



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 148**

51 Int. Cl.:

**C09D 183/08** (2006.01)    **C09D 161/28** (2006.01)  
**B05D 7/16** (2006.01)    **B05D 3/10** (2006.01)  
**B05D 3/00** (2006.01)    **C08L 83/08** (2006.01)  
**C08L 61/28** (2006.01)    **C08K 5/3492** (2006.01)  
**C08K 5/057** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05820213 .6**

96 Fecha de presentación : **23.12.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1979428**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.10.2008**

54

Título: **Composición de revestimiento mecánicamente estable, fácil de limpiar, para superficies metálicas y método para revestir un sustrato que utiliza dicha composición.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.05.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.05.2011**

73

Titular/es: **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung e.V.**  
**Hansastraße 27C**  
**80686 München, DE**

72

Inventor/es: **Posset, Uwe;**  
**Schottner, Gerhard;**  
**Ford, Daniel y**  
**Deliso, Evelyn**

74

Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 359 148 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

5 **[0001]** La presente invención se refiere, en general, a un nuevo tipo de un revestimiento mecánicamente estable para superficie metálica y más preferentemente para superficies cromadas o de cromo, que comprende una composición de una resina epoxi-melamina. Este revestimiento es adecuado, entre otras cosas, para instalaciones sanitarias, por ejemplo adaptadores o accesorios sanitarios. Después de la aplicación a un sustrato metálico, se obtiene un revestimiento que tiene una estructura muy rígida y tiene una combinación única de propiedades que incluye hidrofobicidad / facilidad de limpieza, adhesión específicamente buena para cromo brillante, resistencia a la abrasión y resistencia superior a los productos químicos.

10 **[0002]** Los adaptadores sanitarios y los accesorios de las habitaciones, por ejemplo tomas de agua, cabezas de duchas, grifos de bañeras, toalleros, placas ligeras de conmutadores y similares se fabrican a menudo de metales, cuya superficie está ennoblecida decorativamente utilizando métodos galvánicos. Frecuentemente, se realiza un galvanizado de cromo, que da como resultado unas superficies altamente radiales o brillantes de alta calidad estética, que son muy estables mecánicamente, inertes químicamente y más bien resistentes contra la corrosión. Tales accesorios de agua en el campo sanitario son, en general, de uso frecuente o diario y entonces están siempre delante del usuario. Sin embargo, las superficies de este tipo tienden a ensuciarse y a estropearse fuertemente, por ejemplo, debido a la deposición de jabón, pasta de dientes o residuos minerales, por ejemplo carbonato de calcio como residuos de agua corriente. Además, las manos del usuario tocarán tales accesorios cada día, y las huellas de dedos resultantes son fácilmente visibles sobre ellos, debido al sudor de las manos que permanece visible como resultado de las características de reflexión modificadas en esta zona. Por esta razón, los accesorios tienen que limpiarse con frecuencia y regularmente. Las deposiciones tenaces de residuos minerales solamente se pueden eliminar a menudo con medios de frotamiento mecánico, y se alcanza fácilmente un punto más allá del cual la estabilidad mecánica de la superficie no es ya suficiente para resistir este impacto mecánico. Esto da como resultado arañazos y otros daños en la superficie. Por consiguiente, la superficie es incluso más susceptible de contaminación y de suciedad y, finalmente, la superficie pierde su lustre y parece que muestra desgaste. Este proceso se acelera en regiones en las que el agua es comparativamente dura, resultando reclamaciones de los usuarios finales y en último término pérdidas económicas.

15 **[0003]** Por consiguiente, los revestimientos superficiales fáciles de limpiar están sujetos con frecuencia a desarrollo de técnicas de material y de superficies. Por lo tanto, existe una pluralidad de patentes y de solicitudes de patentes que se ocupan de la investigación en este campo, por ejemplo las patentes de los Estados Unidos N° 5.644-014 y 6.245.833, las solicitudes de patentes de los Estados Unidos N° 2002/0193504 A1 y US 2004/081818, o la solicitud PCT N° WO 20/40603. No obstante, no ha sido desarrollado ningún revestimiento aceptable hasta ahora, que se pueda aplicar utilizando procesos químicos húmedos, debido a que la adhesión a la superficie de metal o de cromo, respectivamente, era insuficiente, y/o la estabilidad mecánica requerida no se podía mantener durante un periodo de tiempo comercialmente apreciable.

20 **[0004]** Las técnicas de sol-gel ofrecen la posibilidad de preparar sistemas de revestimiento híbridos inorgánicos – orgánicos como, por ejemplo, se describe en Schottner, G., Chem. Mater. 2001, 13, 3422-2435, que muestran muy buena adherencia a superficies de vidrio, o plástico. Los sistemas se adhieren también a metales básicos debido y en tanto que tales metales comprenden habitualmente grupos OH sobre su superficie. Tales revestimientos tienen también resistencia excelente a arañazos y abrasión, cuando se comparan con revestimientos meramente orgánicos o inorgánicos finos. Sin embargo, no se ha podido obtener una adhesión duradera a superficies de metales pasivos o nobles, por ejemplo a superficies de cromo o cromadas. Para solucionar este inconveniente, se han aplicado a veces solamente revestimientos muy finos ( $< 1 \mu\text{m}$ ). Estos revestimientos finos son escasamente visibles y apenas interactúan con la superficie metálica. De acuerdo con ello, estos revestimientos finos se desgastan rápidamente, dando como resultado la pérdida de propiedades mecánicas beneficiosas después de un corto periodo de tiempo de uso. En la patente de los Estados Unidos N° 6.887.367 (la patente '367) se ha propuesto pre-tratar la superficie metálica antes de revestirla activando químicamente dicha superficie utilizando una solución que contiene agentes tensioactivos y/o reduciendo la superficie con un agente reductor o corriente continua y/o activando físicamente la superficie utilizando un método de pulverización catódica. La modificación obtenida de esta manera de la superficie metálica da como resultado una condición definida de la superficie que se distingue por el hecho de que la superficie tiene una energía superficial más alta y de esta manera permite una mejor adhesión de los sistemas sol-gel sobre la superficie. Después de recubrir la superficie con un revestimiento de sol-gel, como se ha mencionado anteriormente, la impresión metálica de las superficies de cromo y la estabilidad mecánica se mantienen sustancialmente. No obstante, la química para el revestimiento descrita en la patente '367 es limitada, de tal manera que el revestimiento tendrá un espesor inferior a  $1 \mu\text{m}$ . Si se quisiera hacer este revestimiento más grueso, se agrietaría debido a que es muy frágil. Debido al revestimiento muy fino, las propiedades antioxidantes se degradan gradualmente en el transcurso del tiempo y finalmente desaparecen totalmente, lo que demuestra que las propiedades adherentes del revestimiento no son suficientes con el tiempo. Sin embargo, en la luz reflectante, en función del grado y del ángulo de iluminación, se producen fenómenos de difracción y de interferencia. Esto es debido también a la finura del revestimiento, que introduce patrones de dispersión, que son un problema. Los patrones de dispersión o patrones de interferencia vistos con revestimientos ópticos claros finos sobre un sustrato metálico son el resultado de una interacción con luz incidente sobre la superficie y el revestimiento. Este fenómeno óptico es el de un reflector típico de Bragg. Un reflector de Bragg es similar a los patrones de dispersión vistos con una mancha de aceite sobre agua en el pavimento de una autopista.

