

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 644**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/08** (2006.01)

**B32B 15/06** (2006.01)

**C23F 11/18** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

**C09D 201/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2010 E 10716781 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2414464**

54 Título: **Composición de revestimiento anticorrosión**

30 Prioridad:

**03.04.2009 US 166565 P**

**14.04.2009 EP 09157874**

**27.10.2009 US 255262 P**

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

**12.12.2013**

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.**  
**(100.0%)**

**Velperweg 76**  
**6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**VISSER, PETER y**  
**HAYES, SCOTT ALAN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 433 644 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

Composición de revestimiento anticorrosión

La presente invención se refiere a una composición de revestimiento y a su uso como imprimación anticorrosión,

5 Los compuestos de cromo hexavalente se han usado mucho como inhibidores de la corrosión en pinturas y revestimientos de conversión para superficies de aluminio. Sin embargo, el cromo hexavalente es tóxico y, por tanto, se espera que sea retirado progresivamente por razones ambientales, de seguridad de los trabajadores y de normativas. Aunque se han propuesto muchos inhibidores alternativos, ninguno parece ser tan bueno, eficaz, irreversible y universal en su aplicación. Las formulaciones exentas de cromo hexavalente especialmente tienen problemas para satisfacer los estándares de resistencia a la corrosión basados en el ensayo de niebla salina ASTM  
10 B117, que es un método de la industria aeroespacial ampliamente aceptado. Durante varios años se han investigado opciones prometedoras para la protección contra la corrosión, pero su puesta en práctica ha sido problemática debido a cuestiones de compatibilidad con las tecnologías actuales.

Bucheit et al., *Corrosion Science*, 50 (1994) 205-214, describe el pretratamiento, antes del revestimiento, de sustratos de aluminio con una solución acuosa que comprende carbonato de litio e hidróxido de litio.

15 En los documentos US 6.069.197 y EP 0316066 se describen composiciones de revestimiento que contienen compuestos de litio. Las composiciones de revestimiento difieren de las soluciones de pretratamiento en que contienen una resina formadora de película. El documento US 6.069.197 describe composiciones de revestimiento que comprenden partículas de aleaciones de aluminio-litio y un polímero soluble en agua que contiene ácido carboxílico y/o grupos funcionales fosfino-ácido carboxílico. El documento EP 0316066 describe una composición  
20 inhibidora de la corrosión que comprende partículas de sílice intercambiadas con iones inhibidores de la corrosión, tal como el litio.

El documento NL 7800986 A describe una dispersión no acuosa como ingrediente anti-incrustaciones para revestimientos de base disolvente para cascos de barcos. La dispersión comprende una sal de litio, sodio, berilio, magnesio o calcio, y un fluoruro de triórgano-estaño.

25 El documento US 5089304 describe una composición que proporciona propiedades anticorrosivas para sustratos de cobre. La composición comprende un polibenzimidazol, un disolvente orgánico y, opcionalmente, una sal inorgánica tal como el cloruro de litio, para potenciar la solubilidad del polibenzimidazol.

El documento 2007/106018 A se refiere a composiciones de revestimiento curadas por humedad, basadas en polímeros con funcionalidad isocianato. Las composiciones proporcionan propiedades anticorrosivas a sustratos de  
30 acero. La composición comprende, opcionalmente, un catalizador. Los catalizadores adecuados incluyen compuestos de estaño, aminas, amidinas, guanidinas, compuestos de cinc, compuestos de cobalto, compuestos de bismuto, y sales de litio.

El documento WO 2008/138384 A describe una composición de revestimiento, que se puede quitar, para el revestimiento temporal de partes de turbinas. La composición comprende un polisiloxano, disolvente orgánico, y una  
35 carga. La carga se puede seleccionar de polvo de carbono, polvo metálico, carbonato de estroncio, carbonato de calcio, carbonato de sodio, carbonato de litio, carbonato de magnesio, y sus mezclas.

El objeto de la presente invención es proporcionar una composición de revestimiento, curable a baja temperatura, con buenas propiedades anticorrosivas que sea fácil de hacer con materiales relativamente baratos y que se puedan conseguir comercialmente, y que tenga un comportamiento robusto reproducible. Además, es un objeto de la  
40 presente invención proporcionar una composición de revestimiento anticorrosivo que tenga sensibilidad reducida a la formación de ampollas.

Estos objetos se consiguen mediante la composición de revestimiento según la presente invención, que comprende una resina formadora de película, un agente de curado para la resina formadora de película, y una sal de litio.

45 La composición de revestimiento según la presente invención es capaz de proporcionar una pasivación mejorada de las líneas rayadas durante el ensayo de corrosión, que se reconoce mediante una línea rayada brillante, mientras que otros sistemas de revestimiento exentos de cromo hexavalente muestran líneas rayadas oscuras deterioradas después de la exposición a un ensayo ASTM B117. La composición de revestimiento según la presente invención tiene también una buena resistencia a la corrosión filiforme, tiempo de empleo útil, y estabilidad. Además tiene sensibilidad reducida a la formación de ampollas de origen osmótico, y/o inducidas por la corrosión.

50 Esto es sorprendente ya que era de esperar que la adición de una sal de litio soluble en agua a una composición de revestimiento, aumentara la sensibilidad de dicha composición de revestimiento, dando como resultado más formación de ampollas de origen osmótico y, por lo tanto, sistemas de revestimientos anticorrosión insatisfactorios.

Sorprendentemente, se ha descubierto ahora, sin embargo, que la adición de una sal de litio soluble en agua a una composición de revestimiento anticorrosión puede incluso reducir la formación de ampollas y mejorar la resistencia a la corrosión.

5 La composición de revestimiento según la presente invención es, adecuadamente, una composición líquida de revestimiento. La composición puede comprender un diluyente líquido volátil, tal como un disolvente orgánico volátil o agua. La composición puede ser de base acuosa, de base disolvente, o exenta de disolvente. El término "exenta de disolvente" se define como que contiene un contenido de diluyente líquido volátil total, que incluyen agua y disolvente orgánico, de menos del 5% en peso. El término "base acuosa" se define como que contiene al menos el 5% en peso de diluyente líquido volátil, al menos 50% en peso del peso total del diluyente líquido volátil que es agua. El término "base disolvente" se define como que tiene un contenido de diluyente líquido volátil total, que incluye agua y disolvente orgánico, de al menos el 5% en peso, siendo disolvente orgánico más del 50% en peso del peso total del diluyente líquido volátil.

15 La composición de revestimiento según la presente invención es curable a baja temperatura, lo que significa que es curable, es decir, puede formar una red a una temperatura por debajo de 120°C, preferiblemente por debajo de 100°C, más preferiblemente por debajo de 80°C, incluso más preferiblemente por debajo de 50 °C, y muy preferiblemente en condiciones ambientales.

20 La resina formadora de película se puede seleccionar de, por ejemplo, resinas epoxídicas, resinas con funcionalidad hidroxilo (como poliésteres y (met)acrilatos), resinas con 1 o más grupos hidroxilo bloqueados (como los acetales), resinas de oxazolidina, resinas con funcionalidad ácido carboxílico, poliácridatos, poliuretanos, poliéteres, poli(ésteres del ácido aspártico), isocianatos (bloqueados), resinas con funcionalidad mercapto, resinas con funcionalidad amina, resinas con funcionalidad amida, resinas con funcionalidad imida (por ejemplo maleimida), resinas alquídicas, resinas que contienen al menos un enlace olefínicamente insaturado, resinas que contienen silano, resinas de polisiloxano, resinas de acetoacetato, resinas con funcionalidad fluorada (= curable), y sus mezclas e híbridos. Las resinas epoxídicas y los poliuretanos, son las resinas preferidas para usar en la composición según la presente invención. Las resinas con funcionalidad hidroxilo tienen preferiblemente una funcionalidad hidroxilo entre 2,1 y 3,5 y un peso equivalente de al menos 200 g/mol, basado en los sólidos.

30 Dentro de la memoria descriptiva, el término "resina formadora de película" incluye monómeros u oligómeros que durante el curado del revestimiento forman un sistema polimérico. Ejemplos de tales monómeros u oligómeros son los siloxanos (por ejemplo, tetra-alcoxisilano o silanos funcionalizados con funcionalidad epoxi, amina, mercaptano, u olefínica) solos o en combinación con monómeros u oligómeros orgánicos. El sistema polimérico se puede formar a partir de monómeros u oligómeros mediante diversas tecnologías, que incluyen la tecnología sol-gel.

35 Esta resina está preferiblemente presente en la composición de revestimiento según la presente invención en una cantidad del 30 - 90% en volumen, más preferiblemente 40 - 80% en volumen, y muy preferiblemente 45 - 55% en volumen, basado en la suma de los volúmenes de los componentes no volátiles de la composición de revestimiento. Los volúmenes de los componentes no volátiles se pueden medir directamente, o se pueden calcular basándonos en sus densidades.

La composición de revestimiento contiene además un agente de curado para la resina formadora de película, que depende del tipo de naturaleza de la resina formadora de película.

40 Las composiciones de revestimiento basadas en resinas de acetoacetato contienen, preferiblemente, un agente de curado basado en cetiminas.

45 Las composiciones que contienen resinas epoxídicas contienen preferiblemente un agente de curado de amina alifática o aromática, un agente de curado de poliamida, o un agente de curado basado en un tiol. Las resinas epoxídicas adecuadas son bisfenol A, bisfenol B, bisfenol F, Bisfenol A/F, novolacas y resinas epoxídicas alifáticas. Agentes de curado de amina adecuados son aminas alifáticas y sus aductos (por ejemplo Ancamine® 2021), fenalcaminas, aminas cicloalifáticas (por ejemplo, Ancamine® 2196), amido-aminas (por ejemplo, Ancamide® 2426), poliamidas y sus aductos, y sus mezclas. La relación de epoxi/NH en las composiciones de revestimiento de tipo epoxi-amina está, preferiblemente, en el intervalo de 0,6 a 2,0; más preferiblemente 0,8 a 1,7. Para composiciones de revestimiento de epoxi-amina de base disolvente, la relación de epoxi/NH es, preferiblemente, de 0,6 a 1,4; más preferiblemente de 0,8 a 1,2; y muy preferiblemente en el intervalo de 0,85 a 1,1. Para composiciones de base acuosa, la relación de epoxi/NH es, preferiblemente, de 0,6 a 2,0; más preferiblemente de 0,9 a 1,7; y muy preferiblemente en el intervalo de 1,3 a 1,7.

55 Los agentes de curado preferidos para resinas con funcionalidad hidroxilo son isocianatos e isocianuratos. Agentes de curado de isocianato adecuados son poliisocianatos alifáticos, alicíclicos y aromáticos tales como trimetilén-diisocianato, 1,2-propilén-diisocianato, tetrametilén-diisocianato, 2,3-butilén-diisocianato, hexametilén-diisocianato, octametilén-diisocianato, 2,4-trimetil-hexametilén-diisocianato, 2,4,4-trimetil-hexametilén-diisocianato, dodecametilén-diisocianato,  $\alpha,\alpha'$ -dipropil-éter-diisocianato, 1,3-ciclopentilén-diisocianato, 1,2-ciclohexilén-diisocianato, 1,4-ciclohexilén-diisocianato, 4-metil-1,3-ciclohexilén-diisocianato, 4,4'-dicrohexilén-diisocianato-metano, 3,3'-dimetil-4,4'-dicrohexilén-diisocianato-metano, m- y p-fenilén-diisocianato, 1,3- y 1,4-bis(isocianato-metil)-benceno,

1,5-dimetil-2,4-bis(isocianato-metil)-benceno, 1,3,5-triisocianato-benceno. 2,4-tolueno-diisocianato, 2,6-tolueno-diisocianato, 2,4,6-tolueno-triisocianato,  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-(o-, m- y p-xililén)-diisocianato, 4,4'-difenilén-diisocianato-metano, 4,4'-difenilén-diisocianato, 3,3'-dicloro-4,4'-difenilén-diisocianato, naftalén-1,5-diisocianato, isoforona-diisocianato, transvinilidén-diisocianato, y mezclas de los poliisocianatos anteriormente mencionados.

5 También son adecuados aductos de poliisocianatos, por ejemplo biurets, isocianuratos, alofonatos, uretdionas, y sus mezclas. Ejemplos de tales aductos son el aducto de dos moléculas de hexametilén-diisocianato o isoforona-diisocianato a un diol tal como el etilenglicol, el producto de reacción de 3 moléculas de hexametilén-diisocianato y 1 molécula de agua, el aducto de 1 molécula de trimetilol-propano a 3 moléculas de isoforona-diisocianato, el aducto de 1 molécula de pentaeritritol a 4 moléculas de tolueno-diisocianato, el isocianurato de hexametilén-diisocianato (Desmodur® N3390, de Bayer), la uretdiona de hexametilén-diisocianato (Desmodur® N3400, ex Bayer), el alofonato de hexametilén-diisocianato (Desmodur® LS 2101, de Bayer), y el isocianurato de isoforona-diisocianato (Vestano® T1890, de Hüls). Además, los (co)polímeros de monómeros con funcionalidad isocianato tales como  $\alpha,\alpha'$ -dimetil-m-isopropenil-bencil-isocianato son adecuados para su uso. Finalmente, los isocianatos anteriormente mencionados y sus aductos pueden estar presentes en forma de isocianatos bloqueados o latentes.

15 El contenido de no volátiles de la composición de revestimiento es, preferiblemente, de 35 - 95% en peso, más preferiblemente 65 - 85% en peso, y muy preferiblemente 70 - 80% en peso. Para composiciones de revestimiento de base acuosa, el contenido de no volátiles está muy preferiblemente en el intervalo de 40 - 45% en peso.

20 El contenido orgánico volátil (COV) de la composición de revestimiento (determinado según ASTM D3960) según la presente invención puede ser superior a 700 g/l, pero preferiblemente inferior a 350 g/l, más preferiblemente inferior a 250 g/l.

25 La sal de litio que está presente en la composición de revestimiento según la presente invención puede ser una sal orgánica o inorgánica de litio. Tanto el anión como el catión de la sal de litio deberán ser solubles en agua. Los polisilicatos de litio y las partículas intercambiadas con el litio (sílice) no van a ser, por lo tanto, consideradas sales de litio. La sal de litio tiene una constante de solubilidad en agua, a una temperatura de 25°C ( $K_{sp}$ ; 25°C) en el intervalo de  $1 \times 10^{-11}$  a  $5 \times 10^{-2}$ , y muy preferiblemente  $1 \times 10^{-5}$  a  $2,5 \times 10^{-2}$ . La constante de solubilidad es el producto de las concentraciones de equilibrio de los iones en una solución acuosa saturada de la respectiva sal de litio. Cada concentración está elevada a la potencia del respectivo coeficiente del ión en la ecuación ajustada. Las constantes de solubilidad para diferentes sales se pueden hallar en el *Handbook of Chemistry and Physics*.

30 Son ejemplos de sales adecuadas de litio, el carbonato de litio, fosfato de litio, sulfato de litio, y el tetraborato de litio. El carbonato de litio y el fosfato de litio son las sales preferidas. El carbonato de litio es la sal más preferida. La sal de litio está preferiblemente presente en la composición de revestimiento según la presente invención en una cantidad de 1 - 40% en volumen, basado en la suma de los volúmenes de los componentes no volátiles de la composición de revestimiento. Para composiciones de base disolvente, es más preferiblemente de 3 - 9% en volumen, basado en el volumen de película seca; para composiciones de base acuosa es más preferiblemente de 5 - 25% en volumen, y muy preferiblemente de 10 - 20% en volumen, basado en el volumen de la película seca.

