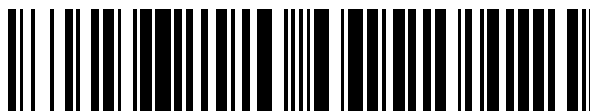


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 462 920**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/79** (2006.01)

**B05D 3/10** (2006.01)

**B05D 7/16** (2006.01)

**C08G 18/10** (2006.01)

**C08G 18/28** (2006.01)

**C08G 18/58** (2006.01)

**C09D 5/10** (2006.01)

**C09D 163/00** (2006.01)

**C09D 175/02** (2006.01)

**C09D 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2004 E 04809890 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 1689534**

54 Título: **Revestimientos ricos en magnesio y sistemas de revestimiento**

30 Prioridad:

**13.11.2003 US 519681 P**

**16.04.2004 US 562883 P**

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

**26.05.2014**

73 Titular/es:

**NDSU RESEARCH FOUNDATION (100.0%)  
Room 124, 1735 NDSU Research Park Drive  
Fargo, ND 58102 , US**

72 Inventor/es:

**BIERWAGEN, GORDON, P.;  
NANNA, MICHAEL, E. y  
BATTOCCHI, DANTE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 462 920 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

Revestimientos ricos en magnesio y sistemas de revestimiento

La presente solicitud reivindica el beneficio respecto a la solicitud de patente provisional de EE.UU. con número de serie 60/519.681, presentada el 13 de noviembre de 2013 y la solicitud de patente provisional de EE.UU. con número de serie 60/562.883, presentada el 16 de abril de 2004, cada una de cuyas solicitudes de patente provisionales se incorporan en el presente documento por referencia.

La presente invención se realizó con soporte de la Oficina de Investigación Científica de la Fuerza Aérea de EE.UU., nº de subvención F49620-99-1-0283. El Gobierno Federal puede tener ciertos derechos en la presente invención.

### Campo de la invención

La presente invención está dirigida, en general, a una composición y procedimiento para su uso en la prevención o inhibición de la corrosión de los metales, en particular de aluminio y aleaciones de aluminio.

### Antecedentes de la invención

Muchos metales son susceptibles a la corrosión. A este respecto, la corrosión atmosférica es de especial interés. Dicha corrosión puede afectar al rendimiento y/o al aspecto de los metales afectados y a los productos producidos a partir de ellos. Además, cuando los revestimientos poliméricos, tales como pinturas, adhesivos o selladores se aplican al metal, la corrosión del metal subyacente puede producir una pérdida de adhesión entre el revestimiento polimérico y el metal base. Una pérdida de la adhesión entre el revestimiento polimérico y el metal base puede conducir, de forma similar, a la corrosión del metal. Con frecuencia, el aluminio y las aleaciones de aluminio requieren protección frente a la corrosión y mejoras en la adhesión entre el aluminio (o aleaciones de aluminio) base u los posteriores revestimientos poliméricos. En particular, las aleaciones de aluminio pueden ser sensibles a la corrosión, ya que los elementos de aleación usados para mejorar las propiedades mecánicas del metal pueden disminuir la resistencia a la corrosión.

Tradicionalmente se usa aleaciones de Al de alta resistencia endurecidas de calidad de precipitación que contienen microestructuras heterogéneas formadas por compuestos intermetálicos de Cu, Mg, Fe y Mn con sistemas de revestimiento protectores que contienen CrIV, cromatos y dicromatos que son especialmente eficaces en la inhibición de la corrosión de la aleación de Al. Estos sistemas de revestimiento de aeronaves resistentes a la corrosión para sustratos de aluminio normalmente consisten en una capa de revestimiento de conversión, una capa imprimadota y una capa de acabado. En la práctica, los revestimientos de conversión de cromato ("RCC") pueden depositarse sobre la superficie de Al anódicamente mediante una corriente anódica aplicada o se pueden desarrollar químicamente mediante la reacción de una solución de sal de cromo tri y hexavalente (es decir, Alodine™) con el metal de Al. A pesar del amplio éxito y uso de sistemas de RCC en la protección de estructuras de aeronaves de Al, así como pigmentación de Cr, el uso de los cromatos se está restringiendo porque se ha descubierto que son carcinogénicos, caros de manipular y porque son la fuente de uno de los más altos costes de mantenimiento de aeronaves.