25 **[0005]** El documento EP 1 300 433 describe revestimientos fabricados de silanos modificados con perfluoropolíeter que

se describen con buena repelencia al agua / aceite, propiedades de división, resistencia química, lubricidad, durabilidad, propiedades anti-incrustantes y eliminación por frotación de las huellas de dedos. También se proporciona un filtro anti-reflexión que comprende una capa inorgánica anti-reflexión que incluye una capa superficial en forma de una capa inorgánica a base de dióxido de silicio, y una capa anti-incrustante, con preferencia de silano modificado con perfluoropoliéter, sobre la capa superficial. La capa antioxidante tiene un ángulo de eliminación con ácido oleico de hasta 5 grados, un cambio del ángulo de eliminación después del lavado con disolvente con relación al ángulo de eliminación antes del lavado con disolvente de hasta 10 %. Los revestimientos están destinados para la preparación de pantallas de visualización y de otros elementos ópticos. Los inconvenientes de esta tecnología son similares a los descritos anteriormente: solamente se pueden formar revestimientos finos (con preferencia de 1 a 10 nm), por lo tanto la resistencia a los arañazos y la durabilidad (que no está determinada) continúan siendo, por lo tanto, dudosos y, con alta probabilidad, insuficientes. Además, esta tecnología requiere disolventes fluorados para la preparación de los revestimientos, lo que no es deseable, y se requieren sistemas de capas múltiples para conseguir pleno rendimiento tal como para propiedades anti-reflexión y/o anticontaminación.

**[0006]** Se conocen a partir del documento EP 1 389 634 revestimientos de sustratos metálicos (pero no cromo) que deben prepararse utilizando silanos (per)fluorados junto con nanopartículas inorgánicas, modificadas en la superficie. Se describe que los revestimientos tienen propiedades anti-incrustantes y resistencia a los arañazos. Se consiguen espesores de capas realmente bajos ( $\ll 1 \mu\text{m}$ ) con esta composición para asegurar propiedades anti-reflectantes de la película de bajo índice de refracción (1.40). La resistencia a los arañazos de dichos revestimientos es insuficiente, y continúa siendo dudoso si se adhieren al cromo. El endurecimiento se consigue por rayos de energía activa o fotoquímicamente, lo que a menudo es inadecuado para revestimientos en el campo sanitario. Por último, la formulación no es llevada por el agua, pero se necesitan disolventes a base de agua, incluyendo fluorados y se requieren múltiples etapas de revestimiento para conseguir pleno rendimiento.

**[0007]** El documento US 4.732.787 describe un esmalte duro, resistente a la abrasión para revestir las superficies de sustancias sólidas, por ejemplo plásticos metalizados, oro, plata, aluminio, cobre, latón o bronce. La composición de revestimiento comprende sílice coloidal, trialcóxisilano, que puede estar fluorado, un trialcóxisilano epoxidado y una resina melamina – formaldehído y resina urea-formaldehído, que comprende grupos metilol.

**[0008]** El documento US 6.620.514 B1 se refiere a una composición que tiene un periodo de conservación mejorado, a pesar del hecho de que es un sol que comprende partículas de óxidos. Para esta finalidad, se mezcla un sol alcohólico de óxidos con un silano, por ejemplo epoxidado, que es hidrolizables, después de lo cual se evapora el contenido de alcohol completo. Si se desea, la composición puede contener alcóxidos opcionalmente pre-hidrolizados de aluminio, titanio y circonio, que funcionan como catalizadores para reticulación de los grupos epóxido.

**[0009]** El documento US 2003/0027020 A1 se refiere al tratamiento previo de superficies metálicas, específicamente cromo. En el ejemplo 3, se describe que el revestimiento intermedio de una superficie de cromo con un sol, obtenido mezclando alcoholes, tetraetoxilano, feniltrietoxisilano y ácido trifluoroacético, es insuficiente, cuando se realiza un corte figurado sobre la superficie revestida y el panel es expuesto entonces a condiciones climáticas húmedas. En contraste con esto, un sol producido a partir de glicidoxipropiltrietoxisilano y aminopropiltrietoxisilano se adhiere a una superficie revestida con cromo, cuando el panel de ensayo respectivo fue pre-tratado sumergiéndolo en una solución de silicato alcalino.

