra manera se trata y/o se recubre sobre el resto de su superficie. El sustrato metálico tratado de acuerdo con los métodos de la presente invención puede tener por ejemplo la forma de una lámina de metal o una parte fabricada.

50 El sustrato a tratar de acuerdo con los métodos de la presente invención puede primero limpiarse para eliminar grasa, suciedad u otras materias extrañas. Esto a menudo se realiza mediante el empleo de limpiadores alcalinos suaves o fuertes, tal como los disponibles comercialmente y usados convencionalmente en procesos de pretratamiento de metales. Ejemplos de limpiadores alcalinos adecuados para su uso en la presente invención incluyen CHEMKLEEN 163, CHEMKLEEN 177, CHEMKLEEN 2010LP y CHEMKLEEN 490MX, cada uno de los cuales está disponible comercialmente en PPG Industries, Inc. Tales limpiadores a menudo van seguidos y/o precedidos por un enjuague con agua.

60 En determinadas modalidades específicas, los métodos incluyen realizar una etapa de desengrasado alcalino, seguido de una etapa de aclarado opcional, después de lo cual se aplica la composición de la presente invención. En tales modalidades, puede usarse un compuesto conjugado que es un compuesto indicador, particularmente uno que cambia de color cuando pasa de un pH ácido/neutro a un pH alcalino. De esta manera, la porción del sustrato sobre la que está presente la composición desengrasante alcalina cambiará de color tras la aplicación de la presente composición de recubrimiento. Esto permite al usuario ver qué porción del sustrato se ha recubierto tanto por el desengrasante alcalino como por la presente composición y qué porción no.

65 Si bien lo anterior describe una modalidad particular en la cual se usa un desengrasante alcalino, pueden emplearse

muchas otras etapas dentro del alcance de la presente invención. Por ejemplo, un desengrasado alcalino puede ir seguido de una etapa de aclarado opcional, a la cual puede seguir la aplicación de una etapa de grabado alcalino, una etapa de aclarado opcional y una cubierta de conversión. La etapa de grabado alcalino puede realizarse de cualquier manera conocida por aquellos expertos en la técnica y puede incluir, por ejemplo, un tiempo de permanencia sin enjuague de 7 - 10 minutos con una etapa de enjuague opcional realizada a continuación. El recubrimiento de conversión puede ser cualquier recubrimiento de conversión conocido en la técnica, tal como un tratamiento anodizado, un recubrimiento de conversión de tierras raras, un recubrimiento de conversión de permanganato, un zirconato, un titanato o conversiones basadas en cromo trivalente. Alternativamente, puede realizarse una desoxidación ácida en lugar de la etapa de grabado alcalino. La etapa de recubrimiento de conversión puede ir seguida de una etapa de enjuague opcional y una etapa de sellado. La etapa de sellado puede incluir la aplicación de cualquiera de las composiciones de la presente invención, cuyas formulaciones ilustrativas se muestran más abajo en la Tabla II. La formulación 5 (formulación de zinc) mostrada en la Tabla II no está de acuerdo con la invención.

Tabla II. Formulaciones Ilustrativas de las Presentes Composiciones

Fórmula 1. Formulación de Tierras Raras A		
Compuesto	Cantidad	Ejemplo
Compuesto indicador	0,005 g-3 g	0,01 g-,3 g
Total de Sal(es) de Tierras Raras	0,05 g-240 g	0,1 g-1 g
Agua	balance	balance
Total	1000 g	1000 g
Fórmula 2. Formulación de Tierras Raras B		
Compuesto indicador	0,005 g-3 g	0,01 g-,3 g
Sal de Itrio	0,1 g-15 g	1 g-5 g
Agua	balance	balance
Total	1000 g	1000 g
Fórmula 3. Formulaciones de Zirconio/Zirconato		
Compuesto indicador	0,005 g-3 g	0,01 g-,3 g
Sal de Zirconio/Zirconato	0,04 g-10 g	0,8 g-1 g
Agua	balance	balance
Total	1000 g	1000 g
Fórmula 4. Formulaciones de Litio		
Compuesto indicador	0,005 g-3 g	0,01 g-,3 g
Sal de Litio	0,05 g-16 g	1 g-5 g
Agua	balance	balance
Total	1000 g	1000 g
Fórmulas. Formulaciones de zinc (no están de acuerdo con la invención)		
Compuesto indicador	0,005 g-3 g	0,01 g-,3 g
Sal de zinc	0,04 g-10 g	0,8 g-1 g
Agua	balance	balance
Total	1000 g	1000 g