35 Los volúmenes de los componentes no volátiles se pueden medir directamente, o se pueden calcular basándonos en sus densidades. Para polvos y sólidos granulares, se usa la densidad o el volumen intrínseco, en vez de la densidad o volumen másico.

40 En una realización preferida, la composición de revestimiento según la invención, comprende uno o más inhibidores adicionales de la corrosión. Ejemplos de inhibidores inorgánicos son el silicato de potasio; hidrógeno-fosfatos tales como  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{MgHPO}_4$ , y  $\text{SrHPO}_4$ ; ortofosfatos tales como ortofosfato de cinc (pigmento multifásico) co-precipitado, ortofosfato de cinc hidratado, ortofosfato de cinc y aluminio, y ortofosfato básico de cinc orgánicamente modificado; polifosfatos tales como polifosfato de aluminio y estroncio hidratado, polifosfato de magnesio y aluminio, trifosfato de cinc y aluminio, y trifosfato de magnesio y aluminio; fosfosilicatos tales como fosfosilicato de calcio y estroncio y fosfosilicato de estroncio y cinc; otros fosfatos tales como fosfato de cinc y borofosfato de estroncio; pigmentos híbridos que usan mezclas de inhibidores orgánicos e inorgánicos, tales como fosfato de cinc +  $\text{ZnO}$  +  $\text{Zn}(\text{DMTD})_2$ ; óxidos metálicos tales como óxidos de cinc, magnesio, aluminio, litio, molibdeno, estroncio, cerio, y sus mezclas; metales tales como Zn metálico, Mg metálico, y aleaciones de Mg; y pigmentos de intercambio iónico tales como pigmentos intercambiadores de iones calcio, magnesio, y litio. Se deberá indicar que el Mg metálico únicamente es adecuado para usar en composiciones de revestimiento de base disolvente, o exentas de disolvente, debido a su reactividad con el agua. Ejemplos de inhibidores orgánicos son los azoles como los imidazoles, tiazoles, tetrazoles, y triazoles como el benzotriazol (sustituido), y el 2-mercaptobenzotiazol; aminas como la N-fenil-1,4-fenilendiamina, y bases de Schiff (productos de condensación de amina con aldehído o cetona), como la N,N'-o-fenilén-bis(3-metoxi-salicilidén-imina); aminoácidos como los compuestos con el grupo triptófano-tiol, como el DMTD o la 1-fenil-2,5-ditiohidrazo-dicarbonamida; derivados de la ftalazina, como la 2-[(7-anilino-5-[1,2,4-triazolo-3,4-b]-tiadiazín-3-il)metil]ftalazín-1(2H)-ona; taninos y uracilos sustituidos; materiales que contienen el grupo ácido fosfónico como el ácido estirenofosfónico; ácido succínico; ácido (benzotiazolil) succínico; derivados de ácidos grasos como el ácido linoleico y el TEOA; sales de ácido graso de taloil; y sulfonatos.

Los inhibidores de la corrosión más preferidos son materiales que contiene magnesio, tal como magnesio metálico, óxido de magnesio, sales de oxiaminofosfato de magnesio (por ejemplo Pigmentan® 465M), carbonato de magnesio, e hidróxido de magnesio. El magnesio metálico se usa adecuadamente en forma de partículas, por ejemplo en forma de polvo, escamas, esferas, o esferoides. Se deberá indicar que el magnesio metálico y las partículas de aleación de metal magnesio requieren agentes estabilizantes específicos cuando se usan en composiciones acuosas de revestimiento. Tales agentes estabilizantes son, por lo general, conocidos y se pueden conseguir comercialmente. Los inhibidores adicionales de la corrosión están preferiblemente presentes en la composición de revestimiento en una cantidad de 0,1 - 50% en volumen, más preferiblemente 1 - 20% en volumen, y muy preferiblemente 1 - 15% en volumen, basado en la suma de los volúmenes de los componentes no volátiles de la composición de revestimiento. Los volúmenes de los componentes no volátiles se pueden medir directamente o se pueden calcular basándonos en sus densidades, Para polvos y sólidos granulares, se usa la densidad o el volumen intrínseco, en vez de la densidad o el volumen másico.

Si en la composición según la invención está presente una sal u óxido de magnesio, está preferiblemente presente en una relación de pesos de Mg:Li de al menos 0,1:1, más preferiblemente al menos 0,5:1, más preferiblemente al menos 1:1, y muy preferiblemente al menos 3:1. Esta relación es preferiblemente inferior a 30:1, más preferiblemente inferior a 25:1, incluso más preferiblemente inferior a 15:1, todavía más preferiblemente inferior a 10:1, y muy preferiblemente inferior a 8:1.

Si el magnesio metálico o la aleación de magnesio está presente en la composición según la invención, la relación de pesos Mg:Li es, preferiblemente, inferior a 500:1, más preferiblemente inferior a 300:1, más preferiblemente inferior a 250:1, incluso más preferiblemente inferior a 100:1, incluso más preferiblemente todavía inferior a 50:1, y muy preferiblemente inferior a 25:1.

Otros compuestos que pueden estar presentes en la composición de revestimiento según la presente invención son los pigmentos (por ejemplo dióxido de titanio, o amarillo de óxido de hierro), cargas inertes (por ejemplo, talco, sulfato de bario, mica, carbonato de calcio, o wollastonita), modificadores de la reología (por ejemplo, Bentone SD 2 u otros modificadores de la reología), agentes de fluencia y niveladores (por ejemplo, polisiloxanos y aditivos niveladores de poliacrilato), y disolventes (por ejemplo, cetonas tales como la metil-isobutil-cetona, compuestos aromáticos tales como xileno, alcoholes tales como alcohol bencílico, ésteres tales como acetato de butilo, y disolventes alifáticos).

La presente invención se refiere, además, al uso de la composición de revestimiento según la presente invención como una imprimación anticorrosión para revestir sustratos no féreos, tales como sustratos de magnesio, aleaciones de magnesio, titanio, aluminio, aleaciones de aluminio, y aleaciones de litio-aluminio. Un sustrato no férreo preferido son las aleaciones de aluminio. Ejemplos de aleaciones de aluminio adecuadas son las 2024-T3 (desnuda o revestida), 7075-T6 (desnuda o revestida), 6061, 6111, 5052, 5083, 5251, 5454, 7017, y 7020. La composición de revestimiento según la presente invención está también indicada para revestir sustratos féreos tales como acero, acero galvanizado con cinc, Galvalume, y Galfan.

La presente invención se refiere además al uso de la composición de revestimiento según la presente invención para revestir sustratos féreos. Ejemplos de sustratos féreos adecuados son acero laminado en frío y en caliente, acero inoxidable 304, B952 (modificado con fosfato de cinc), B1000 (modificado con fosfato de hierro), acero modificado con cinc EZG 60G, EZG 60G con modificación de fosfato de cinc, G90, y Galvanneal HIA Zn/Fe A45.

La composición de revestimiento según la presente invención también es adecuada para revestir materiales no metálicos de construcción, como plásticos, materiales compuestos termoplásticos (por ejemplo, CETEX® de Tencate), y materiales compuestos basados en prepregs o en prepregs con estructura sándwich, tales como plásticos o polímeros reforzados con fibras que se venden con el nombre Hexply®. También se pueden revestir con la composición de revestimiento según la presente invención, materiales compuestos de matriz metálica y materiales compuestos de matriz cerámica.

La composición de revestimiento según la presente invención se puede usar como una imprimación, capa de revestimiento final con autoimprimación, un revestimiento intermedio, o un revestimiento final, y puede aplicarse al sustrato, con y sin el uso de un pretratamiento exento de cromo hexavalente con una sistema sol-gel tal como AC®-131 (AC Tech), PreKote® (Pantheon Chemical), o un revestimiento de conversión química. También se puede aplicar a superficies anodizadas, tales como superficies anodizadas con ácido crómico (CAA), superficies anodizadas con ácido tartárico-sulfúrico (TSA), y superficies anodizadas con ácido bórico-sulfúrico (BSAA). La composición de revestimiento se puede usar de forma ventajosa como un revestimiento de imprimación anticorrosiva para sustratos metálicos no féreos. En una realización, la composición de revestimiento se aplica a un sustrato para formar una capa de imprimación en un sistema de revestimiento multicapas que comprenden una capa de imprimación y un revestimiento final. El revestimiento final puede ser un revestimiento transparente o un revestimiento final pigmentado. Como alternativa, el revestimiento final comprende un revestimiento base, que imparte un color y/o un efecto, aplicado sobre la capa de imprimación y una capa transparente aplicada sobre la parte superior de la capa de revestimiento base.

La composición de revestimiento es especialmente adecuada para su uso en la industria aeroespacial. La invención se refiere, además, a un procedimiento para mejorar la resistencia a la corrosión de un sustrato metálico que comprende los pasos de

- a) aplicar la composición de revestimiento según la invención al sustrato metálico, y
- 5 b) curar la composición de revestimiento aplicada.

El metal del sustrato metálico puede ser un metal no férreo, tal como aluminio o una aleación de aluminio. Como alternativa, el metal puede ser un metal férreo. El sustrato puede ser el exterior o el interior, incluyendo partes estructurales y la cabina, de un avión o de una parte del mismo.

### Ejemplos

- 10 Lista de productos químicos usados:

Material	Suministrador
<b>Disolventes</b>	
Metil-amil-cetona (CAS: 110-43-0)	Eastman Chemical Company
Xileno (CAS: 1330-20-7)	BP Chemical Ltd.
Éter glicólico de Dowanol <sup>®</sup> PM (CAS: 107-98-2)	Dow Chemical Company
Éter glicólico de Dowanol <sup>®</sup> PPH (CAS: 770-35-4)	Dow Chemical Company
Dowanol <sup>®</sup> DPnB (CAS: 29911-28-2)	Dow Chemical Company
Acetato PM (CAS: 62-38-4)	Eastman Chemical Company
Acetato de n-butilo (CAS: 123-86-4)	Eastman Chemical Company
<b>Aglomerantes y agentes reticulantes</b>	
Epikote <sup>®</sup> 828 (resina epoxídica de Bisfenol A)	Hexion Specialty Chemicals
Ancamine <sup>®</sup> 2500 (amina alifática)	Air Products and Chemicals
Desmophen <sup>®</sup> 1100 (poliol de poliéster)	Bayer AG
Desmophen <sup>®</sup> NH 1520 (resina con funcionalidad amino)	Bayer AG
Desmophen <sup>®</sup> VPLS 2142 (aldimina)	Bayer AG
Tolonate <sup>®</sup> HDT LV 2 (poliisocianato alifático)	Perstorp
Tolonate <sup>®</sup> HDT-LV (poliisocianato alifático)	Perstorp
Bayhydur <sup>®</sup> XP 2655 (isocianato hidrófilo)	Bayer AG
Anquamine <sup>®</sup> 419 (amina de base acuosa)	Air Products and Chemicals
Ancarez <sup>®</sup> AR555 (resina epoxídica de base acuosa)	Air Products and Chemicals
Macrynal <sup>®</sup> VSM 6299w/42WA (poliol acrílico de base acuosa)	Cytec Industries
NeoCry <sup>®</sup> XK-102 (emulsión acrílica)	DSM NeoResins
<b>Pigmentos, cargas inertes e inhibidores de la corrosión</b>	
Carbonato de litio, del 99,99% (CAS: 554-13-2)	Sigma Aldrich
Fosfato de litio (CAS: 10377-52-3)	Sigma Aldrich
Tetraborato de litio, purísimo p.a. (CAS: 12007-60-2)	Sigma Aldrich
Sulfato de litio, >98,5% (CAS: 10377-48-7)	Sigma Aldrich

ES 2 433 644 T3

Benzoato de litio, 99% (CAS: 553-54-8)	Sigma Aldrich
Carbonato de sodio, reactivo ACS (CAS: 497-19-8)	Sigma Aldrich
Carbonato de potasio, reactivo ACS (CAS: 584-08-7)	Sigma Aldrich
Óxido de magnesio, >99%, malla 325 (CAS: 1309-48-4)	Sigma Aldrich
Pigmentan <sup>®</sup> 465M (inhibidor de la corrosión)	Pigmentan
Heucophos <sup>®</sup> SRPP (inhibidor de la corrosión)	Heubach GmbH
Heucophos <sup>®</sup> ZPA (inhibidor de la corrosión)	Heubach GmbH
Wollastocoat <sup>®</sup> 10ES (wollastonita tratada)	Nuco Minerals Inc
Blanc fixe N (sulfato de bario)	Sachtleben Chemie GmbH
Kronos <sup>®</sup> 2310 (dióxido de titanio)	Kronos Titan GmbH
Finntalc <sup>®</sup> M 15 E (talco)	Mono Minerals OY
<b>Aditivos</b>	
MPA <sup>®</sup> 2000X (modificador de la reología)	Elementis Specialties
BYK <sup>®</sup> -346 (aditivo tensioactivo)	Byk Chemie GmbH
BYK <sup>®</sup> -358 (aditivo tensioactivo)	Byk Chemie GmbH
Surfynol <sup>®</sup> 420 (aditivo tensioactivo)	Air Products and Chemicals
Foamstar <sup>®</sup> A-10 (desespumante)	Cognis
Disperbyk <sup>®</sup> -190 (aditivo con dispersión de pigmento)	Byk Chemie GmbH
Solsperse <sup>®</sup> 32500 (aditivo con dispersión de pigmento)	Lubrizol
Silquest <sup>®</sup> A-1120 Silane (promotor de la adherencia)	Momentive Performance materials
COAT-O-SIL <sup>®</sup> 1770 (promotor de la adherencia)	Momentive Performance materials
Dynasilan <sup>®</sup> GLYMO (promotor de la adherencia)	Evonik Degussa GmbH

Material	Suministrador
<b>Otros materiales</b>	
Sol gel AC-131 CB o BB	AC Tech
PreKote <sup>®</sup>	Pantheon
SurTec <sup>®</sup> 650 RTU	SurTec Deutschland GmbH
Scotch-Brite <sup>®</sup> rojo muy fino	3M
Eclipse <sup>®</sup> revestimiento final de poliuretano (ECL-G-101, PC 233, TR-109)	AkzoNobel, Aerospace Coatings B.V.
Paneles de aluminio anodizado con ácido crómico	Surface Treatment Nederland BV
Paneles de aluminio tratados con TSA	MECAPROTEC Industries France

Métodos generales

Preparación de muestras de pinturas:

*Fase de dispersión:*

5 Se usaron dos métodos, molienda mediante un molinillo accionado a motor, o por medio de sacudidas, para hacer las dispersiones de pigmentos. Se puede usar cada uno de ellos para producir las formulaciones mencionadas en los ejemplos.

*Molienda usando un molinillo accionado a motor:*

10 La dispersión preparada se molió usando un molinillo Eiger<sup>®</sup> accionado a motor (cámara de molienda de 50 cm<sup>3</sup>) relleno con 150 gramos de medio de molienda, Zirconox<sup>®</sup>, con un tamaño de 1,7 - 2,4 mm. Se hacen pasar las dispersiones a través de la cámara de molienda hasta que se consigue una finura de molienda inferior a 25 µm.

*Dispersión por medio de sacudidas:*

15 Se pueden usar las sacudidas como un método alternativo a la molienda con un molinillo accionado a motor. Se prepararon aproximadamente 150 ml de dispersión en una jarra de vidrio de 370 ml. Se añadieron a la mezcla 400 gramos de medio de molienda Zirconox<sup>®</sup> (1,7 - 2,4 mm). Se pusieron las muestras en un agitador por sacudidas Skandex<sup>®</sup> para pinturas, hasta que la finura de molienda fue inferior a 25 µm. Después de sacudir las mezclas se filtraron para retirar el medio de molienda antes de añadir la fase de asentamiento.