En general, los procedimientos de corrosión describen la oxidación de un metal en su superficie que actúa debilitándola y/o desformándola. La mayoría de los metales son lo bastante activos como para convertirse en sus óxidos y generalmente se acepta que la corrosión se produce mediante una acción electroquímica que implica la creación de pequeñas celdas galvánicas en la superficie del metal. Se ha observado que el grueso del daño estructural por corrosión en las aeronaves viejas procede de los componentes implicados en el procedimiento de unión a la propia estructura de la aeronave, tales como remaches, tornillos, junta de empalmes, articulaciones y puntos de soldadura. Todos estos procedimientos de unión se asocian con factores metalúrgicos y ambientales que afectan a los elementos de aleación en el metal y, una vez modificados, las superficies exterior e interior de la aeronave se hacen más susceptibles a la corrosión. Por ejemplo, en la flota de aviones, se produce corrosión por grietas en las juntas de empalme soldadas/duplicador y se ha observado corrosión inducida por el ambiente alrededor de las sujeciones de acero en los forros del ala superior y se han abordado como problemas importantes de corrosión.

Categorícamente, existen tres factores amplios asociados con los procesos de corrosión en las aleaciones de aluminio: 1) metalúrgicos, 2) mecánicos y 3) ambientales. Los factores inducidos metalúrgicamente incluyen tratamiento térmico, composición química de los elementos de la aleación, discontinuidades en el material, por ejemplo la presencia de huecos, precipitados, límites/orientación del grano y/o concentración de cobre en la segunda fase (fase S). Los factores mecánicos incluyen fatiga dependiente de ciclo e inicio de agrietamiento por fatiga. Adicionalmente, los factores ambientales que contribuyen a la corrosión incluyen la temperatura, el contenido en humedad, el pH, los electrolitos, el tipo de sal presente y la frecuencia y duración de la exposición.

Los factores más ampliamente aceptados que contribuyen a los procesos de corrosión en las estructuras de aluminio de aeronaves militares son el ataque químico directo (p. ej., pérdidas agresivas de líquido hidráulico de éster fosfato), corrosión galvánica (p. ej., cuando metales de diferentes potencial electroquímico están en contacto en un medio corrosivo), corrosión por grietas (p. ej., cuando un líquido corrosivo accede a las grietas o entre los

componentes), corrosión por picaduras (p. ej., ataque localizado que conduce a la formación de cavidades profundas y estrechas) y corrosión por estés (p. ej., cuando la resistencia a la tensión o condiciones ambientales críticas producen desaleación en los límites de grano, que tiene como resultado la formación de áreas de precipitado anódico), En general, entre todos estos tipos de corrosión, el adelgazamiento del material por picaduras en puntos de partículas es el mecanismo de corrosión más básico que afecta al la materia de revestimiento del fuselaje Al 2024 T-3.

En general, el Al 2024 T-3 se usa para el fuselaje exterior, los forros de las alas y las superficies de control del vuelo, en los que se observa que se forman picaduras en la estructura de grano expuesta cuando se someten a condiciones ambientales que favorecen las picaduras. La corrosión por picaduras en Al 2024 T-3 se produce cuando las partículas catódicas (Al, Cu, Fe y Mn) se disuelven en la matriz de aleación, mientras que las partículas anódicas (Al y Mg) también se disuelven, lo que conduce a corrosión intergranular. Se ha estimado que hay aproximadamente tres veces más partículas anódicas que catódicas en Al 2024 T-3 y, por tanto, es susceptible a la corrosión intergranular inducida por picaduras. La incapacidad para abordar los daños por corrosión en la estructuras de las aeronaves debido a picaduras superficiales o los daños relacionados con la fatiga y el agrietamiento puede conducir a consecuencias catastróficas, tales como incidentes a mediados de la década de 1950 en la que dos aviones Comet fallaron en el vuelo a alta altitud y el incidente de Aloha Airlines en 1988.