**[0010]** El objetivo de la presente invención es superar los inconvenientes mencionados anteriormente y proporcionar un revestimiento que tiene excelente adhesión al sustrato metálico al que debe aplicarse, independientemente del tipo de superficie del mismo, como se ha mencionado anteriormente, pero que se adhiere específicamente a superficie de cromo o cromada y que imparte una estabilidad mecánica muy buena durante un periodo de tiempo prolongado al objeto tratado con él. Además, el objetivo de la invención es proporcionar un método para revestir superficies metálicas con un revestimiento que tiene las propiedades mencionadas anteriormente, cuyo método evita al mismo tiempo el inconveniente de adhesión pobre del revestimiento a la superficie metálica.

**[0011]** Por lo tanto, la invención proporciona un método para revestir un sustrato y una composición de revestimiento de sol-gel que debe aplicarse sobre una superficie metálica pre-tratada de forma específica, por la que se solucionan los inconvenientes indicados anteriormente.

**[0012]** La composición de revestimiento de la presente invención comprende al menos los componentes (A) y (B). (A) es una mezcla fabricada de al menos los siguientes compuestos:

al menos un silano que tiene la fórmula (I)



y al menos un compuesto que tiene la fórmula (III)



en la que A es un resto orgánico que puede reaccionar con el grupo alquilol o alquiloléter de un resto alquilolamina para proporcionar un enlace de éter, R se selecciona de grupos alquileo y alquilenilo opcionalmente sustituidos, X e Y son

independientemente grupos, cuyo enlace con el átomo de silicio o de metal, respectivamente, es susceptible de hidrolización en la presencia de agua, M es un metal seleccionado de los metales del tercer grupo principal de la tabla periódica o de metales del grupo de metales de transición, que ocurren en condición trivalente o tetravalente, m es independientemente 1 ó 2 y n es 3 en el caso de que M sea un metal del tercer grupo principal o un metal de transición trivalente y es 4 en el caso de que M sea un metal de transición tetravalente, estando los compuestos de dicha mezcla parcial o totalmente hidrolizados y parcial o totalmente condensados.

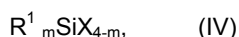
**[0013]** Más específicamente, en la fórmula (I), A contiene un anillo oxirano y/o al menos un grupo hidroxilo. Con preferencia, A es un grupo alquilo, alquiloxi, alquenoilo o alquenoiloxi sustituido que tiene de 1 a 6 y más preferentemente 3 ó 4 átomos de carbono, donde los sustituyentes constan o contienen al menos un oxirano o constan o contienen al menos uno, con preferencia dos grupos hidroxilo. Más preferentemente, A es epoxipropilo, epoxipropiloxi (glicidilo), epoxibutiloxi, hidroxietilo, hidroxipropilo, 1,2-dihidroxietilo, 1,2-dihidroxipropilo, 1,3-dihidroxipropilo, 1,2-dihidroxibutilo, 1,3-dihidroxibutilo, 1,4-dihidroxibutilo. Los grupos alquenoilo o alquenoilo opcionalmente sustituidos que representan R se seleccionan con preferencia de grupos que tienen de 1 a 8 átomos de carbono y de manera más preferidas están seleccionados de etileno, n- o iso-propileno y n- iso- y t-butileno, X representa un resto bien conocido en la técnica sol-gel para proporcionar hidrolizabilidad a los silanos a los que se fijan. Por ejemplo, X puede ser hidrógeno, halógeno, alcoxi, aciloxi, alquilcarbonilo, alcoxycarbonilo o  $-NR^2_2$ , siendo  $R^2$  un átomo de hidrógeno o de alquilo, más preferentemente cloro o bromo, o un grupo alcoxi, que tiene, por ejemplo de 1 a 4 átomos de carbono. Más preferentemente, X es metoxi o etoxi, m es preferentemente 1.

**[0014]** La mezcla (A) puede contener uno o más silanos de fórmula (II). Si solamente está presente un silano de fórmula (I), A debería contener con preferencia al menos un sustituyente oxirano o al menos dos grupos hidroxilo, al menos en el caso de que un compuesto fluorado que tiene la fórmula (VI) como se define más adelante sea parte de la composición de revestimiento. Si está presente más de un silano de fórmula (I), en este caso, al menos uno de ellos debería contener con preferencia al menos un sustituyente oxirano o al menos 2 grupos hidroxilo.

**[0015]** M de la fórmula (III) se selecciona a partir del grupo que consta de Al, Zr y Ti. Y puede tener el mismo significado que se ha definido anteriormente para X. Además, uno o más radicales Y pueden estar sustituidos por un ligando de quelación bien conocido en la técnica de química organometálica. Además, uno o más radicales pueden estar sustituidos por un grupo  $-OM(Y)_{n-1}$  o un oligómero derivado del mismo. Y puede ser también un "diente" de un ácido inorgánico u orgánico complexante o su anión.

**[0016]** La composición de revestimiento comprende, además, un compuesto silano parcial o totalmente fluorado, al menos parcialmente hidroxilado o condensado o al menos un compuesto orgánico parcial o totalmente fluorado que contiene al menos un grupo que se puede ligar a grupos hidroxilo, o una mezcla de ambos.

**[0017]** Si el compuesto es un compuesto silano, será seleccionado de compuestos que tienen la fórmula (IV)



en la que R1 es un grupo alquilo parcial o totalmente fluorado que tiene de 4 a 24 átomos de carbono, y X y m se definen como para el silano de la fórmula (I) anterior.

**[0018]** Más preferentemente,  $R^1$  es un grupo alquilo que tiene al menos 5 y con preferencia de 6 a 10 átomos de carbono parcial o totalmente fluorados en su extremo remoto del enlace con el átomo de silicio. Todavía más preferentemente, contiene, además, de 1 a 3 grupos  $CH_2$  entre dicho extremo remoto y el enlace con el átomo de silicio. X es más preferentemente un grupo alcoxi y más preferentemente metoxi o etoxi. M es con preferencia 1.

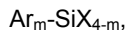
**[0019]** Si está presente al menos un compuesto silano parcial o totalmente fluorado que tiene la fórmula (IV), formará parte con preferencia de la mezcla (A).