Cualquiera o más de las etapas de tratamiento anteriores pueden realizarse como se conoce en la técnica, tal como mediante inmersión, pulverización, brocha, bolígrafo y similares. Después de la aplicación de las presentes composiciones, la cobertura de película del residuo generalmente está en el intervalo de 1 a 1000 miligramos por metro cuadrado, tal como de 10 a 400 miligramos por metro cuadrado. El grosor de la composición puede variar, pero generalmente es delgado, a menudo tiene un espesor de menos de 1 micrómetro, y en algunos casos de 1 a 500 nanómetros y en otros casos de 10 a 300 nanómetros.

Después del contacto con la composición de la presente invención, el sustrato puede, si se desea, aclararse con agua

y secarse.

En determinadas modalidades de la presente invención, después que el sustrato se pone en contacto con la presente composición, se pone en contacto con una composición de recubrimiento que comprende una resina formadora de película. Puede usarse cualquier técnica adecuada para poner en contacto el sustrato con tal composición de recubrimiento, que incluye, por ejemplo, el cepillado, la inmersión, el recubrimiento por flujo, la aspersion y similares. En determinadas modalidades, tal contacto comprende una etapa de electrodeposición en donde una composición electrodepositable se deposita sobre el sustrato metálico mediante electrodeposición. En el proceso de electrodeposición, el sustrato metálico que se trata, que sirve como electrodo, y un contraelectrodo eléctricamente conductor se ponen en contacto con una composición iónica electrodepositable. Tras el paso de una corriente eléctrica entre el electrodo y el contraelectrodo mientras están en contacto con la composición electrodepositable, se depositará una película adherente de la composición electrodepositable de una manera sustancialmente continua sobre el sustrato metálico. Los métodos de electrorrecubrimiento se conocen bien en la técnica.

Como se usa en la presente descripción, el término "resina formadora de película" se refiere a resinas que pueden formar una película continua autoportante sobre al menos una superficie horizontal de un sustrato al eliminar cualquier diluyente o vehículo presente en la composición o tras el curado a temperatura ambiente o temperatura elevada. Las resinas formadoras de película convencionales que pueden usarse incluyen, sin limitación, aquellas que se usan típicamente en composiciones de recubrimiento OEM de automóviles, composiciones de recubrimiento de acabado de automóviles, composiciones de recubrimiento industrial, composiciones de recubrimiento arquitectónico, composiciones de recubrimiento de bobinas y composiciones de recubrimiento aeroespacial, entre otras.

En determinadas modalidades, la composición de recubrimiento comprende una resina formadora de película termoendurecible. Como se usa en la presente descripción, los términos "termoendurecible" se refiere a resinas que se "solidifican" irreversiblemente tras el curado o la reticulación, en donde las cadenas de polímeros de los componentes poliméricos están unidas por enlaces covalentes. Esta propiedad se asocia usualmente con una reacción de reticulación de los constituyentes de la composición a menudo inducida, por ejemplo, por calor o radiación. Las reacciones de curado o reticulación pueden llevarse a cabo, además, en condiciones ambientales. Una vez curada o reticulada, una resina termoendurecible no se fundirá con la aplicación de calor y es insoluble en solventes. En otras modalidades, la composición de recubrimiento comprende una resina termoplástica formadora de película. Como se usa en la presente descripción, el término "termoplástico" se refiere a resinas que comprenden componentes poliméricos que no se unen por enlaces covalentes y, de esta manera, pueden experimentar flujo líquido al calentarse y son solubles en solventes.