Como se ha mencionado anteriormente, las técnicas de la materia anterior para mejorar la resistencia a la corrosión de los metales emplean ampliamente el uso de revestimientos de conversión de cromato para pasivar la superficie. Dichos tratamientos con cromato son indeseables debido a que el cromo usado es altamente tóxico, carcinogénico y no deseable para el medio ambiente. También se usa revestimientos de conversión de fosfato pero, en general, proporcionan una protección frente a la corrosión sustancialmente menor, a menos que se usen junto con un cromato.

Recientemente se han propuesto varias técnicas para eliminar el uso de cromatos en los tratamientos de inhibición de la corrosión y de estimulación de la adhesión. No obstante, se ha demostrado que muchas de estas técnicas propuestas son ineficaces o que requieren procedimientos de múltiples etapas, que consumen tiempo, son ineficientes en términos energéticos. Por tanto, existe la necesidad de una sencilla técnica eficaz y rentable para inhibir la corrosión de metales, en particular de aluminio y de aleaciones de aluminio. La presente invención está dirigida, al menos en parte, a cumplir esta necesidad.

El documento US 2.933.400 divulga un agente para prevenir el óxido para superficies de hierro, que consiste en polvos de metales que tienen posiciones diferentes en la serie de electromoción de los elementos.

El documento US 4.083.726 describe un revestimiento para proteger el acero de la corrosión, que es una mezcla de un disolvente orgánico y un aglutinante, magnesio en polvo, y un agente de pasivación que tiene un pH superior a aproximadamente 8 cuando entra en contacto con agua.

El documento JP-A-56 102 584 divulga una composición inhibidora de la corrosión del acero que consiste en cinc en polvo, aluminio o magnesio (aleación) en un aglutinante polisacárido acuoso.

El documento US 4.360.384 describe una composición de revestimiento especificada que incluye un aglutinante y una carga.

### **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento de tratar un metal aluminio o de aleación de aluminio para mejorar la resistencia a la corrosión del metal. El procedimiento incluye aplicar a la superficie del metal, un revestimiento que comprende polvo de magnesio y un aglutinante.

La presente invención también se refiere a una composición de revestimiento que incluye polvo de magnesio y un polímero o prepolímero híbrido de isocianato de epoxi modificado con silano.

### **Breve descripción de las figuras**

Las Figuras 1A-1C son diagramas esquemáticos que muestran el desarrollo de una estructura covalente de múltiples capas usada de acuerdo con determinadas realizaciones de la presente invención. La figura 1A muestra una capa de afinación/silación de superficie. La figura 1B muestra la reacción secuencial de esta capa con HMDI o MDI. La figura 1C muestra una polimerización adicional que se ha supuesto que tiene lugar desde la capa superficial y se extiende hacia el grueso. La figura 1D muestra una reacción de un monómero de isocianato y un reticulador, 7-fenil-1-[4-(trimetilsilil)-butil]-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalin-6-ol que representa el crecimiento de la red interpenetrante de epoxi/isocianato voluminoso a lo largo de la fase principal.

La figura 2A es un gráfico de un potencial de circuito abierto ESC frente a la CVP para cebadores de epoxi/poliamida ricos en Mg a pH = 6,2 en 3% de NaCl. La figura 2B es un gráfico que muestra el módulo |z| a 0,01 Hz frente a la CVP para cebadores de epoxi/poliamida ricos en Mg a pH = 6,2 en 3% de NaCl.

La figura 3A es un gráfico que muestra las distribuciones del tamaño de partícula para polvos de Mg, Eckagranules™ PK31 y PK51. La figura 3B es un diagrama de mezcla ternaria para PK31, PK51, y Aerosil™ R202 que muestra las regiones correspondientes a las CVCP calculadas teóricamente.