**[0020]** Con el fin de obtener la mezcla (A), el al menos un silano que tiene la fórmula (I), el al menos un compuesto que tiene la fórmula (III), y el al menos un silano que tiene la fórmula (IV), este último si está presente, están parcial o totalmente hidrolizados y condensados. Esto se puede realizar disolviéndolos por separado en un disolvente adecuado, añadiendo una cantidad suficiente de agua y, si se requiere o se desea, un catalizador de condensación, y luego mezclando las soluciones (sols) resultantes. De manera alternativa, la hidrolización de los silanos que tienen la fórmula (I) y que tienen opcionalmente la fórmula (IV) y de los compuestos que tienen la fórmula (III) se puede realizar en una sola solución. Con esta finalidad, los compuestos que tienen la fórmula (III) se pueden disolver en un disolvente adecuado al que se añade un agente de estabilización o de quelación, con el fin de evitar que la hidrolización de los compuestos que tienen la fórmula (III) tenga lugar antes de que se añadan los silanos, debido a que los compuestos metálicos de la fórmula (III) se hidrolizan normalmente más rápidamente que los silanos, si llevan restos X e Y idénticos o comparables, respectivamente. Los silanos de fórmula (I) y, si están presentes, de fórmula (IV) se añaden entonces, ya sea directamente o disueltos en otro o en el mismo disolvente que para los compuestos de fórmula (III). Por consiguiente, se añade una cantidad adecuada de agua y, si se requiere o se desea, un catalizador de condensación a la mezcla, con el fin de iniciar la hidrólisis de los compuestos presentes allí.

**[0021]** Los disolventes utilizados para disolver los compuestos mencionados anteriormente que tiene las fórmulas (III), (IV) y/o (I) son conocidos por el técnico en la materia. Por ejemplo, se pueden seleccionar del grupo que consta de

alcoholes con preferencia que tienen de 1 a 8 átomos de carbono y alcoholes alcoxilados de fórmula  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_o-\text{O}-(\text{CH}_2)_p\text{OH}$ , en la que  $o$  es un entero con preferencia de 1 a 8 y  $p$  es un entero con preferencia de 1 a 6. El agente de estabilización o quelación se puede seleccionar, por ejemplo, de alquil acilalcanoatos o dicetonatos, más preferentemente de ésteres de metilo o etilo de ácidos acilacéticos y pueden ser, por ejemplo, ácido acetilacético o acetilacetona.

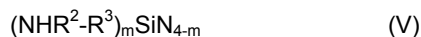
**[0022]** En una forma de realización preferida de la invención, la mezcla (A) contiene adicionalmente al menos un silano que tiene la fórmula (II)



en forma parcial o totalmente hidrolizada o condensada, en la que  $\text{Ar}$  es un grupo arilo o arilalquileo opcionalmente sustituido que tiene preferentemente de 6 a 18 átomos de carbono, y  $X$  y  $m$  se definen como para la fórmula (I) anterior. Más preferentemente,  $\text{Ar}$  es un fenilo o fenilalquileo opcionalmente sustituido, teniendo el grupo alquileo de 1 a 3 átomos de carbono.  $X$  es con preferencia un grupo alcoxi y más preferentemente metoxi o etoxi. Los silanos que tienen la fórmula (II) impartirán hidrofobicidad adicional a la composición de revestimiento. Puesto que esta composición contiene, además, al menos un compuesto fluorado, de donde resulta también un incremento de la hidrofobicidad, la adición de silanos que tienen la fórmula (II) será opcional a la descripción del técnico, en función de la cantidad de grupos fluorados presentes en la composición de revestimiento y en función del nivel de hidrofobicidad que deba obtenerse.

**[0023]** Los silanos que tienen la fórmula (II) se pueden añadir a la solución obteniendo la mezcla (A) como se define anteriormente, por ejemplo junto con el silano de la fórmula (I), ya sea directamente o disuelta en un disolvente adecuado. Tales disolventes se conocen en la técnica.

**[0024]** Como un catalizador de condensación se puede utilizar cualquier catalizador conocido en la técnica. Por ejemplo, con frecuencia se utilizan catalizadores de amina en tecnología sol-gel de silicona. Más preferentemente, el catalizador es también un compuesto silano, que tiene la fórmula (V) siguiente:



en la que  $\text{R}^2$  es hidrógeno o un alquilo opcionalmente sustituido que tiene con preferencia de 1 a 6 átomos de carbono.  $\text{R}^3$  es un grupo alquileo opcionalmente sustituido que tiene con preferencia de 1 a 8 átomos de carbono, y  $X$  y  $m$  son como se definen para el silano de la fórmula (I). Más preferentemente,  $m$  es 1, y/o  $X$  es metoxi o etoxi, y/o  $\text{R}^3$  es metileno, etileno, propileno o *n*- o isobutileno. Como será evidente para un técnico en la materia, el catalizador de silano no solamente actuará catalíticamente, sino que se integrará también en la red al menos parcialmente hidrolizada y condensada de silano(s) y compuesto(s) metálico(s).

**[0025]** Se añadirá agua a esta mezcla en una cantidad suficiente para hidrolizar al menos parcialmente y, por lo tanto, condensar los diferentes silanos y compuestos metálicos. La mezcla (A) se puede almacenar también, con preferencia bajo refrigeración, durante días o incluso meses, si se requiere.

**[0026]** Con el fin de preparar la composición de revestimiento de sol-gel de la invención, la mezcla (A) se combina con al menos un compuesto (B) que es un derivado de alquilolamina opcionalmente alcoxilado de melamina o una resina de melamina polimerizada baja, y opcionalmente con al menos un compuesto orgánico (C) parcial o totalmente fluorado, si no está presente silano de la fórmula (IV) o si se desea que esté presente un compuesto fluorado orgánico adicional en la composición de revestimiento.