*Fase de asentamiento:*

20 Después de dispersar el Componente A se completa la adición de los ingredientes restante mientras que se agita. Antes de la aplicación, se almacenaron todas las muestras durante al menos 24 horas para asegurarse de que las muestras eran estables.

*Mezclado de las muestras para su aplicación:*

El Componente B se añade bajo agitación para asegurar una mezcla suficiente para obtener muestras homogéneas. Esto es especialmente importante para las muestras de base acuosa.

*Preparación de los paneles de ensayo:*

25 A menos que se describa específicamente otra cosa, los paneles de ensayo son, habitualmente de 7,5 cm x 15 cm (3 x 6 pulgadas) y 0,8 mm de espesor. La aleación y los pretratamientos se describen en cada ejemplo. Antes de la aplicación de los revestimientos los paneles de ensayo se someten a un método específico de pretratamiento.

Antes del pretratamiento, los paneles se desengrasan usando una solución limpiadora habitual con disolvente (40% en peso de alcohol isobutílico 60% en peso de acetato de n-butilo) seguido de uno de los siguientes pretratamientos:

30 *Método A: Scotch-Brite<sup>®</sup> / Limpieza con disolvente*

El panel se raspa suavemente usando un 3M Scotch-Brite<sup>®</sup>, almohadilla roja muy fina. A esto le sigue la limpieza de residuos usando el disolvente limpiador. Los paneles están preparados para la aplicación directamente después del pretratamiento.

*Método B: Aplicación sol-gel:*

35 Los paneles se raspan usando un 3M Scotch-Brite<sup>®</sup>, almohadilla roja muy fina, junto con una solución limpiadora alcalina (por ejemplo Turco<sup>®</sup> Jet Clean 91, de Henkel Technologies) para obtener una superficie mojada uniformemente con una película agua durante al menos 30 segundos. El panel se enjuaga y se aplica el sol-gel (AC-131 CB o BB de AC Tech) usando un rociador manual, o se atomiza usando una pistola de rociado HVLP con una presión de 500 kPa (5 bar). Se aplica un revestimiento del material nebulizado que cubre los sustratos. Se deja que se sequen los paneles en condiciones ambientales y se pueden revestir 1 - 2 horas después de la aplicación del sol-gel.

*Método C: Aplicación de PreKote<sup>®</sup>:*

45 Se rocía de PreKote<sup>®</sup> sobre el panel, se raspa suavemente usando un 3M Scotch-Brite<sup>®</sup>, almohadilla roja muy fina, se deja reposar la sustancia durante 2 minutos, y se repite el paso de abrasión con PreKote<sup>®</sup>, se finaliza enjuagando con agua, se asegura una superficie mojada uniformemente con una película de agua durante al menos 30 segundos (de lo contrario se repite el paso 2), se dejan secar los paneles en condiciones ambientales, se aplica el revestimiento después de 1 - 2 horas de tiempo de secado.

*Método D: SurTec® 650 RTU:*

Los paneles se raspan usando un 3M Scotch-Brite®, almohadilla roja muy fina, junto con una solución limpiadora alcalina (por ejemplo Turco® Jet Clean 91, de Henkel Technologies) para obtener una superficie mojada uniformemente con una película agua durante al menos 30 segundos. El panel se enjuaga y se aplica SurTec® 650 RTU (preparado para usar) usando una pistola de rociado HVLP con una presión de 500 kPa (5 bar) para atomizar el material. Se almacenan los materiales en condiciones ambientales, 23 ± 2°C / 50 ± 5% de HR, durante 1 - 2 horas antes de la aplicación. El material SurTec® se puede aplicar también mediante un procedimiento de inmersión.

*Método E: Pretratamiento del acero:*

Después del paso de limpieza, los paneles se pulen usando una lijadora. Inicialmente, el panel se lija con papel de lija P80 seguido de un P220. Se limpian los paneles usando un disolvente limpiador antes de la aplicación de la pintura. Las muestras de pintura se tienen que aplicar tan pronto como sea posible dentro de la hora siguiente al pulido.

*Aplicación de revestimientos para los ensayos:*

Los paneles se revisten habitualmente por medio de rociado usando una pistola de rociado HVLP, alimentada por gravedad. Se deja que los revestimientos se integren durante 30 minutos después de mezclar los componentes separados. En todos los ejemplos habitualmente se aplica un revestimiento final de poliuretano, el revestimiento final Eclipse® que se puede conseguir comercialmente (ECL-G-101, de AkzoNobel Aerospace Coatings) se usa con la solución de curado PC 233 y el reductor TR-109.

Ensayos realizados:

Finura de molienda: El ensayo se realiza según ISO 1524. En resumen, se aplica pintura a un calibrador Hegman usando una rasqueta. La finura de molienda se define como el lugar donde son claramente visibles partículas sólidas discretas en la muesca del calibrador. Este valor (finura de molienda) se expresa en la escala Hegman o en micrómetros (µm).

Espesor de película seca: el ensayo se realiza según ISO 2808. En resumen, esta es una medida de precisión no destructiva para medir el espesor un sistema de pintura secada usando un instrumento de corrientes parásitas. Estos instrumentos trabajan sobre el principio de que un campo magnético de alta frecuencia, generado en el sistema de sonda del instrumento, producirá corrientes parásitas en un conductor sobre el que se sitúa la sonda, y que la amplitud y la fase de estas corrientes son una función del espesor de un revestimiento no conductor presente entre el conductor y la sonda. (Ejemplos de los instrumentos son el Fischer Isoscope® MP1C para sustratos no féreos y el Fischer Dualscope® para sustratos féreos y no féreos).

Ensayo de adherencia en retículo: El ensayo se realiza según ISO 2409 después de 7 días de curado y 7 días de inmersión en agua. En resumen, el método de ensayo se ejecuta rayando, a través del revestimiento hasta llegar al panel metálico, con una cuchilla afilada, un primer conjunto de 6 líneas paralelas (separadas 2 mm). Se raya luego un segundo conjunto similar de líneas sobre el panel con un ángulo de 90° respecto al primer conjunto. Después de esto, una tira de cinta revestida con un adhesivo sensible a la presión se presiona sobre la superficie pintada, sobre la porción rayada del panel de ensayo, y se retira rápidamente. Se evalúa el revestimiento cualitativamente según la cantidad de pintura que es retirada por el adhesivo de la cinta.

Escala de evaluación del ensayo en retículo:

Escala	Gt 0	Gt 1	Gt 2	Gt 3	Gt 4	Gt 5
Área afectada en el área cortada en retículo	Ninguna	< 4%	4 - 30%	30 - 50%	50 - 60%	> 60%

Ensayo de resistencia a la corrosión (ASTM B117) y clasificación:

La resistencia a la corrosión de las partes revestidas se mide por medio del ensayo estándar de niebla salina para pinturas y barnices, descrito en ASTM B117. En este ensayo, se colocan las partes en una cámara mantenida a temperatura constante (por ejemplo, 35°C), donde están expuestas a una rociado fino (niebla) de una solución salina al 5 por ciento, durante periodos de tiempo especificados.

Antes de someter los paneles al ensayo de corrosión, se hace un rayado (preferiblemente una cruz de San Andrés, de 200 - 250 µm de profundidad y 1 mm de ancho, teniendo la raya una forma de U), rayándolo mecánicamente. Después del rayado, la parte trasera de los paneles se tapa con cinta (por ejemplo Texaflex® 4163) para impedir la corrosión de la parte trasera y de los bordes de los paneles.

## ES 2 433 644 T3

Los paneles se evalúan por el aspecto del rayado (oscuro, negro, brillante), los productos de corrosión en el rayado (calculando el % de área afectada del área total rayada). La corrosión alrededor del rayado se evalúa midiendo el desplazamiento de la corrosión, o el tamaño de las ampollas de corrosión, a partir del rayado.

Clasificación de la formación de ampollas de origen osmótico en las muestras pintadas:

- 5 El método se realiza como se describe en ASTM D714. Se usa para evaluar el tamaño de las ampollas de origen osmótico usando una escala para tamaños de ampollas de 10 a 0 (10 es perfecto, sin ampollas, 9 significa muy pequeñas, y 3 significa grandes ampollas) y, en segundo lugar, la densidad de las ampollas (E = escaso, M = medio, D = denso). Esta clase de evaluación se realiza directamente después de la inmersión en agua o la realización del ensayo de corrosión de sustratos pintados.
- 10 Ejemplo 1: Uso de carbonato de litio en un ejemplo de revestimiento epoxídico de base disolvente
- Este ejemplo demuestra el efecto del uso de una sal de litio en un experimento de selección, comparado con varios inhibidores de la corrosión diferentes, exentos de cromo, recomendados para aleaciones de aluminio (polifosfato, por ejemplo Heucophos<sup>®</sup> SRPP, y un ortofosfato de aluminio y cinc hidratado, por ejemplo Heucophos<sup>®</sup> ZPA, sal de aminofosfato de magnesio, Pigmentan<sup>®</sup> 465M).
- 15 Tabla 1.1: Formulaciones para obtener 250 ml de producto mixto

Componente A	1-A	1-B	1-C	1-D	1-E
Fase de dispersión					
Metil-amil-cetona	23,36	11,81	20,71	21,08	20,97
Epikote <sup>®</sup> 828	23,40	18,97	10,57	110,76	10,70
Solsperse <sup>®</sup> 32500	3,65	3,69	6,95	5,76	5,73
Kronos <sup>®</sup> 2310	27,34	27,64	40,36	41,08	40,85
Carbonato de litio		59,85			
Pigmentan <sup>®</sup> 465M			22,73		
Heucophos <sup>®</sup> SRPP				31,95	
Heucophos <sup>®</sup> ZPA					33,97
Blanc Fixe N			47,63	48,48	48,21
Wollastocoat <sup>®</sup> 10 ES	105,47	24,36	37,64	38,31	38,10
MPA <sup>®</sup> -2000X	2,94	2,97	2,41	2,45	2,44
Equipo de disolución a alta velocidad					
Metil-amil-cetona	0,00	11,81	5,94	6,04	6,01
Epikote <sup>®</sup> 828	0,00	18,97	15,29	15,56	15,48
Molienda en molinillo a motor					
Fase de asentamiento					
Epikote <sup>®</sup> 828	51,29	37,54	47,55	47,34	47,55
Metil-amil-cetona	17,39	17,47	14,69	14,62	14,67
BYK <sup>®</sup> 358N	2,54	2,57	1,24	1,24	1,24
Componente B					
Xileno	20,00	20,30	21,98	21,88	21,98
Ancamine <sup>®</sup> 2500	54,12	54,70	51,15	50,93	51,15

## ES 2 433 644 T3

Silano Silquest® A-1120	6,76	6,25	7,03	7,00	7,03
Total	338,25	318,88	353,85	364,47	366,06
Propiedades generales de la pintura					
Densidad (kg/l)	1,35	1,28	1,42	1,46	1,46
Epoxi/amina	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
No volátiles, % en peso	74,67	72,95	75,27	76,11	76,20
No volátiles, % en volumen	60,84	61,27	60,57	60,75	60,73
PVC	28,410	28,50	29,50	29,60	29,80
COV menos agua	340,00	345,00	350,00	348,00	348,00

### Preparación de las muestras:

5 Se preparó el Componente A según el siguiente procedimiento: se añadieron todos los componentes en el orden mostrado en la Tabla (de arriba abajo) a un bidón de 500 ml de un equipo de disolución a alta velocidad. Se añadieron todos los ingredientes con agitación. Después de la adición del MPA® 2000X, se dispersó la mezcla durante 10 minutos adicionales teniendo un buen vórtice dispersante (2.000 - 3.000 rpm), que depende de la viscosidad, para conseguir una temperatura mínima de 55°C para activar el agente reológico MPA-2000X. La temperatura no excedió los 70°C. Se añadió el Epikote® 828 restante y la metil-amil-cetona y las formulaciones se molieron con un molinillo Eiger® accionado a motor para conseguir una finura de molienda de menos de 25 µm. A 10 continuación, se añadió la fase de asentamiento (Epikote® 828, metil-amil-cetona, y BYK® 358N), en este orden, mientras que se agitaba la mezcla para completar el Componente A. La solución de curado, el Componente B, se preparó por separado mezclando con una espátula.

Para este ejemplo se prepararon paneles 2024 T3 revestidos y desnudos según el método A de pretratamiento.

15 Se añadió el Componente B al Componente A, y se agitó hasta obtener una mezcla homogénea. 30 minutos después de realizar la mezcla, se aplicaron las pinturas en forma de un revestimiento húmedo para obtener un espesor de película seca de 20 - 30 µm. Los paneles revestidos se dejaron curar durante una noche a 23 ± 2°C / 50 ± 5% de HR. Se aplicó un revestimiento final de base poliuretano, Eclipse® (ECL-G-101), en 2 manos, con 30 minutos de evaporación entre cada mano, consiguiendo un espesor de película seca de 60 - 70 µm.

Todas las muestras se curaron a 23 ± 2°C / 50 ± 5% de HR durante 7 días antes de comenzar el ensayo.

20 Tabla 1.2: Adherencia

Muestra	Descripción	Adherencia 7 días		Adherencia después de 7 días de inmersión en agua	
		2024 T3 sin revestir	2024 T3 revestido	2024 T3 sin revestir	2024 T3 revestido
1-A	Ref. Neg.	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
1-B	Carbonato de litio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
1-C	Pigmentan® 465M	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
1-D	Heucophos® SRPP	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
1-E	Heucophos® ZPA	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0

Tabla 1.3: Observaciones después de 500 horas de exposición a niebla salina neutra

500 horas de niebla salina neutra (ASTM B117)									
2024 T3 sin revestir					2024 T3 revestido				
Muestra	Inhibidor	Rayado	Productos de corrosión	Desplazamiento desde el rayado	Ampollas	Rayado	Productos de corrosión	Desplazamiento desde el rayado	Formación de ampollas
1-A	Ref. Neg.	Oscuro	40% % de área rayada	0 mm	10	Oscuro	25%	0 mm	ASTM D714
1-B	Carbonato de litio	Brillante	< 2%	0 mm	10	Brillante	< 2%	0 mm	10
1-C	Pigmentan® 465M	Oscuro	40%	0 mm	10	Oscuro	25%	0 mm	10
1-D	Heucophos® SRPP	Oscuro	25%	0 mm	10	Oscuro	50%	0 mm	10
1-E	Heucophos® ZPA	Oscuro	30%	0 mm	10	Oscuro	30%	0 mm	10

Tabla 1.4: Observaciones después de 2.000 horas de exposición a niebla salina neutra

2.000 horas de niebla salina neutra (ASTM B117)									
2024 T3 sin revestir					2024 T3 revestido				
Muestra	Inhibidor	Rayado	Productos de corrosión	Desplazamiento desde el rayado	Ampollas	Rayado	Productos de corrosión	Desplazamiento desde el rayado	Formación de ampollas
1-A	Ref. Neg.	Negro	60% % de área rayada	4 mm	10	Negro	35%	2,5 mm	10
1-B	Carbonato de litio	Brillante	45%	1 mm	10	Brillante	20%	1 mm	10
1-C	Pigmentan® 465M	Oscuro	80%	1 mm	10	Oscuro	40%	1 mm	10
1-D	Heucophos® SRPP	Oscuro	80%	3 mm	10	Oscuro	50%	1 mm	10
1-E	Heucophos® ZPA	Oscuro	70%	1 mm	10	Oscuro	40%	1 mm	10

- 5 Todas las muestras proporcionaron una buena adherencia a ambos sustratos. Los paneles se examinaron, inicialmente, después de 500 horas de exposición a niebla salina neutra. Ya después de este tiempo de exposición, todos los inhibidores de la corrosión que se podían conseguir comercialmente mostraron rayas oscuras con significativos depósitos de productos de corrosión de color blanco, con una estructura muy densa. No se observaron ampollas inducidas por la corrosión a lo largo de las rayas, ni ampollas de origen osmótico sobre la cara del panel. Una diferencia notable fue el hecho de que la muestra que contenía carbonato de litio no mostraba oscurecimiento del rayado sino que, en vez de eso, mostraba un rayado brillante casi sin productos de corrosión. Esta observación es especial debido a que ninguno de los inhibidores de la corrosión exentos de cromo sometidos a ensayo ha mostrado este comportamiento. Esta observación indica que el carbonato de litio está proporcionando una pronta y eficaz pasivación del rayado donde los otros inhibidores están carentes de esta propiedad y muestran ya cantidades significativas de productos de corrosión después de 500 horas de exposición. Después de alargar el ensayo de corrosión a 2.000 horas, la muestra con carbonato de litio permanecía brillante. La muestra recoge más depósitos en el rayado. Si se compara con el área afectada y con la densidad de los inhibidores comparativos, la cantidad y el espesor de estos depósitos de corrosión son significativamente inferiores.
- 10
- 15 Las observaciones son similares para las aleaciones de aluminio 2024 T3 revestidas y desnudas. Sobre los paneles 2024 T3 revestidos y desnudos se puede observar algo de desplazamiento desde el rayado. La muestra con carbonato de litio presenta una cantidad inferior de desplazamiento y menos corrosión por picaduras en el rayado, comparado con el los inhibidores de la corrosión que se pueden conseguir comercialmente en el actual tecnología punta.
- 20 Estas observaciones indican que el carbonato de litio exhibe una buena naturaleza anticorrosiva cuando está incorporado en los revestimientos.