En consecuencia, la presente invención se dirige además a un sustrato que tiene depositado sobre él un sistema de recubrimiento multicapa. En tales sistemas multicapa, se depositará al menos una capa de las composiciones de la presente invención. Puede depositarse cualquier número de tratamientos, enjuagues y/o capas antes de la deposición de una capa de las composiciones actuales. De manera similar, puede depositarse cualquier número de capas después de la deposición de una capa de las composiciones actuales. Por ejemplo, la presente invención se dirige además a un sustrato que comprende una capa depositada de cualquiera de las composiciones de la presente invención, seguida de una o más capas de recubrimiento adicionales depositadas sobre al menos una porción de la misma. Como se indicó anteriormente, estas capas de recubrimiento pueden ser cualquiera de las conocidas estándar en la técnica de diversas industrias, incluida, por ejemplo, la industria aeroespacial. Estos materiales son típicamente polioles poliméricos tales como los preparados a partir de la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados que incluyen monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos de hidrógeno activo tales como grupos hidroxilo. Estos polímeros se conocen convencionalmente como polímeros acrílicos que contienen hidroxilo. Los ejemplos de polioles poliméricos adecuados son polioles de poliéster y polioles de poliéter. Los polioles poliméricos pueden usarse en combinación con agentes de curado de poliisocianato. Tanto el polioli polimérico como el poliisocianato pueden prepararse a partir de materiales (ciclo)alifáticos. Otras composiciones de recubrimiento se basan en poliepóxidos en combinación con agentes de curado de poliamina. Ejemplos de recubrimientos particularmente adecuados para su uso en la industria aeroespacial incluyen, pero no se limitan a, recubrimientos de epoxi y recubrimientos de uretano. En algunas modalidades, tales recubrimientos forman cubiertas superiores. El término "cubierta superior" se refiere a una capa de recubrimiento en un sistema de recubrimiento de una o varias capas cuya superficie exterior está expuesta a la atmósfera o al entorno, y su superficie interna está en contacto con otra capa de recubrimiento o el sustrato. Ejemplos de cubiertas superiores adecuadas incluyen aquellas que cumplen con MIL-PRF-85285D, tales como los números de código de producto Deft 03W127A y Deft 03GY292, disponibles de PRC-DeSoto International, Inc., Irvine, CA. Un ejemplo de una cubierta superior es una cubierta superior de rendimiento avanzado, tales como los números de código de producto Defthane® ELT™ 99GY001 y 99W009, disponible de PRC-DeSoto International, Inc., Irvine, CA. Ejemplos de otras cubiertas superiores adecuadas son las disponibles comercialmente de PRC-DeSoto International, Inc. bajo la marca comercial DESOTHANE, que incluyen, entre otras, las cubiertas superiores de poliuretano que incluyen cualquiera de las cubiertas superiores de poliuretano DESOTHANE HS CA 8000 disponibles comercialmente de PRC-DeSoto International, Inc. Pueden usarse otras cubiertas superiores y cubiertas superiores de rendimiento avanzado en el sistema de recubrimiento de acuerdo con la presente invención, como entenderán los expertos en la técnica con referencia a esta descripción.