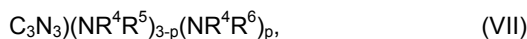
**[0027]** El derivado alquilolamina opcionalmente alcoxilado de melamina se selecciona a partir de derivados que tienen la fórmula (VI)



en la que  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  se seleccionan de manera independiente de H, hidroximetileno y alcoximetileno, con la salvedad de que al menos uno de los grupos  $\text{R}^4$  presentes en la molécula de la fórmula (VI) es un grupo hidroximetileno o alcoximetileno, en el que el resto alcoxi allí está seleccionado con preferencia a partir de metoxi, etoxi; *n*- o isopropoxi y *n*-, iso- o *t*-butoxi. De manera más preferida, de 2 a 6 grupos de  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$ , incluso de manera todavía más preferida de 4 a 6 grupos y todavía más preferida 5 grupos son tales grupos hidroximetileno o alcoximetileno.

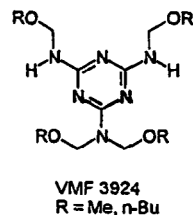
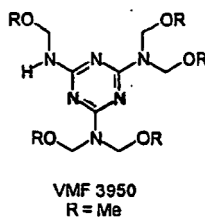
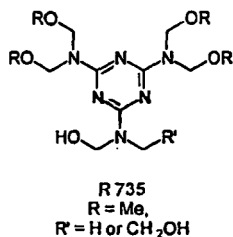
**[0028]** Aquellos grupos  $\text{R}^4$  que son alcoximetileno, son con preferencia grupos metoximetileno. Ejemplos de compuestos de fórmula (IV) se ilustran en el esquema 1.

**[0029]** La resina de melamina polimerizada baja se selecciona a partir de aquellas que tienen la fórmula (VII)



en la que  $R^4$  y  $R^5$  están definidos como para la fórmula (VI), y  $R^6$  es  $-CH_2-NR^4(C_3N_3)(NR^4R^5)_2$  o  $-CH_2-O-CH_2-NR^4(C_3N_3)(NR^4R^5)_2$ , y  $p$  es 1 ó 2. Con preferencia, más de 2 grupos  $R^4$  y  $R^5$  son grupos hidroximetileno o alcoxi metileno.

5 Esquema 1: Fórmulas moleculares de resinas de malemina



[0030] El compuesto (C) es un compuesto que puede estar ligado a grupos hidroxil libres, Por consiguiente, debería contener al menos un resto  $-COZ$ , en el que  $Z$  es  $OH$ ,  $Cl$ , un grupo anhídrido o  $NHR^2$ , en la que  $R^2$  se selecciona a partir de alquilo que tiene de uno a seis átomos de carbono., Con preferencia, contiene al menos un grupo alquilo parcial o totalmente fluorado. Más preferentemente, el compuesto (C) es de fórmula (VIII)



en la que  $R^1$  se define como para la fórmula (IV) anterior.

[0031] La composición de revestimiento se aplicará normalmente óptimamente clara.

[0032] Antes de aplicar la composición de revestimiento como se define anteriormente a una superficie metálica, por ejemplo una superficie cromada galvánicamente, la superficie metálica es pre-tratada, de acuerdo con la presente invención. El método de tratamiento previo puede ser uno de los métodos descritos en el documento US 6.887.367, por ejemplo una activación química de la superficie utilizando una solución que contiene agentes tensioactivos, una activación química de la superficie utilizando un agente reductor o corriente continua o una activación física utilizando un método de pulverización catódica, o una combinación de ellos. Por este tratamiento previo, se mejoran las características de humidificación de la superficie metálica (se reduce sustancialmente el ángulo de humidificación del agua). Además, el tratamiento previo implica una alta energía superficial a la superficie metálica. En resumen, se mejorará sustancialmente la adhesión de la composición de revestimiento como se define anteriormente que debe aplicarse posteriormente.

[0033] Se ha encontrado más conveniente utiliza uno de los métodos siguientes: Las superficies del artículo que deben revestirse son contactadas con una solución de silicato alcalino ("silicato potásico"). Por ejemplo, el artículo es sumergido en dicha solución. La solución puede contener adicionalmente un metal básico sólido, que se puede reducir fácilmente. Con preferencia, están presentes gránulos de cinc en dicha solución de silicato. El tiempo de contacto está con preferencia entre 1 minuto y una hora, y la temperatura de la solución está con preferencia en el rango de 50°C a 85°C. Después de retirar el artículo o su superficie fuera de la solución, la superficie metálica a revestir es aclarada con agua desmineralizada y opcionalmente es limpiada con una toalla húmeda con el fin de eliminar la solución de silicato adherente antes de que se seque, por ejemplo en un flujo de aire o utilizando aire comprimido.