Ejemplo 2: Aplicación de diversas sales de litio en una composición de revestimiento de epoxi-amina de base disolvente.

- 25 Este ejemplo demuestra la actividad de las sales de litio, en general, si se comparan con sales alternativas de carbonatos y una carga inerte comúnmente usada. Se seleccionaron varias sales de litio para ser incorporadas en las formulaciones de pinturas. Todas las sales se añadieron a la formulación en el mismo volumen de película seca, basada en la densidad de la sal de litio.

Tabla 2.1: Formulaciones para obtener 250 ml de producto mixto

	Formulación							
	2-A	2-B	2-C	2-D	2-E	2-F	2-G	2-H
Componente A								
Metil-amil-cetona	41,06 g	41,06 g	42,33 g	41,06 g				
Solsperse® 32500	7,00 g	7,00 g	7,21 g	7,00 g				
Epikote® 828	73,94 g	73,95 g	76,24 g	73,95 g				
Carbonato de litio	47,29 g							
Fosfato de litio		56,91 g						
Tetraborato de litio			53,13 g					
Sulfato de litio				49,29 g				
Benzoato de litio					51,53 g			
Carbonato de sodio						56,69 g		
Carbonato de potasio							54,22 g	
Wollastocoat® 10ES								64,98 g
Blanc fixe N	30,21 g	30,22 g	31,15 g	30,22 g				
Wollastocoat® 10 ES	23,88 g	23,88 g	24,62 g	23,88 g				
Kronos® 2310	25,60 g	25,60 g	26,39 g	25,60 g				

## ES 2 433 644 T3

MPA <sup>®</sup> -2000 X	2,43 g	2,43 g	2,50 g	2,43 g				
BYK <sup>®</sup> -385-N	1,25 g	1,25 g	1,29 g	1,25 g				
Componente B								
Xileno	22,14 g	22,14 g	22,83 g	22,14 g				
Ancamine <sup>®</sup> 2500	51,53 g	51,53 g	53,13 g	51,53 g				
Silano Silquest <sup>®</sup> A-1120	7,08 g	7,08 g	7,30 g	7,08 g				
Peso total	333,41 g	343,04 g	348,12 g	335,42 g	337,66 g	342,81 g	340,35 g	351,11 g

Preparación de la muestra:

El componente A se preparó según el siguiente procedimiento:

- 5 Todos los componentes se añadieron, con agitación, a una jarra de vidrio de 370 ml. Después de la adición del componente final, se añadieron a la mezcla 400 gramos de cuentas de Zirconox<sup>®</sup> (1,7 - 2,4 mm). Las sales se dispersaron a un tamaño de partícula inferior a 25 µm agitando mediante sacudidas durante 10 a 30 minutos en un agitador por sacudidas para pinturas, Skandex<sup>®</sup>. Después de agitar mediante sacudidas, se filtraron las mezclas. El componente B se preparó por separado.

Para este ejemplo, los paneles 2024 T3 desnudos y revestidos se prepararon según el método A de pretratamiento.

- 10 El componente B se añadió al componente A, y la mezcla se agitó hasta obtener una mezcla homogénea. 30 minutos después de realizar la mezcla, se aplicaron las pinturas en forma de revestimiento húmedo para obtener un espesor de película seca de 20 - 30 µm. Después de dejar curar durante una noche en condiciones ambientales, se aplicó un revestimiento final de base poliuretano, Eclipse<sup>®</sup> (ECL-G-101), en 2 manos, con 30 minutos de evaporación entre cada mano, consiguiendo un espesor de película seca de 60 - 70 µm. Todas las muestras se curaron a 23 ± 15 °C / 50 ± 5% de HR durante 7 días antes de hacer el ensayo.

Tabla 2.2: Adherencia

Muestra	Descripción	Adherencia 7 días		Adherencia después de 7 días de inmersión en agua	
		2024 T3 desnudo	2024 T3 revestido	2024 T3 desnudo	2024 T3 revestido
2-A	Carbonato de litio	Gt 0	Gt 2	Gt 0	Gt 0
2-B	Fosfato de litio	Gt 0	Gt 2	Gt 0	Gt 0
2-C	Tetraborato de litio	Gt 0	Gt 5	Gt 5	Gt 2
2-D	Sulfato de litio	Gt 0	Gt 2	Gt 5	Gt 2
2-E	Benzoato de litio	Gt 2*	Gt 2*	Gt 5*	Gt 5*
2-F	Carbonato de sodio	Gt 0	Gt 0	Gt 5	Gt 5
2-G	Carbonato de potasio	Gt 0	Gt 0	Gt 5*	Gt 5*
2-H	Wollastocoat 10 ES	Gt 0	Gt 2	Gt 1	Gt 1

\* pérdida de adherencia en la interfase imprimación/revestimiento final

Tabla 2.3: Observaciones después de 500 horas de exposición a niebla salina neutra

		500 horas de niebla salina neutra (ASTM B117)							
		2024 T3 sin revestir			2024 T3 revestido				
Muestra	Descripción	Rayado aspecto visual	Productos de corrosión, % de área rayada	Desplazamiento desde el rayado	Ampollas ASTM D714	Rayado Aspecto visual	Productos de corrosión % de área rayada	Desplazamiento desde el rayado	Ampollas ASTM D714
2-A	Carbonato de litio	Brillante	2%	1 mm	10	Brillante	2%	0,5 mm	10
2-B	Fosfato de litio	Sin brillo	10%	0 mm	10	Sin brillo	ninguno	0 mm	10
2-C	Tetraborato de litio	Brillante	0%	0 mm	7 D	Brillante	ninguno	0 mm	7 M
2-D	Sulfato de litio	Brillante	5%	2 mm	3 D	Brillante	2%	0 mm	4 D
2-E	Benzoato de litio	Brillante	0%	0 mm	3 M	Brillante	ninguno	0 mm	3 M
2-F	Carbonato de sodio	Negro	10%	0 mm	0 D	Negro	2%	0 mm	0 D
2-G	Carbonato de potasio	Negro	25%	3 mm	8 M	Negro	55%	1 mm	8 M
2-H	Wollastocoat 10ES	Negro	50%	4 mm	10	Negro	80%	4 mm	10

- 5 Comparando las composiciones que contienen sales de litio, en los que se refiere a las cargas inertes y a los carbonatos alternativos, muestran una diferencia clara en el aspecto del rayado. Se observan rayas brillantes, luminosas, con una reducida cantidad de productos de corrosión presentes, que sugieren un mecanismo de pasivación. Debido al riesgo de formación de ampollas de origen osmótico, no es común incluir estos tipos de sales solubles en los revestimientos a estos altos niveles. Esto se confirma mediante la evaluación de la formación de ampollas usando la escala de ASTM D-714 después de la exposición en la niebla salina neutra, El carbonato de litio y el fosfato de litio no muestran ningún signo de formación de ampollas de origen osmótico. Este efecto osmótico se observa también claramente cuando se realizan los ensayos de adherencia. Todas las sales excepto el fosfato de litio y el carbonato de litio muestran fallos de adherencia después de la inmersión en agua.
- 10 El fosfato de litio, que tiene la solubilidad más baja, muestra el grado más bajo de brillo en el rayado. Comparado con las sales de sodio y de potasio, el comportamiento de la sal de litio es notable y mucho mejor. Los resultados demuestran que el ión de litio, y específicamente la sal, es el principal responsable del efecto de pasivación en el rayado. La baja solubilidad significa una cantidad inferior de iones en la solución, que da como resultado rayas sin brillo pero todavía limpias, mientras que una alta solubilidad significa altos niveles de iones de litio en el rayado y en las rayas brillantes. Sin embargo, todas las muestras que contienen litio muestran una cantidad inferior de productos de corrosión en el rayado y un aspecto significativamente diferente comparado con las muestras desinhibidas. Estas observaciones demuestran que la adición de sales de litio a las formulaciones de revestimiento mejora la protección contra la corrosión.
- 15
- 20 Ejemplo 3: Efecto sinérgico del carbonato de litio con otros inhibidores de la corrosión exentos de cromo en un revestimiento de epoxi-amina de base disolvente
- Actualmente, se pueden conseguir en el mercado muchos y diferentes inhibidores de la corrosión exentos de cromo. Sin embargo, muchos de estos inhibidores no son capaces de proporcionar suficiente protección al rayado de las aleaciones de aluminio y de otros metales. Con frecuencia, se observa el oscurecimiento del rayado y la pronta formación de sales (productos de corrosión). Este ejemplo demuestra un efecto sinérgico del carbonato de litio con los inhibidores que actualmente se pueden conseguir comercialmente (polifosfato, por ejemplo Heucophos® SRPP, y un fosfato de cinc, por ejemplo Heucophos® ZPA, sal de magnesio de oxiaminofosfato, Pigmentan® 465M).
- 25

Tabla 3.1: Formulación para obtener 250 ml de pintura mixta

Componente A	3-A	3-B	3-C	3-D	3-E	3-F	3-G	3-H
Fase de dispersión								
Metil-amil-cetona	21,10	21,08	20,97	20,97	20,71	20,71	20,71	20,71
Epikote® 828	10,76	10,76	10,70	10,70	10,56	10,56	10,57	10,57
Solsperse® 32500	5,76	5,76	5,73	5,73	6,95	6,95	6,95	6,95
Kronos® 3210	41,01	41,08	40,85	40,85	40,34	40,34	40,35	40,36
Carbonato de litio	23,27		23,12		22,83		22,84	
Blanc Fixe N		48,48		48,21		47,62		47,63
Pigmentan® 465M							22,73	22,73
Heucophos® SRPP	31,97	31,95						
Heucophos® ZPA			33,97	33,97				
Óxido de magnesio					38,74	38,74		
Wollastocoat® 10 ES	38,34	38,31	38,10	38,10	37,63	37,63	37,64	37,64
MPA®-2000X	2,45	2,45	2,44	2,44	2,41	2,41	2,41	2,41
Equipo de disolución a alta velocidad								
Metil-amil-cetona	6,05	6,04	6,01	6,01	5,96	5,96	15,29	5,94
Epikote® 828	15,57	15,56	15,47	15,48	15,28	15,28	5,94	15,29

## ES 2 433 644 T3

Molienda en molinillos a motor								
Fase de asentamiento								
Epikote® 828	47,31	47,34	47,55	47,55	47,55	47,55	47,55	47,55
Metil-amil-cetona	14,61	14,62	14,68	14,67	14,67	14,68	14,68	14,69
BYK® 358N	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24
Componente B								
Xileno	21,87	21,88	21,98	21,98	21,98	21,98	21,98	21,98
Ancamide® 2500	50,90	50,93	51,15	51,15	51,15	51,15	51,15	51,15
Silano Silquest® A-1120	6,99	7,00	7,03	7,03	7,03	7,03	7,03	7,03
Total	339,30	364,47	340,97	366,06	345,05	369,83	329,06	353,85
Contenido de sal de litio								
% en volumen sal de litio en no volátiles	7,20	0,00	7,20	0,00	7,20	0,00	7,20	0,00
Propiedades generales de la pintura								
Densidad (kg/l)	1,36	1,46	1,36	1,46	1,38	1,48	1,32	1,42
Epoxi/amina	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
% en peso de no volátiles	74,34	76,11	74,45	76,20	74,63	76,33	73,41	75,27
% en volumen de no volátiles	60,75	60,75	60,70	50,73	60,56	60,56	60,57	60,57
PVC	29,90	29,60	29,80	29,80	29,52	29,50	29,50	29,50
COV menos agua (g/l)	348,00	348,00	348,00	348,00	350,00	350,00	350,00	350,00

### Preparación de la muestra:

5 El componente A se preparó según el siguiente procedimiento: todos los componentes se añadieron en el orden mostrado en la Tabla (de arriba abajo) a un bidón de 500 ml de un equipo de disolución a alta velocidad. Todos los ingredientes se añadieron con agitación. Después de la adición del MPA® 2000X, la mezcla se dispersó durante 10 minutos más, teniendo un buen vórtice dispersante (2.000 - 3.000 rpm) que depende de la viscosidad. La temperatura no excederá de 70°C. Se añadió el Epikote® 828 y la metil-amil-cetona restantes y las formulaciones se molieron con un molinillo Eiger® accionado a motor, hasta una finura de molienda de menos de 25 µm. A continuación, se añadió la fase de asentamiento, Epikote® 828, metil-amil-cetona, y BYK® 358N, en este orden, mientras que se agitaba la mezcla para completar el Componente A. La solución de curado, el Componente B, se preparó por separado mezclando con una espátula.

10 Para este ejemplo, se pretrataron paneles de 2024 T3 revestidos y desnudos, según el método A.

15 Se añadió el componente B al componente A, y se agitó hasta obtener una mezcla homogénea. Las pinturas se aplicaron en forma de un revestimiento húmedo para obtener un espesor de película seca de 20 - 30 µm, 30 minutos después de la realización de la muestra. Después de una noche de curado, durante 16 horas, y en condiciones ambientales (23 ± 2°C / 50 ± 5% de HR) se aplicó un revestimiento final de base poliuretano, Eclipse® (ECL-G-101), en 2 manos, con 30 minutos de evaporación entre cada mano, consiguiendo un espesor de película seca de 60 - 70 µm.