5 Las figuras 4A-4D son imágenes que muestran los resultados de un ensayo de inflamabilidad UL-04 para un híbrido de CVP de 50% de epoxi/urea/uretano N3300 (figura 4A); un híbrido de CVP de 50% de E23A (Figura 4B); un híbrido de CVP de 50% de MC-PUR (Figura 4C); y de CVP de 50% de epoxi-poliamida (Figura 4D).

10 Las figuras 5A-5D son imágenes que muestran resultados de un ensayo de Prohesion™ realizado de acuerdo con la norma ASTM D5894-96 para los paneles de Al 2024 T-3 recubiertos con la formulación expuesta en la Tabla 2, entrada C (híbrido de cebador rico en Mg N3300 a una CVP del 50% con capa de acabado para ELT™ a las 0 horas (Figura 5A); a las 1.200 horas (Figura 5B); a las 3.000 horas (Figura 5C) y a las 4.800 horas (Figura 5C). La Figura 5E es una imagen que muestra el resultado de un ensayo Prohesion™ realizado de acuerdo con la norma ASTM D5894-96) para un panel Al 2024 T-3 recubierto con una epoxi Epon™ 828/poliamida Ancamide™ 2353 –un cebador no pigmentado) con una capa de acabado ELT™ a las 1.800 horas.

15 Las Figuras 6A-6C son imágenes de muestras de Al 2024 T-3 rayadas tras 11 días de inmersión y ensayo EIS a pH=12. Las muestras se recubrieron con E23A (Figura 6A), MC-PUR (Figura 6B) o epoxi-base de Mannich (Figura 6C).

20 Las Figuras 7A-7C son imágenes de muestras de Al 2024 T-3 rayadas tras 11 días de inmersión y ensayo EIS a pH=2,8. Las muestras se recubrieron con E23A (Figura 7A), MC-PUR (Figura 7B) o epoxi-base de Mannich (Figura 7C).

### **Descripción detallada de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento de tratar un metal aluminio o de aleación de aluminio para mejorar la resistencia a la corrosión del metal. El procedimiento incluye aplicar a la superficie del metal, un revestimiento que comprende polvo de magnesio y un aglutinante.

25 El aluminio y las aleaciones de aluminio se pueden proteger usando los procedimientos de la presente invención. A modo de ilustración, los procedimientos de la presente invención se pueden usar para tratar aleaciones de aluminio que contienen cobre (que se pretende que incluyan microestructuras heterogéneas formadas a partir de compuestos intermetálicos que contienen cobre) y uno o más de otros metales, tales como Mg, Fe y Mn. Por ejemplo, los procedimientos de la presente invención se pueden usar para tratar las aleaciones de aluminio que contienen cobre que se usan habitualmente en aviones y otras aeronaves, tales como Al 2024 T-3 y Al 7075 T-6.