De acuerdo con otra modalidad, el sistema de recubrimiento multicapa comprende una cubierta de imprimación. Las composiciones de acuerdo con la presente invención son compatibles con la cubierta de imprimación basada en cromato convencional, tal como el código de producto 44GN072, disponible de PRC-DeSoto International, Inc., Irvine, CA. Alternativamente, la cubierta de imprimación puede ser una cubierta de imprimación sin cromato, tal como las composiciones de recubrimiento descritas en la Patente de EE.UU. Nos. 7,601,425 y 7,759,419, y otras imprimaciones sin cromo que se conocen en la técnica, tal como las que pueden pasar el requisito militar de MIL-PRF-85582 Clase N o MIL-PRF-23377 Clase N, también pueden usarse con la invención actual. Las cubiertas de imprimación están disponibles en PRC-DeSoto International, Inc., Irvine, CA, números de código de producto Deft 02GN083 o Deft 02GN084. La cubierta de imprimación puede depositarse sobre la capa formada a partir de la presente invención, con o sin ningún tratamiento y/o recubrimiento intermedio; puede depositarse una cubierta superior u otra capa o capas de recubrimiento sobre la imprimación.

En otra modalidad más, el sistema de recubrimiento multicapa contiene una cubierta superior autoimprimante o una cubierta superior autoimprimante mejorada. El término "cubierta superior autoimprimante", también denominado recubrimiento "directo al sustrato" o "directo al metal" puede, como su nombre lo indica, depositarse sobre un sustrato, tal como uno tratado con una composición de la presente invención, sin necesidad de imprimación. El término "cubierta superior autoimprimante mejorada", también denominada "recubrimiento directo mejorado al sustrato" se refiere a un recubrimiento que comprende una mezcla de aglutinantes fluorados funcionalizados, tal como un fluoroetilenalquilviniléter en su totalidad o en parte con otro(s) aglutinante(s). Las cubiertas superiores autoimprimantes incluyen aquellas que cumplen con TT-P-2756A. Ejemplos de cubiertas superiores autoimprimantes son los números de código de producto 03W169 y 03GY369, disponibles de PRC-DeSoto International, Inc., Irvine, CA. Ejemplos de cubiertas superiores autoimprimantes mejoradas incluyen DEFTHANE ELT / ESPT, disponible de PRC-DeSoto International, Inc., Irvine, CA. Un ejemplo de una cubierta superior autoimprimante es el número de código de producto 97GY121, disponible de PRC-DeSoto International, Inc., Irvine, CA. Pueden usarse otras cubiertas superiores autoimprimantes y cubiertas superiores autoimprimantes mejoradas en el sistema de recubrimiento de acuerdo con la presente invención, como entenderán los expertos en la técnica con referencia a esta descripción.

Las capas de recubrimiento posteriores aplicadas sobre la capa depositada a partir de la composición de la presente invención, tales como la imprimación, la cubierta superior, la cubierta superior autoimprimante y la cubierta superior autoimprimante mejorada y similares, pueden aplicarse al sustrato tratado, ya sea en húmedo o en condición de "no curado completamente" que se seca o cura con el tiempo, es decir, el solvente se evapora y/o hay una reacción química. Los recubrimientos pueden secarse o curarse de forma natural o por medios acelerados, por ejemplo, un sistema curado con luz ultravioleta para formar una película o pintura "curada". Los recubrimientos también pueden aplicarse en un estado semicurado o completamente curado.

El término "recubrimiento de conversión", también denominado "tratamiento de conversión" o "pretratamiento", significa un proceso de acabado de metal que implica la aplicación de un recubrimiento (mediante pulverización, inmersión, laminado, etc.) a una superficie metálica de manera que el recubrimiento resultante es una combinación de ambos metales en solución, así como también los metales del sustrato metálico. Estos términos incluyen un tratamiento para una superficie metálica donde un sustrato metálico se pone en contacto al menos en parte con una solución, que puede ser una solución acuosa, que tiene un metal que es un elemento diferente al metal contenido en el sustrato. Una solución acuosa que tiene un elemento metálico en contacto con un sustrato metálico de un elemento diferente, donde el sustrato se disuelve, lo que da lugar a la precipitación de un recubrimiento (opcionalmente mediante el uso de una fuerza impulsora externa para depositar el recubrimiento sobre el sustrato metálico), también se encuentra dentro del significado de los términos "recubrimiento de conversión", "tratamiento de conversión" y "pretratamiento".