20 Todas las muestras se curaron a 23 ± 2°C / 50 ± 5% de HR durante 7 días antes de comenzar el ensayo.

Tabla 3.2: Adherencia

Muestra	Descripción	Adherencia 7 días (ISO 2409)		Adherencia después de 7 días de inmersión en agua	
		2024 T3 Sin revestir	2024 T3 Revestido	2024 T3 Sin revestir	2024 T3 Revestido
3-A	Heucophos <sup>®</sup> SRPP / Carbonato de litio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
3-B	Heucophos <sup>®</sup> SRPP	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
3-C	Heucophos <sup>®</sup> ZPA / Carbonato de litio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
3-D	Heucophos <sup>®</sup> ZPA	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
3-E	Óxido de magnesio / Carbonato de litio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
3-F	Óxido de magnesio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
3-G	Pigmentan <sup>®</sup> 465M / Carbonato de litio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
3-H	Pigmentan <sup>®</sup> 465M	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0

Tabla 3.3: Observaciones después de la exposición a niebla salina neutra

Muestra		2024 T3 revestido		500 horas NSN				2.000 horas NSN			
		Inhibidor	Rayado aspecto visual	Productos de corrosión, % de área rayada	Desplazamiento desde el rayado (mm)	Ampollas ASTM D714	Rayado Aspecto visual	Productos de corrosión % de área rayada	Desplazamiento desde el rayado (mm)	Ampollas ASTM D714	
3-A	Heucophos® SRPP / Carbonato de litio	Partes brillantes	5%	0	10	Partes brillantes	25%	1	10		
3-B	Heucophos® SRPP	Oscuro	25%	0	10	Oscuro	50%	1	10		
3-C	Heucophos® ZPA / Carbonato de litio	Partes brillantes	5%	0	10	Partes brillantes	30%	1	10		
3-D	Heucophos® ZPA	Oscuro	25%	0	10	Oscuro	40%	1	10		
3-E	Óxido de magnesio / Carbonato de litio	Brillante	2%	0	10	Brillante	30%	1	10		
3-F	Óxido de magnesio	Oscuro	20%	0	10	Oscuro	40%	1	10		
3-G	Pigmentan® 465M / Carbonato de litio	Brillante	2%	0	10	Brillante	30%	1	10		
3-H	Pigmentan® 465M	Oscuro	20%	0	10	Oscuro	80%	1	10		

5 Todas las muestras que contienen carbonato de litio muestran un aspecto del rayado significativamente diferente, comparado con las muestras sin carbonato de litio. Después de 500 horas de exposición a niebla salina neutra, se observaron rayas brillantes sin casi productos de corrosión, mientras que las muestras sin carbonato de litio mostraron rayas oscuras, casi negras, con cantidades significativas de productos de corrosión. Las muestras que contienen Heucophos<sup>®</sup> ZPA y Heucophos<sup>®</sup> SRPP son menos distintas, pero la adición de carbonato de litio proporciona todavía una mejora respecto a las muestras que no tienen esta adición. Los mejores y más notables resultados se encuentran al combinar la sal de litio con un pigmento anticorrosivo basado en una sal de oxiaminofosfato de magnesio, como el Pigmentan<sup>®</sup> 465M o un óxido de magnesio. Después de 2.000 horas de niebla salina neutra, las rayas muestran depósitos más blancos. Esto no es infrecuente, incluso tecnologías que usan cromato de estroncio como un inhibidor de la corrosión muestran este comportamiento en exposiciones prolongadas a niebla salina neutra. Lo que es notable y diferente a la muestra sin carbonato de litio es el hecho de que las muestras con carbonato de litio presentan menos depósitos blancos en el rayado, una densidad más baja, o una capa más delgada de depósitos blancos, pero todavía brillan incluso bajo los depósitos blancos. Este comportamiento indica que el compuesto de litio proporciona una capa protectora en el rayado para proteger la aleación. Esta observación es significativamente diferente a la de los inhibidores de la corrosión de la tecnología punta.

Ejemplo 4: Utilización del carbonato de litio y del fosfato de litio en un revestimiento de epoxi-amina de base disolvente.

20 En el Ejemplo 3, se observó un efecto sinérgico del carbonato de litio con óxido de magnesio y sales de oxiaminofosfato de magnesio (Pigmentan<sup>®</sup> 465M). Este ejemplo es para investigar la actuación del fosfato y carbonato de litio con y sin combinación con estas sales de magnesio.

Tabla 4.1: Formulación para obtener 250 ml de pintura mixta

Componente A	4-A	4-B	4-C	4-D	4-E	4-F	4-G	4-H
Fase de dispersión								
Metil-amil-cetona	20,71	20,71	20,71	20,71	20,71	20,71	20,88	20,71
Epikote <sup>®</sup> 828	10,56	10,56	10,56	10,56	10,56	10,57	10,65	10,57
Solsperse <sup>®</sup> 32500	6,95	6,95	6,95	6,95	6,95	6,95	7,00	6,95
Kronos <sup>®</sup> 3210	40,34	40,34	40,34	40,34	40,34	40,36	40,68	40,36
Carbonato de litio		22,83	22,83			22,84		
Fosfato de litio				27,49	27,49		27,72	
Blanc Fixe N	47,62		47,62	47,62				47,63
Pigmentan <sup>®</sup> 465M						22,73	22,91	22,73
Óxido de magnesio	38,74	38,74			38,74			
Wollastocoat <sup>®</sup> 10 ES	37,63	37,63	37,63	37,63	37,63	37,64	37,94	37,64
MPA <sup>®</sup> -2000X	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41	2,43	2,41
Equipo de disolución a alta velocidad								
Metil-amil-cetona	5,96	5,96	5,95	5,95	5,95	5,94	6,00	5,94
Epikote <sup>®</sup> 828	15,28	15,28	15,28	15,28	15,28	15,29	15,41	15,29
Molienda en molinillos a motor								
Fase de asentamiento								
Epikote <sup>®</sup> 828	47,55	47,55	47,55	47,55	47,55	47,55	47,06	47,55
Metil-amil-cetona	14,68	14,67	14,66	14,68	14,68	14,68	14,55	14,69
BYK <sup>®</sup> 358N	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,23	1,24

## ES 2 433 644 T3

Componente B								
Xileno	21,98	21,98	21,98	21,98	21,98	21,98	21,89	21,98
Ancamide <sup>®</sup> 2500	51,15	51,15	51,15	51,15	51,15	51,15	50,96	51,15
Silano Silquest <sup>®</sup> A-1120	7,03	7,03	7,03	7,03	7,03	7,03	7,00	7,03
Total	369,83	345,05	353,92	358,57	349,70	329,06	334,32	353,85
Contenido de sal de litio								
% en volumen sal de litio en no volátiles	0,00	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	7,20	0,00
Propiedades generales de la pintura								
Densidad (kg/l)	1,48	1,38	1,42	1,43	1,40	1,32	1,34	1,42
Epoxi/amina	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
% en peso de no volátiles	76,33	74,63	75,27	75,59	74,97	73,41	73,83	75,27
% en volumen de no volátiles	60,56	60,56	60,56	60,56	60,56	60,57	60,56	60,57
PVC	29,50	29,52	29,50	29,50	29,50	29,50	29,70	29,50
COV menos agua (g/l)	350,00	350,00	350,00	350,00	350,00	350,00	350,00	350,00

### Preparación de la muestra:

5 El componente A se preparó según el siguiente procedimiento: se añadieron los componentes (metil-amil-cetona, Solsperse<sup>®</sup> 32500, Epikote<sup>®</sup> 828, óxido de magnesio, Blanc Fixe N, Wollastocoat<sup>®</sup> 10 ES, Kronos<sup>®</sup> 3210) a un bidón de estaño de 500 ml de un equipo de disolución a alta velocidad. Después de la adición del MPA<sup>®</sup> 2000X, los componentes se disolvieron a 2.000 - 3.000 rpm hasta obtener una temperatura mínima de 55°C. La temperatura se mantuvo durante 15 minutos pero sin que excediera los 70°C. La resina epoxídica Epikote<sup>®</sup> 828 y la metil-amil-cetona restantes se añadieron antes de la molienda. La mezcla se molió con un molinillo Eiger<sup>®</sup> accionado a motor, hasta una finura de molienda de 25 µm. Tras el cálculo del rendimiento después de la molienda, el componente A se completó usando la fase de asentamiento. La fase de asentamiento se añadió al componente A mientras que se agitaba, obteniendo una mezcla homogénea. El componente B se preparó por separado.

10 Para este ejemplo, se pretrataron paneles 2024 T3 revestidos y desnudos, según el método B de pretratamiento.

Se añadió el componente B al componente A. La mezcla se agitó hasta obtener una mezcla homogénea. Las pinturas se aplicaron 30 minutos después de realizar la mezcla.

15 Haciendo uso de un equipo de rociado HVLP, se aplicaron todas las formulaciones en forma de un revestimiento húmedo para obtener un espesor de película seca de 20 - 30 µm.

20 Después de una noche de curado a 23 ± 2°C / 50 ± 5% de HR, se aplicó un revestimiento final de base poliuretano, Eclipse<sup>®</sup> (ECL-G-101), en 2 manos, con 30 minutos de evaporación entre cada mano, consiguiendo un espesor de película seca de 60 - 70 µm. Todas las muestras se curaron a 23 ± 2°C / 50 ± 5% de HR durante 7 días antes de comenzar el ensayo.

25

Tabla 4.2: Adherencia

Muestra	Descripción	Adherencia 7 días (ISO 2409)		Adherencia después de 7 días de inmersión en agua (ISO 2409)	
		2024 T3 Sin revestir	2024 T3 Revestido	2024 T3 Sin revestir	2024 T3 Revestido
4-A	MgO	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
4-B	MgO / carbonato de litio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
4-C	Carbonato de litio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
4-D	Fosfato de litio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
4-E	MgO / Fosfato de litio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
4-F	Pigmentan <sup>®</sup> 465M / Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
4-G	Pigmentan <sup>®</sup> 465M / Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
4-H	Pigmentan <sup>®</sup> 465M	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0

Tabla 4.3: Observaciones después de la exposición a niebla salina neutra

		1.000 horas NSN					
		Método B de pretratamiento					
Muestra	Inhibidor	2024 T3 revestido			2024 T3 sin revestir		
		Aspecto visual del rayado	Desplazamiento desde el rayado (mm)	Ampollas ASTM D714	Aspecto visual del rayado	Desplazamiento desde el rayado (mm)	Ampollas ASTM D714
4-A	Óxido de magnesio	Oscuro	1	10	Oscuro	1	10
4-B	Óxido de magnesio / Carbonato de litio	Brillante	1	10	Brillante	0	10
4-C	Carbonato de litio	Brillante	1	10	Brillante	1	10
4-D	Fosfato de litio	Sin brillo	0	10	Sin brillo	0	10
4-E	MgO / Fosfato de litio	Brillante	1	10	Sin brillo	0	10
4-F	Pigmentan® 465M / Carbonato de litio	Brillante	1	10	Brillante	0	10
4-G	Pigmentan® 465M / Fosfato de litio	Brillante	1	10	Brillante	0	10
4-H	Pigmentan® 465M	Oscuro	1	10	Oscuro	0	10

Las muestras que contienen sal de litio presentan rayas con aspecto significativamente diferente comparado con las muestras sin sales de litio. En todos los casos, las muestras con litio presentan muchos menos depósitos de corrosión (blancos) en el rayado y todas, menos una de las muestras, presentan brillo/luminosidad. Las muestras sin litio 4-A y 4-H presentan rayado oscuro con productos de corrosión de alta densidad.

- 5 De nuevo, el fosfato de litio presenta un rayado sin brillo pero luminoso. Este comportamiento es diferente comparado con las muestras de carbonato de litio, y muy probablemente es originado por una solubilidad inferior del fosfato de litio. A pesar del rayado sin brillo, en la muestra 4-D no se hallan ampollas inducidas por la corrosión.

- 10 La combinación de una sal de litio con un óxido de magnesio o con Pigmentan® 465M, da como resultado rayas brillantes (también en la muestra 4-G con fosfato de litio) y significativamente menos ampollas inducidas por la corrosión, comparado con las muestras sin sales de litio.

La muestra 4-C y 4-D presentan también una densidad más alta de ampollas inducidas por la corrosión comparado con las muestras en las que las sales de litio están combinadas con óxido de magnesio o con Pigmentan® 465M. Esto demuestra un efecto sinérgico cuando se combina la sal de litio con inhibidores de la corrosión basados en magnesio.

- 15 Ejemplo 5: Nivel de carbonato de litio

Los ejemplos previos han demostrado la actividad de las sales basadas en litio en el ensayo de exposición a niebla salina. Este ejemplo pretende demostrar la actividad del carbonato de litio cuando se incorpora en concentración creciente por volumen de película de pintura seca.

Tabla 5.1: Formulación para obtener 250 ml de pintura mixta

Componente A	5-A	5-B	5-C	5-D	5-E	5-F	5-G
Metil-amil-cetona	40,71	40,71	40,71	40,72	40,71	40,71	39,85
Solsperse® 32500	6,94	6,94	6,94	6,94	6,94	6,94	6,79
Epikote® 828	73,31	73,31	73,31	73,31	73,31	73,31	71,76
Carbonato de litio	0,00	1,57	4,72	15,73	31,45	62,90	92,36
Blanc Fixe N	39,10	38,36	36,88	31,65	24,29	9,47	0,00
Óxido de magnesio	31,81	31,21	30,01	25,75	19,76	7,70	0,00
Wollastocoat® 10 ES	62,50	61,32	58,96	50,60	38,83	15,13	0,00
Kronos® 2310	25,38	25,38	25,38	25,39	25,38	25,38	24,84
MPA®-2000X	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41	2,41	2,35
BYK® 358N	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,24	1,21
<b>Componente B</b>							
Xileno	21,95	21,95	21,95	21,96	21,95	21,95	21,49
Ancamide® 2500	51,09	51,09	51,09	51,10	51,09	51,09	50,01
Silano Silquest® A-1120	7,02	7,02	7,02	7,02	7,02	7,02	6,87
<b>Total</b>	<b>363,46</b>	<b>362,51</b>	<b>360,60</b>	<b>353,81</b>	<b>344,37</b>	<b>325,24</b>	<b>317,56</b>
<b>Contenido de sal de litio</b>							
<b>% en volumen sal de litio en no volátiles</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>1,5</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
<b>Propiedades generales de la pintura</b>							
<b>Densidad (kg/l)</b>	<b>1,45</b>	<b>1,45</b>	<b>1,44</b>	<b>1,42</b>	<b>1,38</b>	<b>1,30</b>	<b>1,27</b>
<b>Epoxi/amina</b>	<b>1,00</b>						

## ES 2 433 644 T3

% en peso de no volátiles	76,12	76,05	75,92	75,46	74,79	73,30	73,24
% en volumen de no volátiles	60,90	60,90	60,90	60,90	60,90	60,90	61,70
PVC	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	32,29
COV menos agua (g/l)	347	347	347	347	347	347	340

### Preparación de la muestra:

5 Se preparó el componente A según el siguiente procedimiento: todos los componentes se añadieron, con agitación, en una jarra de 370 ml. Después de la adición del componente final, se añadieron a la mezcla 400 gramos de cuentas de Zirconox<sup>®</sup> (1,7 - 2,4 mm). Se dispersaron las sales a un tamaño de partícula inferior a 25 µm, mediante agitación por sacudidas durante 20 minutos en un agitador por sacudidas Skandex<sup>®</sup>. Antes de continuar, se filtraron las mezclas para retirar el medio de molienda. El componente B se preparó por separado.

Para este ejemplo se prepararon paneles 2024 T3, desnudos y revestidos, según el método A de pretratamiento.