30 Se apreciará que el metal que se esté protegiendo puede formar parte de una estructura hecha de una serie de componentes metálicos diferentes. Muchas de estas estructuras incluyen componentes fabricados de diferentes metales (o aleaciones) en contacto físico entre sí. El punto o puntos en los que diferentes metales están conectados físicamente es un lugar en el que la corrosión galvánica está potenciada por el contacto de los metales. La elevada actividad del magnesio usado en los procedimientos de la presente invención, cuando se compara con las actividades de la mayoría de los demás metales, permite usar el procedimiento de la presente invención en sustratos fabricados de dos o más componentes de metales diferentes en contacto unos con otros (p. ej., un componente de aluminio en contacto con un componente de acero) sin el riesgo de mejorar la resistencia a la corrosión de un componente al tiempo que se estimula la corrosión de otro componente. Una ilustración de estas estructuras que contienen dos o más metales en contacto entre sí, se puede mencionar una estructura que comprende un componente fabricado de un primer metal (p. ej., una lámina de metal, tal como una lámina hecha de aluminio o de aleación de aluminio) y una o más sujeciones (p. ej., remaches, pernos, clavos, clavijas, chavetas u otros pasadores, clavos, etc) hechas de un segundo metal que es diferente del primer metal, por ejemplo como en el caso en el que se usa la sujeción para fijar la lámina de metal u otro componente a un sustrato (p. ej., un plástico, madera, metal u otra subestructura; otra lámina de metal; etc.). Por ejemplo, en una realización ilustrativa, una lámina hecha de aluminio o de aleación de aluminio se puede fijar con sujeciones hechas de acero, cobre, aleaciones de cobre u otros metales o aleaciones metálicas aparte de aluminio o aleaciones de aluminio. El punto de contacto físico entre el componente y la sujeción es un lugar en el que se ha potenciado la corrosión galvánica. Con frecuencia, dicha corrosión galvánica potenciada se reduce aislando físicamente la o las sujeciones de la lámina de metal o de otro u otros componentes que se están sujetando, por ejemplo, usando un material no conductor (p. ej., plástico, goma etc.). Usando el procedimiento de la presente invención, dicha corrosión galvánica potenciada se puede reducir además aplicando el revestimiento a la superficie tanto de la lámina como de la sujeción (p. ej., de forma que el revestimiento aplicado a la superficie de la lámina está formado unitariamente por el revestimiento aplicado a la superficie de la sujeción) y, en algunos casos, se reduce lo suficiente como para que no sea necesario el aislamiento físico de la o las sujeciones de la lámina de metal (p. ej., mediante el uso del material no conductor).

Como se usa en el presente documento, se pretende interpretar ampliamente la frase “mejorar la resistencia a la corrosión del metal” y se puede determinar mediante cualquier procedimiento cualitativo o cuantitativo conocido por los expertos en la técnica. A modo ilustrativo, una resistencia a la corrosión del metal se puede determinar mediante

la exposición a Prohesion™, por ejemplo de acuerdo con la norma ASTM D5894-96, que se incorpora en el presente documento por referencia. Se estimará que cualquier incremento de la resistencia a la corrosión del metal "mejore" su resistencia a la corrosión. Los incrementos de la resistencia a la corrosión se pueden determinar, por ejemplo, comparando visiblemente las muestras de ensayo recubiertas de acuerdo con el procedimiento de la presente invención con las muestras sin recubrir o con las muestras de ensayo recubiertas únicamente con la capa de acabado. Como se ha indicado anteriormente, el nivel de resistencia a la corrosión se puede determinar cualitativamente, según observación visual de ampollas, descamación, curvado, burbujas u otros indicios de fallos del revestimiento o deslaminación, o mediante la observación visual de picaduras y otros indicios de corrosión del metal. Dichas observaciones se pueden realizar en un solo punto de tiempo (p. ej., tras la exposición a Prohesion™ de acuerdo con la norma ASTM D5894-96 durante aproximadamente 1.800 horas, aproximadamente 2.000 horas, aproximadamente 2.500 horas, aproximadamente 3.000 horas, aproximadamente 3.500 horas, aproximadamente 4.000 horas, aproximadamente 4.500 horas, aproximadamente 5.000 horas etc.) o se pueden realizar en un periodo de tiempo.

Como se ha tratado anteriormente, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo aplicando a la superficie del metal un revestimiento que comprende polvo de magnesio y que carece sustancialmente de cromo.

Con "polvo de magnesio", como se usa en el presente documento, se pretende hacer referencia a un conjunto de partículas de tamaño de micrómetros (p. ej., partículas que tienen un diámetro de aproximadamente 1 – 1.000 micrómetros, tal como de aproximadamente 10 - 100 micrómetros), que contienen metal magnesio y/u óxidos de los mismos.