Todas las cantidades descritas en la presente descripción se dan en por ciento en peso del peso total de la composición a 25 °C y una atmósfera de presión, a menos que se indique de otra forma.

Como se usa en la presente descripción, a menos que se especifique expresamente de cualquier otra manera, todos los números tal como los que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentaje pueden leerse como si estuvieran precedidos por la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece expresamente. Cualquier intervalo numérico mencionado en la presente descripción pretende incluir todos los subintervalos incorporados en el mismo. El plural abarca el singular y viceversa. Por ejemplo, aunque la invención se ha descrito en términos de "un" catión metálico inhibidor de la corrosión, "un" compuesto conjugado, "un" compuesto indicador y similares, pueden usarse mezclas de estos y otros componentes. También, como se usa en la presente descripción, el término "polímero" se refiere a prepolímeros, oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros; el prefijo "poli" se refiere a dos o más. Cuando se dan intervalos, cualquier punto extremo de esos intervalos y/o números dentro de esos intervalos puede combinarse con el alcance de la presente invención. "Incluyendo", "tal como", "por ejemplo" y términos similares significa "incluyendo/tal como/por ejemplo, pero no limitado a".

Ejemplos

Más abajo se describen ejemplos de composiciones que pueden prepararse y que están dentro del alcance de la

presente invención. Se apreciará que estos ejemplos no son exhaustivos y que otras composiciones también están dentro del alcance de la invención.

Ejemplo 1

Determinadas modalidades de las presentes composiciones pueden comprender un compuesto indicador y uno o más iones de elementos de tierras raras. De acuerdo con esta modalidad, la composición puede comprender un portador acuoso, un compuesto indicador y sales de elementos de tierras raras primero y segundo, cada sal comprende un anión y un catión, son diferente el anión de la primera y segunda sales, y el catión de la primera y la segunda sales son iguales o diferentes, en donde cada catión, individualmente, es un elemento de tierras raras. Se ha encontrado que las sales de elementos de tierras raras, tales como praseodimio, cerio, neodimio, samario y terbio, cuando se incorporan en composiciones de recubrimiento de conversión, donde las sales son mezclas de múltiples aniones, tal como un haluro y un nitrato, que influyen significativamente en los parámetros de deposición del recubrimiento de elementos de tierras raras resultante, incluida la morfología y el rendimiento del recubrimiento resultante, aunque el inventor no desea verse obligado por esto. Las composiciones de acuerdo con esta modalidad comprenden un compuesto indicador, al menos una sal de un elemento de tierras raras, tal como cerio o tanto cerio como itrio, y una combinación de iones nitrato y haluro, y opcionalmente un agente oxidante tal como H₂O₂. Las composiciones tendrán un pH neutro.

Composiciones de Elementos de Tierras Raras

Compuesto	Composición 1 ¹	Composición 2 ¹	Composición 3 ¹	Composición 4 ¹
YNO ₃	0,062	0,297	0,062	0,297
CeNO ₃	0,056	0,267	0,056	0,267
CeCl ₃	0,006	0,03	0,006	0,03
Hidrato de hematoxilina	0,1	0,475		—
Violeta de catecol	—	—	0,05	0,238
H ₂ O ₂	1 gota	1 gota	1 gota	1 gota
Agua DI	balance	balance	balance	balance
Total	800	3800	800	3800

¹Las composiciones que se muestran en esta tabla tendrán un pH neutro.

Ejemplo 2

De acuerdo con otras modalidades de la invención, las composiciones pueden comprender un portador acuoso, un compuesto indicador y un ion metálico que comprende iones de zirconio, tales como nitrato de zirconilo y hexafluorozirconato o sus combinaciones. Pueden añadirse otras sales, particularmente un nitrato metálico, tal como itrio, a la composición de acuerdo con esta modalidad. Los aditivos para esta composición incluyen una fuente de haluro, surfactantes y polivinilpirrolidona. Las composiciones de acuerdo con esta modalidad se muestran en la tabla más abajo.