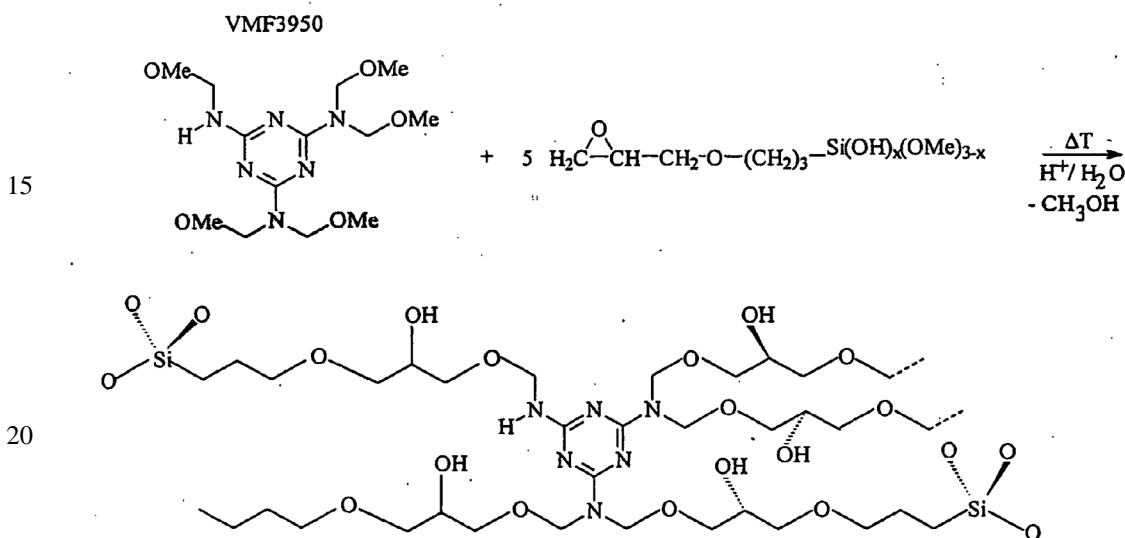
[0034] Sin desear vincularse a ninguna teoría, los inventores creen que por medio de este tratamiento, se forma una capa de transición entre la superficie metálica y el revestimiento de sol-gel. La interfaz entre la superficie metálica y la capa de silicato de sodio proporciona un enlace mecánico. La solución de silicato de sodio es capaz de penetrar dentro de la microestructura de la estructura, por ejemplo, de cromo electroplaqueado, formando de esta manera el enlace mecánico. La capa de silicato de sodio presenta a la sol-gel una superficie hidrolizada que permite la adhesión directa de los hidroxilos contenidos en la sola a la capa de silicato de sodio. De esta manera, se obtiene una buena adhesión.

[0035] La composición de revestimiento se puede aplicar entonces a la superficie metálica pre-tratada, utilizando una de las técnicas convencionales conocidas en la técnica. Ejemplos de tales técnicas son revestimiento por pulverización, por ejemplo HVLP (revestimiento de alto volumen y baja presión, que es un tipo de pistola de pulverización con aire, pistola de pulverización por atomización con campana giratoria, inmersión de la superficie en un baño de la composición de revestimiento, o revestimiento por rotación. La aplicación se puede realizar en una etapa o aplicando más de una capa, siendo secada cada capa con preferencia al menos parcialmente antes de la aplicación de la capa siguiente. El revestimiento se puede aplicar hasta un espesor final desde aproximadamente 1 hasta 15  $\mu m$ , más preferentemente

desde 2 hasta 8  $\mu\text{m}$ . Finalmente, el revestimiento se seca o se endurece sobre la superficie metálica a temperaturas entre aproximadamente 150°C y 200°C, con preferencia a una temperatura de aproximadamente 180°C. Proporcionando endurecimiento térmico o endurecimiento por secado, no son necesarios requerimientos para química de foto iniciadores.

5 **[0036]** Después de secar o endurecer la composición de revestimiento sobre la superficie metálica, grupos libres epoxi o hidroxilo en la mezcla (A) al menos parcialmente hidrolizada y condensada reaccionarán con grupos alcoxi de los restos alquilolamina ligados al núcleo de melamina del compuesto (B). Esto se puede ejemplificar a través del siguiente esquema 2, en el que se ilustra un silano de la fórmula (I), que será sometido a reacciones de hidrólisis y condensación (adición de  $\text{H}^+$  en presencia de agua, pérdida de  $\text{CH}_3\text{OOH}$  como se muestra debajo de la flecha) y reacciona con el derivado de melamina llamado VMF3950, que tiene 5 grupos metoxi.

Esquema 2:



25 **[0037]** Debería apreciarse que la incorporación de un compuesto metálico que tiene la fórmula (II) y compuesto(s) silano que tienen las fórmulas (III) y/o (IV) en la red ha sido omitida en el esquema para mayor claridad. Además, debería apreciarse que en el caso de que se desee la presencia de un compuesto (C) que tiene la fórmula (VI), este compuesto se puede ligar a grupos hidroxilo libres dentro de la red, que, sin embargo, solamente estará presente en el caso de que se haya utilizado al menos un silano que tiene la fórmula (I) para la mezcla (A), que comprende un grupo A-R, en el que A contiene o bien un grupo epoxi o más de un grupo hidroxilo.

30 **[0038]** El núcleo anular de melamina aromática  $\text{C}_3\text{N}_3$  es una estructura muy rígida. Como será evidente para un técnico en la materia, esta rigidez junto con una red muy densa (son posibles hasta seis conexiones entre un anillo de melamina y compuestos silano y/o compuesto metálico) dará como resultado un revestimiento que es mecánicamente muy estable y, por lo tanto, superior a las composiciones de revestimiento de sol-gel de la técnica anterior. Seleccionando de manera adecuada el número de los restos oxialquilo  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  en el compuesto de melamina dentro del alcance de la invención como se ha descrito anteriormente, esta estabilidad se puede adaptar finamente según se requiera. Además, la reticulación de los componentes del revestimiento de la invención da como resultado una red tridimensional heteropolimerizada. Esta estructura reticulada tersa del revestimiento significa que los productos químicos que se colocan sobre la superficie superior del revestimiento no pueden penetrar a través del revestimiento hasta el sustrato. Este comportamiento proporciona la resistencia química, como se ha descrito anteriormente.

40 **[0039]** Por otro lado, el revestimiento de la invención, después de la aplicación y el procesamiento, tiene todavía cierta ductilidad que procede de la porción orgánica de la estructura híbrida inorgánica – orgánica. Esto implica la posibilidad de proveer el revestimiento con un espesor incrementado sobre la superficie del sustrato, en comparación con la técnica anterior (ver la descripción del documento US 6.877.367 anterior). El revestimiento de la presente invención se puede aplicar al sustrato, por ejemplo, en un espesor de 1 a 25  $\mu\text{m}$ , con preferencia de 2 a 10, más preferentemente de 3 a 10 e incluso de forma más preferida de 4 a 8  $\mu\text{m}$ . A medida que se incrementa el espesor del revestimiento por encima del espesor crítico, los patrones de dispersión no son ya visibles para el ojo humano. Además, se obtiene una resistencia excelente a la abrasión.