Las partículas que contienen metal magnesio y/o los óxidos de los mismos pueden incluir además uno o más de otros metales u óxidos de otros metales, como en el caso en el que el polvo de magnesio es un conjunto de partículas de tamaño de micrómetros de una aleación de magnesio (p. ej., una aleación de magnesio que contiene (además de magnesio) calcio, manganeso, litio, carbono, cinc, potasio, aluminio y/o un metal de tierras raras (p. ej., cerio); una aleación de magnesio que es más reactiva que el aluminio; una aleación de magnesio que es más reactiva que Al 2024 T-3; y/o una aleación de magnesio que es más reactiva que Al 7075 T-6). A modo de ilustración, aleaciones de magnesio adecuadas incluyen: (i) aquellas que comprenden magnesio y manganeso, con o sin calcio, litio, carbono, cinc, potasio, aluminio y/o un metal de tierras raras (p. ej., cerio) y/o las que contienen magnesio y hasta aproximadamente un 6% en peso de manganeso. También se pueden usar mezclas de partículas que contienen metal magnesio y partículas que contienen aleaciones de magnesio y se pretende que estén dentro de la expresión "polvo de magnesio", como se usa en el presente documento. Con "polvo de magnesio", como se usa en el presente documento, también se pretende hacer referencia a mezclas de partículas que contienen una primera aleación de magnesio y partículas que contienen una segunda aleación de magnesio. A modo de ilustración, las partículas que forman el polvo de magnesio pueden inducir un núcleo de metal de magnesio o un núcleo de aleación de magnesio y un revestimiento de óxido de magnesio sobre la superficie del núcleo.

Cabe destacar a este respecto que la referencia en el presente documento al "diámetro" no solo implica que las partículas que forman el polvo de magnesio son necesariamente esféricas. Las partículas pueden ser esféricas, elipses, cúbicas, con forma de varilla, con forma de disco, con forma de prisma etc., y combinaciones de los mismos. En el caso en el que una partícula sea otra cosa que esférica, con "diámetro" se quiere hacer referencia al diámetro de una hipotética esfera que tiene un volumen igual al de la partícula. Por tanto, como se usa en el presente documento, con "polvo de magnesio" se pretende incluir copos de magnesio. Con "copos de magnesio", como se usa en el presente documento, se pretende hacer referencia a formas bidimensionales (es decir, formas que tienen dos dimensiones grandes y una dimensión pequeña) de partículas de magnesio.

Las partículas contenidas en el polvo de magnesio pueden ser de un tamaño sustancialmente uniforme o no. Por ejemplo, el polvo de magnesio puede incluir una mezcla de dos o más polvos de partícula de magnesio, teniendo cada uno diferentes distribuciones del tamaño de partícula, tal como en el caso en el que el polvo de magnesio incluye un primer polvo de partículas de magnesio y un segundo polvo de partículas de magnesio, en el que el primer polvo de partículas de magnesio y un segundo polvo de partículas de magnesio tienen distribuciones del tamaño medio de la partícula sustancialmente diferentes. Como se usa en este contexto, se estimará que dos distribuciones del tamaño medio de partícula, X e Y, son "sustancialmente diferentes" cuando la proporción X;Y o la proporción Y:X es superior a aproximadamente 1,5, tal como superior a aproximadamente 1,6, superior a aproximadamente 1,7, superior a aproximadamente 1,8, superior a aproximadamente 1,9, superior a aproximadamente 2, de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 4, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3, de aproximadamente 2 a aproximadamente 2,5, de aproximadamente 2,1 a aproximadamente 2,5, y/o de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 2,4. Adicionalmente o, como alternativa, el primer polvo de partículas de magnesio y el segundo polvo de partículas de magnesio se pueden seleccionar de un modo tal que la densidad aparente de la mezcla es superior a la densidad aparente del primer polvo de partículas de magnesio y de forma que la densidad aparente de la mezcla sea superior a la densidad aparente del segundo polvo de partículas de magnesio, por ejemplo como en el caso en el que la densidad aparente de la mezcla es de al menos aproximadamente un 2% superior (p. ej., al menos aproximadamente un 5% superior, al menos aproximadamente un 8% superior etc.) que la densidad aparente del primer polvo de partículas de magnesio y de modo que la densidad aparente de la mezcla sea de al menos aproximadamente un 2% superior (p. ej., al menos un 5 % superior, al menos aproximadamente un 85 superior etc.) que la densidad evidente del segundo

polvo de partículas de magnesio.