Composiciones de Zirconio.

Compuesto	Composición 5 ¹
Hexafluorozirconato	0,48
Violeta de catecol	0,01
Agua DI	balance
Total	800

¹Las composiciones que se muestran en esta tabla IV tendrán un pH neutro.

Ejemplo 3

De acuerdo con otra modalidad de la invención, las composiciones pueden comprender un portador acuoso, un compuesto indicador y un ion metálico que comprende iones metálicos del Grupo IA, tales como litio, sodio y potasio o sus combinaciones. Las composiciones de recubrimiento basadas en el Grupo IA pueden comprender además contraiones tales como iones hidróxido, haluro, fosfato y carbonato o sus combinaciones. En una modalidad, la

composición puede comprender un portador acuoso, un compuesto indicador y un ion de litio, tal como carbonato de litio. Las composiciones de acuerdo con esta modalidad pueden incluir además una fuente de haluro, tal como una fuente de fluoruro, por ejemplo, fluoruro de zinc. En la tabla más abajo se muestran composiciones ilustrativas.

5 Composiciones de Litio

10

Compuesto	Composición 6¹
Carbonato de litio	1,6g
Violeta de catecol	0,0105 g
Agua DI	balance
Total	800 g

15

¹Las composiciones que se muestran en la Tabla V tendrán un pH alcalino.

Mientras que modalidades particulares de esta invención se han descrito anteriormente para propósitos de ilustración, será evidente para los expertos en la técnica que pueden hacerse numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención como se define en las reivindicaciones que se anexan.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
- 5 a) un catión metálico inhibidor de la corrosión, en donde el catión metálico inhibidor de la corrosión comprende una sal de tierras raras o una sal de litio o se selecciona de metales del Grupo IVB; y
- b) un compuesto conjugado, en donde el compuesto conjugado comprende un compuesto indicador que cambia de color cuando:
- 10 - se expone a un ion metálico; o
- se expone a un pH alcalino; o
- se expone a un pH ácido,
- en donde el compuesto conjugado comprende violeta de catecol y/o naranja de xilenol y/o hematoxilina.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la sal de tierras raras comprende una sal de praseodimio, cerio y/o itrio.
- 15 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la composición comprende además:
- un compuesto de azol; o
- agente oxidante y/o polivinilpirrolidona; o
- 20 en donde la composición tiene menos que 1 por ciento en peso de cromato y/o fosfato de metal pesado o está completamente libre de cromato y/o fosfato de metal pesado.
4. Un método para tratar un sustrato que comprende:
- 25 a) aplicar a al menos una porción del sustrato la composición de acuerdo con la reivindicación 1.
5. El método de la reivindicación 4, en donde el método comprende además tratar el sustrato antes de la aplicación de la composición de acuerdo con la reivindicación 1.
6. El método de la reivindicación 5, en donde tratar el sustrato antes de la aplicación de la composición de acuerdo con la reivindicación 1 comprende
- 30 - alcalinizar al menos una porción de la superficie del sustrato; o
- acidificar al menos una porción de la superficie del sustrato; o
- aplicar un recubrimiento de conversión al sustrato.
7. El método de la reivindicación 4, en donde el sustrato comprende metal o en donde el sustrato es no metálico.
8. Un sustrato tratado de acuerdo con el método de la reivindicación 4.
9. El sustrato de acuerdo con la reivindicación 8 que comprende:
- 40 a) una capa depositada a partir de la composición de acuerdo con la reivindicación 1;
- b) una capa de recubrimiento depositada sobre al menos una porción del mismo.
10. El sustrato de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la capa de recubrimiento del componente b comprende epoxi.
- 45 11. El sustrato de acuerdo con la reivindicación 9, en donde la capa de recubrimiento del componente b comprende uretano.

50