45 **[0040]** Cuando se aplica a una superficie metálica que es pretratada como se ha descrito anteriormente, se obtiene, por lo tanto, un revestimiento con una adhesión muy buena, altamente endurecido y resistencia a la abrasión, que es fácil de limpiar. Este revestimiento es útil de manera específica, pero no exclusiva sobre superficies cromadas o de cromo,

con preferencia radiantes. No obstante, también es útil en superficies mate o radiantes mate y/o en superficies metálicas que tienen una textura. La escala de la textura puede ser de rango corto o largo, con patrones o si patrones.

**[0041]** Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran en detalle la invención.

#### Ejemplo 1

- 5 **[0042]** Se añadieron 6,51 g de etil acetoacetato a 12,32 g de aluminio sec-butóxido en 13,76 butoxietanol. Después de agitar durante un periodo de tiempo corto, se añadieron entonces 38,41 g de (3-glicidoxipropil)-trimetoxisilano, 4,96 g de feniltrimetoxisilano, 2,77 g de 3-aminopropil-trietoxisilano y 1,53 g de (hepta decafluoro-1,1,2,2-
- 10 tetrahidrodecil)trietoxisilano a la mezcla. Después de agitación adicional, se añadieron 16,06 g de agua desionizada con agitación adicional en incrementos pequeños. Después de aproximadamente una hora, la mezcla fue hidrolizada y se pudo almacenar durante un periodo de tiempo prolongado, si es necesario o si se desea, bajo refrigeración. Antes de la aplicación, se añadieron 8,9 g de butoxietanol y 8,3 g de Maprenal 3950/90 IB (pentametilolmelamina metoxilada) a 41,6 g de la mezcla hidrolizada, y la mezcla resultante se agitó hasta que se mezcló completamente.

#### Ejemplo 2

- 15 **[0043]** Un panel de cromo electrogalvanizado típico de 7,62 cm (3 pulgadas) x 20,32 cm (8 pulgadas) fue sumergido en 2500 g de solución de silicato de sodio. El panel de cromo electrogalvanizado y la solución de silicato de sodio estuvieron en contacto con 150 g de material de cinc en el fondo del matraz. El tiempo de tratamiento previo fue 5 minutos a 70°C. El panel fue aclarado con agua desionizada, después la aglomeración de silicato de sodio adherente fue restregada con una toalla de papel húmeda. El panel fue secado entonces con una cuchilla de aire, facilitando la aplicación del revestimiento.

#### 20 Ejemplo 3

**[0044]** La mezcla obtenida de acuerdo con el Ejemplo 1 se aplicó al panel de cromo pretratado del ejemplo 2 pulverizando con una pistola HVLP. El revestimiento fue endurecido entonces mediante calentamiento en un horno de convección de aire forzado en el transcurso de 2 horas a 180°C.

- 25 **[0045]** Se obtuvo un revestimiento óptimamente claro sobre el panel que tenía una combinación única de propiedades que incluye hidrofobicidad / facilidad de limpieza, adhesión a cromo brillante, resistencia a la abrasión, y resistencia química.

**[0046]** El panel de cromo revestido del ejemplo 3 fue inspeccionado y se encontró que tenía las propiedades representadas en la Tabla 1:



Tabla 1

Espesor de capa	3 – 5 $\mu\text{m}$
Resistencia a disolventes (metiletil cetona)	200 golpes (efecto no visible)
Ensayo CASS (200 horas (1))	Estable (ningún cambio significativo en el ángulo de contacto con agua)
Ensayo de flexión de mandril (3 mm)	Formación de grietas, pero no delaminación
Ángulo de contacto con agua	100°
Ángulo de rodadura	12°
Adhesión de trama característica (DIN* 53151) * Norma Industrial Alemana	Gt 0
Adhesión después de la inmersión en agua	Gt 0
Dureza de lápiz	6 H (arañazos) 9 H (deformación)
Microdureza (nanoindentador)	
Resistencia química	Ácido acético 6 N (ningún efecto), ácido fosfórico (42,5 %, ningún efecto), hidróxido amónico (6 N, ningún efecto), etanol (ningún efecto), trixon X, tensido (ningún efecto)
Módulo de elasticidad	4,23 – 4,35 GPa
(1) Las condiciones del ensayo CASS se especifican por (US) ASTM B 368. El ensayo CASS es un ensayo de pulverización con sal de ácido acético acelerada con cobre. La neblina de sal creada para este ensayo es creada a partir de una solución de 5% de cloruro de sodio en agua ASTM D1193 Tipo IV con 0,25 g de cloruro de grado de cobre reactivo ( $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) por litro de solución. La solución es suministrada a la cámara como una neblina a una temperatura de 60° a 65° a una presión de 0,08 a 0,1 MPa. El PH de esta solución se ajustó a un rango pH de 3, a 3,3 medido en una muestra de la pulverización recogida. La temperatura de la cámara se mantuvo a $49 \pm 1^\circ$ .	

5 [0047] El revestimiento obtenido de acuerdo con el Ejemplo 3 fue sometido a ensayo de resistencia a la abrasión. El panel de ensayo de cromo electrogalvanizado revestido fue sumergido en agua desionizada y frotado con una esponja Scotch Brite de acción delicada de la marca 3M (UPC 21200 00002) sin aplicar ninguna carga sobre la esponja de frotamiento. El panel de ensayo fue frotado durante 10.000 ciclos de frotamiento de vaivén utilizando un dispositivo de ensayo de frotamiento Greco Modelo D12VF1. No se observó ningún daño de indentación visual en el panel después de 10.000 ciclos de frotamiento.

#### Ejemplo comparativo

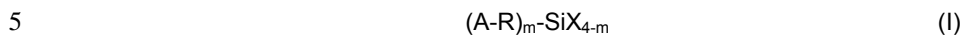
10 [0048] Se ensayó un revestimiento hidrófobo claro sobre un panel de cromo revestido galvánicamente con un espesor inferior a una  $\mu\text{m}$ . Patrones de dispersión óptica eran visibles sobre el revestimiento. El ángulo de contacto con agua se midió entre 108° y 112°. Durante los ensayos de lavado agresivos, se retiró el revestimiento. La resistencia química a productos químicos cáusticos era pobre. La resistencia química a ácido clorhídrico era buena.