10 El componente B se añadió al componente A, y la mezcla se agitó hasta obtener una mezcla homogénea. 30 minutos después de realizar la mezcla, se aplicaron las pinturas en forma de un revestimiento húmedo para obtener un espesor de película seca de 20 - 30 µm. Después de una noche de curado en condiciones ambientales, 23 ± 2°C / 50 ± 5% de HR, se aplicó un revestimiento final de base poliuretano, Eclipse<sup>®</sup> (ECL-G-101), en 2 manos, con 30 minutos de evaporación entre cada mano, consiguiendo un espesor de película seca de 60 - 70 µm.

15 Antes de comenzar el ensayo de niebla salina neutra, las muestras se curaron a 23 ± 2°C / 50 ± 5% de HR durante 7 días.

Tabla 5.2: Observaciones después de 500 horas de exposición a niebla salina neutra

		500 horas de niebla salina neutra (ASTM B117)							
		2024 T3 sin revestir			2024 T3 revestido				
Muestra	Carbonato de litio % en volumen*	Rayado Aspecto visual	Productos de corrosión, % de área rayada	Desplazamiento desde el rayado	Ampollas ASTM D714	Rayado Aspecto visual	Productos de corrosión, % de área rayada	Desplazamiento desde el rayado	Ampollas ASTM D714
5-A	0	Negro	20%	2 mm	10	Negro	15%	2 mm	10
5-B	0,5	Partes brillantes	10%	1,5 mm	10	Partes brillantes	15%	1 mm	10
5-C	1,5	Partes brillantes	10%	3 mm	10	Brillante	10%	0 mm	10
5-D	5	Brillante	5%	1 mm	10	Brillante	2%	0 mm	10
5-E	10	Brillante	2%	0 mm	10	Brillante	2%	0 mm	10
5-F	20	Brillante	< 2%	0 mm	10	Brillante	2%	0 mm	10
5-G	30	Brillante	< 2%	0 mm	10	Brillante	2%	0 mm	10

\*basado en la suma de los volúmenes de los componentes no volátiles

5 A bajas concentraciones, tales como 0,5 y 1,5% en volumen, basadas en la suma de los volúmenes de los componentes no volátiles, se observaron en el rayado áreas brillantes y luminosas. Sin embargo, se observaron significativas cantidades de productos de corrosión y de desplazamiento desde el rayado. A concentraciones del 5% y más altas, hasta el 30% en volumen, se hallaron rayas brillantes y luminosas. Esto, combinado con una muy mínima formación de productos de corrosión en el rayado y la ausencia de desplazamiento desde el rayado, indicaba claramente un efecto de pasivación de la sal de litio, en este caso carbonato de litio. A pesar de la alta carga de sales no se observó formación de ampollas de origen osmótico.

Ejemplo 6: Actividad en la tecnología del poliuretano de base disolvente.

10 El ejemplo está pensado para demostrar que la actividad de las sales basadas en litio no está limitada a su aplicación en la tecnología de epoxi-aminas. El ejemplo describe la incorporación y actividad del carbonato de litio incorporado en un revestimiento de base poliuretano.

Debido a que la adherencia sobre las aleaciones de aluminio es generalmente más pobre, comparada con el sistema aglomerante epoxídico, se decidió usar PreKote® y un sustrato anodizado como pretratamiento.

Tabla 6.1: Formulaciones para obtener 250 ml de pintura mixta

Componente A	6-A	6-B
Acetato de N-butilo	35,61	35,61
Desmophen® 1100	62,67	62,67
Solsperse® 32500	7,49	7,49
Óxido de magnesio	30,11	30,10
Wollastcoat® 10 ES	18,56	18,56
Carbonato de litio		17,74
Blanc Fixe N (sulfato de bario)	36,92	
Kronos® 2310	43,68	43,68
MPA®-2000X	3,31	3,31
Componente B		
Acetato de n-butilo	57,23	57,23
Tolonate® HDT-LV	48,53	48,52
Dynasilan® GLYMO	3,96	3,96
Propiedades generales de la pintura		
Densidad (kg/l)	1,39	1,315
NCO/OH	1,1	1,1
No volátiles, % en peso	71,27	69,6
No volátiles, % en volumen	54,59	54,59
PVC	25	25
COV menos agua (g/l)	400	400

15 Preparación de la muestra:

20 El componente A se preparó según el siguiente procedimiento: todos los componentes se añadieron, con agitación, a una jarra de vidrio de 370 ml. Después de la adición del componente final, se añadieron a la mezcla 400 gramos de cuentas de Zirconox® (1,7 - 2,4 mm). Las sales se dispersaron a un tamaño de partícula inferior a 25 µm agitando mediante sacudidas durante 10 a 20 minutos en un agitador por sacudidas para pinturas, Skandex®. Después de agitar mediante sacudidas, se filtraron las mezclas para retirar el medio de molienda.

## ES 2 433 644 T3

Para este ejemplo, se prepararon paneles de 2024 T3 revestidos y desnudos, según el método C de pretratamiento. Los paneles con anodización de ácido crómico (CAA) se prepararon exteriormente.

5 El componente B se añadió al componente A y se agitó la muestra hasta obtener una mezcla homogénea. 30 minutos después de realizar la mezcla, se aplicaron las pinturas en forma de revestimiento húmedo para obtener un espesor de película seca de 20 - 30  $\mu\text{m}$ .

Después de dejar curar durante una noche en condiciones ambientales, se aplicó un revestimiento final de base poliuretano, Eclipse<sup>®</sup> (ECL-G-101), en 2 manos, con 30 minutos de evaporación entre cada mano, consiguiendo un espesor de película seca de 60 - 70  $\mu\text{m}$ . Todas las muestras se curaron a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  /  $50 \pm 5\%$  de HR durante 7 días.

Tabla 6.2: Adherencia

Muestra	Descripción	2024 T3 revestido		2014 T3 sin revestir	
		PreKote <sup>®</sup>	CAA	PreKote <sup>®</sup>	CAA
6-A	Sulfato de bario	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
6-B	Carbonato de litio	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0

10

Tabla 6.3: Observaciones después de la exposición a niebla salina neutra

500 horas en niebla calina neutra (ASTM B117)											
Pretratamiento C											
2024 T3 revestido (PreKote®)				2024 T3 desnudo (PreKote®)							
Muestra	Descripción	Rayado	Productos de corrosión	Corrosión	Ampollas	Rayado	Productos de corrosión	Corrosión	Ampollas	Rayado	Productos de corrosión
6-A	Sulfato de bario	Negro	25%	2 mm	10	Negro	50%	3,5 mm	10	Negro	50%
6-B	Carbonato de litio	Brillante	1%	0,6 mm	10	Brillante	0%	0 mm	10	Brillante	0%
2024 T3 revestido CAA											
Muestra	Descripción	Rayado	Productos de corrosión	Corrosión	Ampollas	Rayado	Productos de corrosión	Corrosión	Ampollas	Rayado	Productos de corrosión
6-A	Sulfato de bario	Negro	25%	0,6 mm	10	Negro	15%	0,4 mm	10	Negro	15%
6-B	Carbonato de litio	Brillante	< 2%	0,3 mm	10	Brillante	1%	0 mm	10	Brillante	1%

5 Las muestras que contenían carbonato de litio mostraron claramente rayas brillantes después de 500 horas de exposición a niebla salina neutra. Comparadas con la muestra desinhibida, las muestras con carbonato de litio mostraron una concentración de productos de corrosión mucho más baja en el rayado y limitado a que no hubiese desplazamiento o formación de ampollas inducidas por la corrosión desde el rayado. A pesar del nivel de material soluble en la formulación, no se observó la formación de ampollas sobre la cara del panel.

Estos resultados confirman el efecto inhibitor (rayas brillantes luminosas y bajos niveles de productos de corrosión) del carbonato de litio en una formulación de poliuretano.

Ejemplo 7: Actividad en la tecnología del poliaspártico de base disolvente

10 La tecnología de las pinturas de epoxi-amina y de poliuretano es muy bien conocida en la tecnología de pinturas de 2 componentes. Una de las tecnologías más novedosas es la tecnología de la pintura de poliaspártico. En esta tecnología se reticulán aminas impedidas con endurecedores de isocianato para obtener una película de pintura reticulada. La tecnología se usa como imprimación, como revestimiento final, o en aplicaciones directas sobre metal (revestimiento final de imprimación). El ejemplo demuestra la actividad de las sales de litio, como el carbonato de litio, en esta tecnología.

15 Tabla 7.1: Formulaciones para obtener 250 ml de pintura mixta

Componente A	7-A	7-B
Acetato de N-butilo	35,50	35,50
Desmophen <sup>®</sup> NH 1520	42,56	42,56
Desmophen <sup>®</sup> VPLS 2142	13,59	13,59
Solsperse <sup>®</sup> 32500	8,26	8,26
Óxido de magnesio	33,21	33,21
Wollastocoat <sup>®</sup> 10 ES	20,47	20,47
Carbonato de litio		19,58
Blanc Fixe N (sulfato de bario)	40,82	
UOP <sup>®</sup> L Powder	9,89	9,89
Kronos <sup>®</sup> 2310	48,19	48,19
MPA <sup>®</sup> -2000X	2,89	2,89
BYK <sup>®</sup> 358N	7,68	7,68
Componente B		
Acetato de n-butilo	41,09	41,09
Tolonate <sup>®</sup> HDT-LV	47,97	47,97
Dynasilan <sup>®</sup> GLYMO	2,81	2,81
Contenido de la sal de litio		333,68
% en volumen de sal de litio en película seca	0,00	6,20
Propiedades generales de la pintura		
Densidad (kg/l)	1,42	1,34
NCO / NH	1,00	1,00
No volátiles, % en peso	75,34	73,76
No volátiles, % en volumen	60,24	60,24
PVC	25,00	25,00
COV menos agua (g/l)	350,00	350,00

Preparación de la muestra:

5 El componente A se preparó según el siguiente procedimiento: todos los componentes se añadieron, con agitación, a una jarra de vidrio de 370 ml. Después de la adición del componente final, se añadieron a la mezcla 400 gramos de cuentas de Zirconox<sup>®</sup> (1,7 - 2,4 mm). Las sales se dispersaron a un tamaño de partícula inferior a 25 µm agitando mediante sacudidas durante 10 a 20 minutos en un agitador por sacudidas para pinturas, Skandex<sup>®</sup>. Después de agitar mediante sacudidas, se filtraron las mezclas para retirar el medio de molienda. El componente B se preparó por separado.

10 Esta tecnología tiene una moderada adherencia sobre las aleaciones de aluminio. Por lo tanto, para este ejemplo, se prepararon paneles de 2024 T3 revestidos y desnudos según el pretratamiento C. Además, se prepararon exteriormente paneles con anodización de ácido crómico (CAA).

15 El componente B se añadió al componente A y se agitó la muestra hasta obtener una mezcla homogénea. 30 minutos después de realizar la mezcla, se aplicaron las pinturas en forma de revestimiento húmedo para obtener un espesor de película seca de 20 - 30 µm. Después de dejar curar durante una noche en condiciones ambientales, se aplicó un revestimiento final de base poliuretano, Eclipse<sup>®</sup> (ECL-G-101), en 2 manos, con 30 minutos de evaporación entre cada mano, consiguiendo un espesor de película seca de 60 - 70 µm. Todas las muestras se curaron a 23 ± 2°C / 50 ± 5% de HR durante 7 días.

Tabla 7.2: Observaciones después de la exposición a niebla salina neutra

500 horas en niebla calina neutra (ASTM B117)									
2024 T3 revestido (PreKote®)					2024 T3 desnudo (PreKote®)				
Muestra	Descripción	Rayado. Aspecto visual	Productos de corrosión, % de área rayada	Desplazamiento de la corrosión .desde el rayado	Ampollas ASTM D714	Rayado. Aspecto visual	Productos de corrosión, % de área rayada	Desplazamiento de la corrosión .desde el rayado	Ampollas ASTM D714
7-A	Sulfato de bario	Negro	10%	1,0 mm	10	Negro	20%	2,0 mm	10
7-B	Carbonato de litio	Brillante	1%	0 mm	10	Brillante	2%	0 mm	10
2024 T3 revestido CAA									
Muestra	Descripción	Rayado, Aspecto visual	Productos de corrosión, % de área rayada	Desplazamiento de la corrosión .desde el rayado	Ampollas ASTM D714	Rayado. Aspecto visual	Productos de corrosión, % de área rayada	Desplazamiento de la corrosión .desde el rayado	Ampollas ASTM D714
7-A	Sulfato de bario	Negro	40%	0,5 mm	10	Negro	10%	0,3 mm	10
7-B	Carbonato de litio	Brillante	< 2%	0,2 mm	10	Brillante	1%	0 mm	10

5 Este ejemplo demuestra, de nuevo, el efecto beneficioso del carbonato de litio. La adición de la sal de litio da como resultado un número y tamaño reducido de ampollas inducidas por la corrosión a lo largo del rayado. Todas las muestras demostraban un rayado brillante después de la exposición a niebla salina neutra, comparadas con las muestras desinhibidas. Esto indica que la sal de litio es esencial para obtener una capa protectora en el rayado. Este efecto protector no se limita a la tecnología de las epoxi-aminas y el poliuretano. Se observa también en una formulación de revestimiento con poliaspártico.

Ejemplo 8: Sales de litio en la tecnología de epoxi-aminas de base acuosa

10 Este ejemplo demuestra el uso y actividad de sales de litio en una composición de epoxi-amina de base acuosa. Tanto el fosfato de litio como el carbonato de litio se comparan con la formulación basada en sulfato de bario. La actividad pasivante se demuestra usando carbonato de litio y fosfato de litio.

Tabla 8.1: Formulaciones para 250 ml de pintura mixta

Componente A	Formulaciones		
	8-A	8-B	8-C
Agua, desmineralizada	23,45	34,20	34,20
Disperbyk® -190	2,56	4,33	4,33
Foamstar® A-10	0,79	0,78	0,78
Surefynol® 420	0,95	0,94	0,94
Finntalc® M 15 E	21,69	21,55	21,55
Kronos® 2310	31,54	31,34	31,34
Blanc Fixe N (sulfato de bario)	34,70		
Carbonato de litio		16,53	
Fosfato de litio			19,90
Molienda con molinillo a motor hasta una finura < 25 µm y con agitación			
Ancarez® AR555	122,91	121,15	121,15
Coat-O-Sil® 1770	1,76	1,73	1,73
Agua, desmineralizada	8,10	25,31	25,31
Componente B			
Anquamine® 419	33,59	33,11	33,11
Éter glicólico de Dowanol® PM	9,72	9,58	9,58
Agua, desmineralizada	9,21	6,03	6,03
Añadir antes de la aplicación			
Agua, desmineralizada	24,03	0,00	0,00
Parámetros básicos de la pintura			
Densidad (kg/l)	1,3	1,23	1,24
Relación epoxi/amina	0,85	0,85	0,85
% en peso de no volátiles	55,21	52,3	52,819
% en volumen de no volátiles	41,14	40,87	40,87
PVC, %	23	23	23
COV seco	148	147	147
% en volumen de sal de litio (no volátiles)	0	7,7	7,7

Preparación de la muestra:

Se preparó el Componente A según el siguiente procedimiento: se añadieron todos los componentes a un bidón de 500 ml de un equipo de disolución a alta velocidad. Todos los ingredientes se añadieron con agitación. Después de la adición del sulfato de bario, carbonato de litio o fosfato de litio, se dispersó la mezcla durante 10 minutos adicionales con un equipo de disolución a alta velocidad que tiene un buen vórtice dispersante (2.000 - 3.000 rpm), que depende de la viscosidad. La finura de la molienda de la muestra de sulfato de bario (formulación A) era ya inferior a 25 µm del proceso en el equipo de disolución a alta velocidad. Las otras formulaciones se molieron con un molinillo Eiger® accionado a motor para conseguir una finura de molienda de menos de 25 µm. A continuación, se añadió Ancarez® AR555, agua desmineralizada, y Coat-O-Sil 1770, en este orden, mientras que se agitaba para completar el componente A. Se preparó por separado la solución de curado (componente B: Anquamine® 419, éter glicólico de Dowanol® PM, y agua desmineralizada) añadiendo los ingredientes mientras que se agitaba.

Para este ejemplo, se prepararon paneles de 2024 T3 desnudos y revestidos, usando el método A de pretratamiento. Además, se usaron también paneles de 2024 T3 CAA (anodizados con ácido crómico) preparados exteriormente.

El componente B se añadió al componente A, mientras que se agitaba para obtener una mezcla homogénea. 30 minutos después de realizar la mezcla, se aplicaron las pinturas en forma de un revestimiento húmedo para obtener un espesor de película seca de 20 - 30 µm. Los paneles se curaron por medio de un ciclo de curado forzado de 30 minutos a 80°C en un horno de convección forzada después de un periodo de evaporación de 30 minutos, después de la aplicación, para asegura una buena formación de película. Después de un periodo de enfriamiento de 30 minutos, se aplicó un revestimiento final de base poliuretano, Eclipse® (ECL-G-101), en 2 manos, con 30 minutos de evaporación entre cada mano, consiguiendo un espesor de película seca de 60 - 70 µm.

Todas la muestras se curaron a 23 ± 2°C / 50 ± 5% de HR durante 7 días, antes de comenzar el ensayo.

Tabla 8.2: Observaciones después de 500 horas de exposición a niebla salina neutra

500 horas de niebla salina neutra (ASTM B117)					
2024 T3 sin revestir					
		Rayado	Productos de corrosión,	Desplazamiento desde el rayado	Ampollas
Muestra	Descripción	Aspecto visual	% de área rayada	(mm)	ASTM D714
8-A	Sulfato de bario	Negro	30%	4,5 mm	10
8-B	Carbonato de litio	Brillante	5%	0 mm	8 F
8-C	Fosfato de litio	Sin brillo/brillante	10%	0 mm	10

500 horas de niebla salina neutra (ASTM B117)					
2024 T3 revestido					
		Rayado	Productos de corrosión,	Desplazamiento desde el rayado	Formación de ampollas
Muestra	Descripción	Aspecto visual	% de área rayada	(mm)	ASTM D714
8-A	Sulfato de bario	Negro	50%	4,5 mm	10
8-B	Carbonato de litio	Brillante	2%	0 mm	10
8-C	Fosfato de litio	Sin brillo/brillante	10%	0 mm	10

## ES 2 433 644 T3

500 horas de niebla salina neutra (ASTM B117)					
2024 T3 CAA desnudo					
		Rayado	Productos de corrosión,	Desplazamiento desde el rayado	Formación de ampollas
Muestra	Descripción	Aspecto visual	% de área rayada	(mm)	ASTM D714
8-A	Sulfato de bario	Negro	50%	4,5 mm	10
8-B	Carbonato de litio	Brillante	2%	0 mm	10
8-C	Fosfato de litio	Sin brillo/brillante	10%	0 mm	10

- 5 Las muestras que contienen sales de litio presentan rayas brillantes después de la exposición a niebla salina neutra en todos los sustratos. Esto, junto con una mejorada resistencia a la formación de ampollas inducidas por la corrosión proporciona la pasivación, y por eso protección, al rayado. Como se observó en formulaciones de pinturas de base disolvente, las sales de litio muestran también su naturaleza protectora y activa en sistemas de base acuosa.

Ejemplo 9: Aplicación de carbonato de litio en la tecnología PUR de base acuosa.

Este ejemplo demuestra la actividad de una sal de litio, como el carbonato de litio, en una formulación de poliuretano de base acuosa. Se sometieron a ensayo dos resinas de base acuosa.

- 10 Tabla 9.1: Formulaciones para 250 ml de pintura.

	9-A	9-B	B-C	9-D
Macrynal <sup>®</sup> VSM 6299w/42WA	123,08	108,09		
NeoCryl <sup>®</sup> XK-103			125,49	109,97
Fase de dispersión				
Agua, desmineralizada	27,32	7,04	27,20	7,11
Disperbyk <sup>®</sup> 190	2,99	42,24	3,03	42,68
Foamstar <sup>®</sup> A-10	0,92	5,35	0,93	5,40
Surfynol <sup>®</sup> 420	1,11	0,96	1,12	0,97
Finntalc <sup>®</sup> M 15 E	25,27	26,61	25,61	26,88
Kornoks <sup>®</sup> 2310	36,76	38,70	37,25	39,10
Blanc Fixe N (sulfato de bario)	40,44		40,98	
Carbonato de litio		20,42		20,63
Añadido con agitación				
Éter glicólico de Dowanol <sup>®</sup> PPH	6,29	5,53	6,93	6,07
Dowanol <sup>®</sup> DPnB	6,29	5,53	6,93	6,07
BYK <sup>®</sup> 46	0,08	0,07	0,09	0,08
Componente B				
Tolonate <sup>®</sup> HDT LV 2	15,12	13,28	12,83	11,24
Bayhydur <sup>®</sup> XP 2655	15,12	13,28	12,83	11,24

## ES 2 433 644 T3

Dynasilan® GLYMO	1,51	1,33	1,28	1,12
Acetato de PM (1-metoxi-2-propanol)	7,56	6,64	6,412	5,62
Agua añadida antes de la aplicación				
Agua, desmineralizada	25,36	22,26	24,25	21,25
Total	335,21	317,32	333,65	315,43
Propiedades generales de la pintura				
Densidad (kg/l)	1,34	1,27	1,33	1,26
NCO/OH	1,30	1,30	1,3	1,3
% en peso de no volátiles	55,52	55,21	56,85	56,43
% en volumen de no volátiles	41,62	43,98	42,12	44,45
PVC	26,510	26,40	26,5	26,4
COV menos agua (g/l)	211,00	207,00	167	170
% en volumen de sal de litio (no volátiles)	0,00	8,84	0	8,82

### Preparación de la muestra:

5 Se preparó el Componente A según el siguiente procedimiento: Antes de la adición con agitación, se preparó la fase de dispersión. Todos los componentes se añadieron a un bidón de 500 ml de un equipo de disolución a alta velocidad. Los ingredientes se añadieron con agitación. Después de la adición del sulfato de bario o del carbonato de litio, la mezcla se dispersó durante 10 minutos usando un equipo de disolución a alta velocidad que tenía un buen vórtice dispersante (2.000 - 3.000 rpm), que depende de la viscosidad. La finura de molienda de la dispersión de sulfato de bario (formulaciones 9-A y 9-B) era ya inferior a 25 µm después del proceso de disolución a alta velocidad. La otra formulación se molió con un molinillo Eiger® accionado a motor usando cuentas de molienda Zirconox® (1,7 - 10 2,4 mm) para conseguir una finura de molienda inferior a 25 µm. Después de la adición de la fase de dispersión a la resina, los componentes finales del Componente A se añadieron a la mezcla mientras que se agitaba. El endurecedor (Componente B) se preparó por separado añadiendo los componentes individuales mientras que se agitaba.

15 Para este ejemplo, se prepararon paneles de 2024 T3 revestidos usando el método A de pretratamiento. Además de esto, se usaron también paneles de 2024 T3 revestidos CAA (anodizados con ácido crómico), preparados exteriormente.

20 Mientras que se mezclaba, se añadió el Componente B, endurecedor, al Componente A. Cuando estuvo homogénea, se añadió el agua desmineralizada con agitación para reducir la viscosidad de la mezcla. 30 minutos después de realizar la mezcla, se aplicó la pintura en forma de un revestimiento húmedo para obtener un espesor de película seca de 20 - 30 µm.

25 Para asegurar la formación de película apropiada, los sistemas se curaron por medio de un ciclo de curado forzado de 30 minutos a 80°C, en un horno de convección forzada después de un periodo de evaporación de 30 minutos, después de su aplicación. Después de un periodo de enfriamiento de 30 minutos, se aplicó un revestimiento final de base poliuretano, Eclipse® (ECL-G-101), en 2 manos, con 30 minutos de evaporación entre cada mano, consiguiendo un espesor de película seca de 60 - 70 µm.

Todas la muestras se curaron a 23 ± 2°C / 50 ± 5% de HR durante 7 días, antes de comenzar el ensayo.

Tabla 9.2: Observaciones después de la exposición a niebla salina neutra

500 horas de niebla salina neutra (ASTM B117)					
2024 T3 sin revestir					
		Rayado	Productos de corrosión,	Desplazamiento desde el rayado	Ampollas
Muestra	Descripción	Aspecto visual	% de área rayada	(mm)	ASTM D714
9-A	Sulfato de bario	Negro	50%	4,5 mm	10
9-B	Carbonato de litio	Brillante	2%	0,0 mm	10
9-C	Sulfato de bario	Negro	75%	5,0 mm	10
9-D	Carbonato de litio	Brillante	0%	0,0 mm	10

500 horas de niebla salina neutra (ASTM B117)					
2024 T3 revestido CAA					
		Rayado	Productos de corrosión,	Desplazamiento desde el rayado	Formación de ampollas
Muestra	Descripción	Aspecto visual	% de área rayada	(mm)	ASTM D714
9-A	Sulfato de bario	Negro	25%	0,5 mm	10
9-B	Carbonato de litio	Brillante	1%	0,0 mm	10
9-C	Sulfato de bario	Negro	30%	1,0 mm	10
9-D	Carbonato de litio	Brillante	1%	0,0 mm	10

5 Estos resultados demuestran claramente un efecto pasivante del carbonato de litio. Mientras que las muestras desinhibidas presentan un rápido oscurecimiento del rayado y el crecimiento de productos de corrosión en el rayado, las muestras que contienen carbonato de litio presentan rayas luminosas y brillantes con poca, o ninguna, formación de productos de corrosión. Este comportamiento protector es también obvio desde el hecho de que las muestras con carbonato de litio no presentan una corrosión extendida.

10 La adición de estas sales solubles a las formulaciones de base acuosa se esperará que dé como resultado formulaciones muy sensibles a la formación de ampollas. La adición de carbonato de litio no dio como resultado la formación de ampollas sino que ayudó a proteger el sustrato. Además de la actividad en las formulaciones epoxídicas de base acuosa y de base disolvente, se pueden añadir también sales de litio a formulaciones de poliuretano de base acuosa. Los ejemplos demuestran que el tipo de resina de base acuosa no tiene un efecto sobre el comportamiento.

15 Ejemplo 10. Actividad de formulaciones que contienen sales de litio sobre diversos pretratamientos exentos de cromo.

20 Durante años, se han desarrollado varios pretratamientos exentos de cromo y revestimientos de conversión química para sustituir a los pretratamientos que contienen cromo hexavalente. Los pretratamientos y los revestimientos de conversión se diseñan para proporcionar protección a la aleación de aluminio. Es de primordial importancia que una formulación de revestimiento se adhiera bien a semejante pretratamiento. Este ejemplo pretende demostrar que las formulaciones basadas en sales de litio son compatibles con estos pretratamientos, que no tienen efecto negativo en términos de adherencia y de formación de ampollas de origen osmótico.

Tabla 10.1: Formulación para obtener 250 ml de material mixto

Componente A	10-A	10-B	10-C
Fase de dispersión			
Metil-amil-cetona	20,71	20,71	20,71
Epikote® 828	10,56	10,56	10,578
Solsperse® 32500	6,95	6,95	6,95
Kronos® 3210	40,34	40,34	40,34
Carbonato de litio		22,83	22,84
Blanc Fixe N	47,62		47,62
Pigmentan® 465M			22,73
Óxido de magnesio	38,74	38,74	
Wollastocoat® 10 ES	37,63	37,63	37,64
MPA®-2000X	2,41	2,41	2,41
Equipo de disolución a alta velocidad			
Metil-amil-cetona	5,96	5,96	5,94
Epikote® 828	15,28	15,28	15,29
Molienda en molinillos a motor			
Fase de asentamiento			
Epikote® 828	47,55	47,55	47,55
Metil-amil-cetona	14,68	14,67	14,68
BYK® 358N	1,24	1,24	1,24
Componente B			
Xileno	21,98	21,98	21,98
Ancamide® 2500	51,15	51,15	51,15
Silano Silquest® A-1120	7,03	7,03	7,03
Total	369,83	345,05	329,06
Contenido de sal de litio			
% en volumen sal de litio en no volátiles	0,00	7,20	7,20
Propiedades generales de la pintura			
Densidad (kg/l)	1,48	1,38	1,32
Epoxi/amina	1,00	1,00	1,00
% en peso de no volátiles	76,33	74,63	73,41
% en volumen de no volátiles	60,56	60,56	60,57
PVC	29,50	29,52	29,50
COV menos agua (g/l)	350,00	350,00	350,00

Preparación de la muestra:

- 5 El componente A se preparó según el siguiente procedimiento: se añadieron los componentes de la fase de dispersión (metil-amil-cetona, Solsperse® 32500, la resina epoxídica Epikote® 828, óxido de magnesio, Blanc Fixe N, Wollastocoat® 10 ES, Kronos® 3210, y MPA®-2000X) a un bidón de estaño de 500 ml de un equipo de disolución a

## ES 2 433 644 T3

5 alta velocidad. Después de la adición, los componentes se disolvieron (2.000 - 3.000 rpm) hasta obtener una temperatura mínima de 55°C. La temperatura se mantuvo durante 15 minutos pero sin que excediera los 70°C. La resina epoxídica Epikote® 828 y la metil-amil-cetona restantes se añadieron antes de la molienda. La mezcla se molió con un molinillo Eiger® accionado a motor, hasta una finura de molienda de 25 µm. Tras el cálculo del rendimiento después de la molienda, el componente A se completó usando la fase de asentamiento. La fase de asentamiento se añadió al componente A mientras que se agitaba, obteniendo una mezcla homogénea. El componente B se preparó por separado.

Todos los pretratamientos se aplicaron según la hoja de datos técnicos (\*cuando es aplicable). En el caso del sustrato revestido 2024 T3, los procedimientos se describen en el párrafo que trata del pretratamiento del panel.

10 Método A: Scotch Brite® / Limpieza con disolvente

Método B: Aplicación de sol-gel

Método C: Aplicación de PreKote®

Método D: SurTec® 650 RTU

Finalmente, también se sometieron a ensayo paneles 2024 T3 TSA revestidos.

15 El TSA es un procedimiento de anodización exento de cromo basado en el ácido sulfúrico-tartárico que es ejecutado mediante una empresa exterior.

El componente B se añadió al componente A. La mezcla se agitó hasta obtener una mezcla homogénea. Las pinturas se aplicaron 30 minutos después de la realización de la mezcla.

20 Todas las formulaciones se aplicaron en forma de un revestimiento húmedo para obtener un espesor de película seca de 20 - 30 µm.

Después de dejar curar durante una noche a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  /  $50 \pm 5\%$  de HR, se aplicó un revestimiento final de base poliuretano, Eclipse® (ECL-G-101), en 2 manos, con 30 minutos de evaporación entre cada mano, consiguiendo un espesor de película seca de 60 - 70 µm. Todas las muestras se curaron a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  /  $50 \pm 5\%$  de HR durante 7 días antes de hacer el ensayo.