## REIVINDICACIONES

1.- Una composición de revestimiento que comprende:

(A) una mezcla de al menos los siguientes compuestos:

al menos un silano que tiene la fórmula (I)



y al menos un compuesto que tiene la fórmula (III)



10

en la que A es un resto orgánico que puede reaccionar con el grupo alquilol o alquiloléter de un resto alquilolamina para proporcionar un enlace de éter, R se selecciona de grupos alquileo y alqueno opcionalmente sustituidos, X e Y son independientemente grupos, cuyo enlace con el átomo de silicio o de metal, respectivamente, es susceptible de hidrolización en la presencia de agua, M es un metal seleccionado de los metales del tercer grupo principal de la tabla periódica o de metales del grupo de metales de transición, que ocurren en condición trivalente o tetravalente, m es independientemente 1 ó 2 y n es 3 en el caso de que M sea un metal del tercer grupo principal o un metal de transición trivalente y es 4 en el caso de que M sea un metal de transición tetravalente, estando los compuestos de dicha mezcla parcial o totalmente hidrolizados y parcial o totalmente condensados.

15

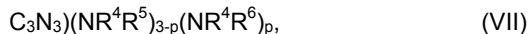
(B) al menos uno de un derivado alquilolamina de melamina seleccionado de derivados que tienen la fórmula (VI)



20

en la que  $R^4$  y  $R^5$  están seleccionados independientemente de H, hidroximetileno y alcóximetileno, con la salvedad de que al menos uno de los grupos  $R^4$  presentes en la molécula de la fórmula (VI) es un grupo hidroximetileno o alcóximetileno, o

derivados que tienen la fórmula (VII)



25

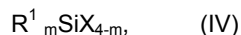
en la que  $R^4$  y  $R^5$  están definidos como para la fórmula (VI), y  $R^6$  es

$-CH_2-NR^4(C_3N_3)(NR^4R^5)_2$  o  $-CH_2-O-CH_2-NR^4(C_3N_3)(NR^4R^5)_2$ , y p es 1 ó 2; y

al menos uno del grupo que consta de

- compuestos silanos parcial o totalmente fluorados, al menos parcialmente hidroxilados y condensados que tienen la fórmula (IV)

30



en la que  $R^1$  es un grupo alquilo parcial o totalmente fluorado, y X y m son como se definen para el silano de la fórmula (I) anterior, donde el (los) compuesto(s) silano que tiene(n) la fórmula (IV) forman parte de la mezcla (A); y

35

- compuestos orgánicos (C) parcial o totalmente fluorados que contienen al menos un grupo que puede ligar con grupos hidroxilo.

2.- La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que m en la fórmula (I) es 1.

3.- La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, que comprende, además, al menos un silano que tiene la fórmula (II)



40

en forma parcial o totalmente hidrolizada y parcial o totalmente condensada, en la que Ar es un arilo opcionalmente sustituido o un grupo arilalquileo, y X y m se definen como para la fórmula (I) en la reivindicación 1, en la que el silano que tiene la fórmula (II) es parte de la mezcla (A).

4.- La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en la que m en la fórmula (II) es 1.

5.- La composición de revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que al menos uno o el único compuesto orgánico parcial o totalmente fluorado es de la fórmula (IV), como se define en la reivindicación 1.

5 6.- La composición de revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que Y en la fórmula (III) está seleccionado independientemente de átomos de halógeno o grupos alcoxi que tienen con preferencia de 1 a 4 átomos de carbono, más preferentemente de cloruro, metoxi o etoxi.

7.- La composición de revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que A-R en el silano de la fórmula (I) es con preferencia un resto glicidiloxialquilo.

10 8.- La composición de revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la mezcla como se define en (A) comprende adicionalmente un catalizador de condensación, seleccionado entre amino alquiltrialcoxisilanos.

9.- La composición de revestimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene adicionalmente un disolvente adecuado.

15 10.- La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el disolvente está seleccionado al menos parcialmente del grupo que consta de alcoholes que tienen con preferencia de 1 a 8 átomos de carbono y alcoxialcoholes de fórmula  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_o-\text{O}-(\text{CH}_2)_p\text{OH}$ , en la que o es un entero con preferencia de 1 a 8 y p es un entero con preferencia de 1 a 6.

11.- Un proceso para revestir un sustrato que tiene una superficie metálica, comprendiendo el proceso las etapas:

- 20
- proporcionar un sustrato adecuado,
  - pre-tratar el sustrato,
  - aplicar una o más capas de una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 sobre la superficie y
  - secar o endurecer cada una de las capas o una o más capas de dicha composición de revestimiento.

25 12.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la superficie metálica del sustrato es una superficie de cromo o cromada.

13.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 11 ó 12, en la que el pre-tratamiento se realiza utilizando al menos uno de los siguientes métodos:

- 30
- activar químicamente la superficie utilizando una solución que contiene agentes tensioactivos,
  - activar químicamente la superficie utilizando una solución activada que comprende grupos  $\equiv\text{Si}(\text{O}=\text{H})$ ,
  - activar químicamente la superficie utilizando un agente reductor o corriente continua,
  - activar físicamente la superficie utilizando un método de pulverización catódica, o
  - una combinación de ellos.

35 14.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el tratamiento previo se realiza poniendo en contacto la superficie con una solución de una solución de silicato alcalino o silicato potásico.

15.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicha solución de silicato o silicato potásico contiene adicionalmente cinc.

16.- Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 15, en el que dicha composición de revestimiento se aplica a un espesor final de 1 a 25  $\mu\text{m}$ , con preferencia de 3 a 10  $\mu\text{m}$  y más preferentemente de 5 a 9  $\mu\text{m}$ .