25 Tabla 10-2: Adherencia sobre paneles 2024 T3 revestidos usando diferentes pretratamientos

	10-A		10-B		10-C	
	Óxido de magnesio		Óxido de magnesio / carbonato de litio		Pigmentan® 465 M / carbonato de litio	
Pretratamiento	Inicial	7 días en agua	Inicial	7 días en agua	Inicial	7 días en agua
Scotch Brite®	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 1	Gt 0	Gt 0
AC-131	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
PreKote®	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
SurTec® 650	Gt 0	Gt 2	Gt 0	Gt 2	Gt 0	Gt 0
TSA	Gt 0	Gt 2	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0

Tabla 10-3: 1000 horas de exposición a niebla salina neutra

Aspecto del rayado y de la formación de ampollas de origen osmótico en el ensayo de NS sobre un 2024 T3						
	10-A		10-B		10-C	
	Óxido de magnesio		Óxido de magnesio / carbonato de litio		Pigmentan® 465 M / carbonato de litio	
Pretratamiento	Aspecto del rayado	Formación de ampollas	Aspecto del rayado	Formación de ampollas	Aspecto del rayado	Formación de ampollas
Scotch Brite®	Oscuro	10	Brillante	10	Brillante	10
AC-131	Oscuro	10	Brillante	10	Brillante	10
PreKote®	Oscuro	10	Brillante	10	Brillante	10
SurTec® 650	Oscuro	10	Brillante	10	Brillante	10
TSA	Oscuro	10	Brillante	10	Brillante	10

5 Todas las muestras presentan suficiente adherencia a los diferentes pretratamientos en la etapa inicial y después de 7 días de inmersión en agua. Después de 1.000 horas de exposición a niebla salina neutra se observaron rayas brillantes para las formulaciones que contenían sales de litio. Esto sugiere que los diferentes pretratamientos no interfieren con el mecanismo de pasivación de las sales de litio en el rayado. No se observó formación de ampollas de origen osmótico sobre el lado de las caras de los paneles durante o después de la inmersión en agua o la exposición a niebla salina.

10 Los revestimientos que contienen sales de litio son compatibles con estos pretratamientos exentos de cromo y con los revestimientos de conversión química.

Ejemplo 11: Actividad sobre sustratos no féreos

El ejemplo demuestra que la adición de una sal de litio no solo muestra actividad sobre las aleaciones 2024 T3. Se investigaron también otras aleaciones.

Las composiciones de revestimiento se prepararon según el método descrito en el Ejemplo 10.

15 Todas las aleaciones se prepararon con el pretratamiento AC-131 (método B de pretratamiento).

El componente B se añadió al componente A. Se agitó la mezcla hasta obtener una mezcla homogénea. Las pinturas se aplicaron 30 minutos después de la realización de la mezcla.

Todas las formulaciones se aplicaron en forma de un revestimiento húmedo para obtener un espesor de película seca de 20 - 30 µm.

20 Después de dejar curar durante una noche a 23 ± 2°C / 50 ± 5% de HR, se aplicó un revestimiento final de base poliuretano, Eclipse® (ECL-G-101), en 2 manos, con 30 minutos de evaporación entre cada mano, consiguiendo un espesor de película seca de 60 - 70 µm. Todas las muestras se curaron a 23 ± 2°C / 50 ± 5% de HR durante 7 días antes de hacer el ensayo.

Tabla 11-1: Adherencia sobre varias aleaciones de aluminio desnudas

	10-A		10-B		10-C	
	Óxido de magnesio		Óxido de magnesio / carbonato de litio		Pigmentan® 465 M / carbonato de litio	
Pretratamiento	Inicial	7 días en agua	Inicial	7 días en agua	Inicial	7 días en agua
2024 T3 desnuda	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
2024 T3 revestida	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
7075 T6 revestida	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
7075 T6 desnuda	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
7020 desnuda	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
5083 desnuda	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0
6061 desnuda	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0	Gt 0

Tabla 12-2: 1000 horas de exposición a niebla salina neutra

	10-A	10-B	10-C
	Óxido de magnesio	Óxido de magnesio / carbonato de litio	Pigmentan® 465 M / carbonato de litio
	Aspecto del rayado	Aspecto del rayado	Aspecto del rayado
2024 T3 desnuda	Oscuro	Brillante	Brillante
2024 T3 revestida	Oscuro	Brillante	Brillante
7075 T6 desnuda	Oscuro	Sin brillo/partes brillantes	Sin brillo/partes brillantes
7075 T6 revestida	Oscuro	Brillante	Brillante
7020 desnuda	Brillante	Brillante	Brillante
5083 desnuda	Sin brillo	Brillante	Brillante
6061 desnuda	Sin brillo	Brillante	Brillante

- 5 Todas las muestras presentaban una adherencia muy buena sobre las diversas aleaciones en la etapa inicial y después de 7 días de inmersión en agua. Ninguna de las aleaciones presentaba sensibilidad a las formulaciones que contenían sal de litio. No se observó pérdida de adherencia o la formación de ampollas de origen osmótico. Después de 1,000 de exposición a niebla salina neutra era claramente visible que 2024 T3 y 7075 T6 eran los sustratos más sensibles a la corrosión, comparado con 7020, 5083, y 6061. Las muestras que contenían carbonato de litio sobresalían claramente en términos de aspecto del rayado. Todas las aleaciones revestidas con una muestra que contenía carbonato de litio (10-B y 10-C) mostraban rayas brillantes y luminosas. Mientras que la muestra comparativa 10-A era completamente oscura y llena de productos de corrosión. La aleación de aluminio 7020 parecía ser la menos sensible a la corrosión por niebla salina neutra. La aleación 7075 T6 desnuda mostraba un aspecto mejorado del rayado cuando estaba revestida con muestras que contenían litio (10-B, 10-C) comparado con las muestra sin carbonato de litio, pero no en el mismo grado que las otras aleaciones. A diferencia de esto, la 7075 T6 revestida presentaba rayas brillantes cuando estaba revestida con pinturas que contenían carbonato de litio, mientras que la muestra sin él, presentaba un rayado oscuro lleno de productos de corrosión.

Esto demuestra que la adición de sal de litio a una formulación de revestimiento mejora significativamente el aspecto del rayado y las propiedades de protección contra la corrosión de múltiples aleaciones de aluminio.

Ejemplo 12: Actividad sobre sustratos féreos

Las composiciones de revestimiento se prepararon según el método descrito en el Ejemplo 10.

5 Los sustratos se prepararon según los métodos descritos:

Acero 37 (1 mm de espesor): Método E de pretratamiento

Acero DC 01 (1 mm de espesor): Método E de pretratamiento.

Acero fosfatado (1 mm de espesor): Limpiar únicamente con disolvente usando un disolvente habitual de limpieza.

Todas las pinturas se aplicaron dentro del intervalo de 1 hora después del pretratamiento.

10 Para todas las muestras, el componente B se añadió al componente A, y la mezcla se agitó hasta obtener una mezcla homogénea. 30 minutos después de realizar la mezcla, se aplicaron las pinturas en forma de un revestimiento húmedo para obtener un espesor de película seca de 20 - 30  $\mu\text{m}$  sobre los distintos sustratos féreos. Después de dejar curar durante una noche, se aplicó un revestimiento final de base poliuretano, Eclipse® (ECL-G-101), en 2 manos, con 30 minutos de evaporación entre cada mano, consiguiendo un espesor de película seca de

15 60 - 70  $\mu\text{m}$ . Todas las muestras se curaron a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  /  $50 \pm 5\%$  de HR durante 7 días antes de hacer el ensayo.

Tabla 12-1: Adherencia y niebla salina neutra

Muestra			Ensayos de adherencia		Ensayo NSN (ASTM B117) 1000 h  Desplazamiento desde el rayado (mm)
			Adherencia inicial (ISO 2409)	7 días después de inmersión en agua (ISO 2409)	
10-A	Óxido de magnesio		0	0	13
10-B	Óxido de magnesio / carbonato de litio	Acero 37	0	0	5
10-C	Pigmentan® 465M / Carbonato de litio		0	0	7
10-A	Óxido de magnesio		1	2	38
10-B	Óxido de magnesio / carbonato de litio	Acero DC01	1	1	4,5
10-C	Pigmentan® 465M / Carbonato de litio		0	0	7
10-A	Óxido de magnesio		0	0	4
10-B	Óxido de magnesio / carbonato de litio	Acero fosfatado	0	2	2
10-C	Pigmentan® 465M / Carbonato de litio		0	5	3

5 Las muestras que contenían carbonato de litio mostraban una muy buena resistencia al desplazamiento desde el rayado después de 1.000 horas de niebla salina neutra (ASTM 117). Este comportamiento era igual o mejor que la actual tecnología punta. El ejemplo mostró que sales de litio, como el carbonato de litio, se pueden usar también para proteger sustratos féreos además de su comportamiento en sustratos no féreos.

Ejemplo 13

Muestra 13 A: Imprimación comparativa rica en Mg

Componente	% en peso	% en volumen
Resina epoxídica	19,7	20,8
Escamas de Mg	34,9	26,0
Carbonato de litio	0	0
Aditivos	3,1	3,1
Mezcla de disolventes	42,3	50,0

Muestra 13 B: Imprimación rica en Mg con carbonato de litio

Componente	% en peso	% en volumen
Resina epoxídica	18,4	20,0
Escamas de Mg	32,6	24,9
Carbonato de litio	6,5	4,1
Aditivos	2,8	3,0
Mezcla de disolventes	39,6	48,0

5 Una muestra de una resina epoxídica adecuada es el Bisfenol A/Epon 1001F de base epiclohidrina, que se puede conseguir de Hexion Specialty Chemicals de Houston, Texas, EE.UU. La mezcla de los componentes se llevó a cabo mediante dispersión a alta velocidad.

Antes de la aplicación, las bases anteriormente descritas se mezclaron con las cantidades recomendadas por el fabricante de agente(s) de curado y de disolventes para conseguir el curado apropiado y la viscosidad de aplicación. Un ejemplo de un agente de curado adecuado es la Ancamide 220, de base poliamídica, de Air Products, de Allentown, Pensilvania, EE.UU.

10 Muestra 13 C: Imprimación comparativa de base cromato

La imprimación de control positivo era una imprimación que se puede conseguir comercialmente calificada por MIL-PRF-23377, Clase C2. La Clase C2 describe las formulaciones que contienen cromato de estroncio.

Ensayo

15 Los paneles del ensayo de corrosión eran piezas de 7,62 cm x 15,24 cm (3" x 6") de aleación 2024-T3 desnuda como se especifica en MIL-PRF-23377 y MIL-PRF-32239. La preparación de la superficie consistió en la aplicación de PreKote, como se describió anteriormente. A continuación de la aplicación del PreKote, se revistieron los paneles de ensayo con las formulaciones de imprimación 13 A, 13 B, y 13 C anteriormente descritas. Después de 5 horas, se aplicó un revestimiento final, calificado por MIL-PRF-85285, Aerodur 5000. Se dejó que los sistemas de revestimiento curaran durante una a dos semanas antes de efectuar el rayado y la exposición a niebla salina según  
20 ASTM B117.

Para los fines de esta sección de resultados, se aplican las siguientes definiciones con respecto a las observaciones de la corrosión:

Ligera corrosión del rayado = menos del 10% del rayado atacado por la sal

Moderada corrosión del rayado = 10 - 50% de ataque salino en las rayas

25 Severa corrosión del rayado = más del 50% de ataque salino en las rayas

Tabla 13-1: Resultados del ensayo de 1.000 horas de niebla salina

Imprimación	Resultado
13A	Formación severa de ampollas (<1 - 5 mm), corrosión moderada del rayado
13B	No hay formación de ampollas, corrosión moderada del rayado
13C	Corrosión severa del rayado, 1 pequeña ampolla en el rayado (< 2 mm)

30 Resultó claro que después de 1.000 horas de niebla salina, se eliminó la formación de ampollas mediante la adición de carbonato de litio a la formulación. Esto fue una mejora muy grande y, de hecho, el comportamiento de la formulación 13B era mejor que el de la imprimación estándar 13C de cromato de estroncio.

35 En las solicitudes de patente de EE.UU., US 2007/0128351 y US 2009/0155598, se describen imprimaciones metálicas de magnesio para aleaciones de aluminio de aplicación aeroespacial. Se ha descubierto que un inconveniente de las imprimaciones descritas en la presente memoria es la formación de ampollas a lo largo de las rayas. Un resultado particularmente sorprendente, obtenido con la combinación de carbonato de litio e inhibidores de la corrosión basados en magnesio, ha sido la notable mejora en la protección contra la corrosión cuando se añade

carbonato de litio a las imprimaciones basadas en magnesio metálico. La adición de carbonato de litio a la imprimación rica en magnesio mejoró enormemente los resultados. Además, la adición del carbonato de litio condujo a una menor corrosión en el rayado así como una gran reducción en la formación de ampollas, salvando así un obstáculo para la comercialización de esta tecnología.

5

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de revestimiento curable por debajo de 120°C, que comprende una resina formadora de películas, un agente de curado para la resina formadora de películas, y una sal de litio, en la que la sal de litio se selecciona de sales orgánicas e inorgánicas que tiene una constante de solubilidad en agua, a 25°C, en el intervalo de  $1 \times 10^{-11}$  a  $5 \times 10^{-2}$ .
- 10 2. La composición de revestimiento según la reivindicación 1, en la que la resina formadora de películas se selecciona del grupo consistente en resinas epoxídicas, poliésteres, poliácridatos, poliuretanos, poliéteres, ésteres poliaspárticos, polisiloxanos, isocianatos, resinas con funcionalidad mercapto, resinas con funcionalidad amina, resinas con funcionalidad amida, resinas con funcionalidad imida, resinas que contienen silano, polisiloxanos, resinas de acetoacetato, resinas con funcionalidad fluorada, resinas alquídicas, y sus mezclas.
3. la composición de revestimiento según la reivindicación 2, en la que la sal de litio se selecciona de carbonato de litio, fosfato de litio, y sus mezclas.
4. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición es de base disolvente.
- 15 5. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 - 3, en la que la composición es de base acuosa.
6. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende uno o más inhibidores adicionales de la corrosión.
- 20 7. La composición de revestimiento según la reivindicación 6, en la que el inhibidor adicional de la corrosión es un material que contiene magnesio.
8. La composición de revestimiento según la reivindicación 7, en la que el material que contiene magnesio se selecciona del grupo consistente en magnesio metal, aleación de magnesio, óxido de magnesio, sales de oxiaminofosfato de magnesio, carbonato de magnesio, e hidróxido de magnesio.
- 25 9. La composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que las sales de litio está presente en la composición de revestimiento en una cantidad del 1 - 40% en volumen, basado en la suma de los volúmenes de los componentes no volátiles de la composición de revestimiento.
10. El uso de la composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes como revestimiento de imprimación anticorrosión para sustratos de metales no féreos.
11. El uso según la reivindicación 10, en el que metal no férreo es una aleación de aluminio.
- 30 12. El uso según la reivindicación 11, en el que la aleación de aluminio se selecciona de 2024 T3 revestida, 2024 T3 desnuda, 7075 T6 revestida, y 7075 T6 desnuda.
13. Un procedimiento para mejorar la resistencia a la corrosión de un sustrato metálico que comprende los pasos de
- 35 a) aplicar una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 9 a un sustrato metálico, y
- b) curar la composición de revestimiento aplicada.
14. El procedimiento según la reivindicación 13, en el que el metal del sustrato metálico es un metal no férreo.
15. El procedimiento según la reivindicación 14, en el que el metal no férreo es aluminio o una aleación de aluminio.
- 40 16. El procedimiento según la reivindicación 14, en el que el sustrato es un avión o una parte del mismo.
17. Un sustrato revestido con una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9.