Como ilustración adicional, el polvo de magnesio usado en la práctica de la presente invención puede incluir una mezcla de un primer polvo de partículas de magnesio que tiene una distribución del tamaño medio de la partícula de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 35  $\mu\text{m}$  (como en el caso en el que el primer polvo de partículas de magnesio tiene una distribución del tamaño medio de la partícula de aproximadamente 27  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 33  $\mu\text{m}$  y/o como en el caso en el que el primer polvo de partículas de magnesio tiene una distribución del tamaño medio de la partícula de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ ) y un segundo polvo de partículas de magnesio que tiene una distribución del tamaño medio de aproximadamente 65  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 75  $\mu\text{m}$  (como en el caso en el que el segundo polvo de partículas de magnesio tiene una distribución del tamaño medio de la partícula de aproximadamente 67  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 73  $\mu\text{m}$  y/o como en el caso en el que el segundo polvo de partículas de magnesio que tiene una distribución del tamaño medio de aproximadamente 70  $\mu\text{m}$ ).

Como otra ilustración adicional, el polvo de magnesio usado en la práctica de la presente invención puede incluir una mezcla de un primer polvo de partículas de magnesio que tiene una distribución del tamaño medio de la partícula de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 35  $\mu\text{m}$  y un segundo polvo de partículas de magnesio que tiene una distribución del tamaño medio de aproximadamente 65  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 75  $\mu\text{m}$ , en el que la proporción en volumen del primer polvo de partículas de magnesio y el segundo polvo de partículas de magnesio es de 40:60 a aproximadamente 60:40, por ejemplo como en el caso en el que la proporción en volumen del primer polvo de partículas de magnesio y el segundo polvo de partículas de magnesio es de aproximadamente 45:55 a aproximadamente 55:45; como en el caso en el que la proporción en volumen del primer polvo de partículas de magnesio y el segundo polvo de partículas de magnesio es de aproximadamente 50:50 a aproximadamente 55:45; y/o como en el caso en el que la proporción en volumen del primer polvo de partículas de magnesio y el segundo polvo de partículas de magnesio es de aproximadamente 58:42.

Como otra ilustración adicional, el polvo de magnesio usado en la práctica de la presente invención puede incluir una mezcla de un primer polvo de partículas de magnesio que tiene una distribución del tamaño medio de la partícula de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$  y un segundo polvo de partículas de magnesio que tiene una distribución del tamaño medio de aproximadamente 70  $\mu\text{m}$ , en el que la proporción en volumen del primer polvo de partículas de magnesio y el segundo polvo de partículas de magnesio es de aproximadamente 40:60 a aproximadamente 60:40, por ejemplo como en el caso en el que la proporción en volumen del primer polvo de partículas de magnesio y el segundo polvo de partículas de magnesio es de aproximadamente 45:55 a aproximadamente 55:45; como en el caso en el que la proporción en volumen del primer polvo de partículas de magnesio y el segundo polvo de partículas de magnesio es de aproximadamente 50:50 a aproximadamente 55:45; y/o como en el caso en el que la proporción en volumen del primer polvo de partículas de magnesio y el segundo polvo de partículas de magnesio es de aproximadamente 58:42.

Como se ha tratado anteriormente, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo usando un revestimiento que (i) incluye el polvo de magnesio mencionado anteriormente y (ii) un aglutinante. El revestimiento puede incluir uno o más de otros materiales, tales como otras partículas metálicas, disolventes y similares. Como alternativa, el revestimiento puede carecer de uno o más de otros materiales. Por ejemplo, el revestimiento puede carecer sustancialmente de cromo. Como se usa en el presente documento, se estima que un revestimiento está "sustancialmente libre de cromo" si la proporción en peso del metal cromo o hierro en el revestimiento y el peso de metal de magnesio o hierro en el revestimiento es inferior al 20%, tal como menos de aproximadamente un 18%, menos de aproximadamente un 15%, menos de aproximadamente un 12%, menos de aproximadamente un 10%, menos de aproximadamente un 5%, menos de aproximadamente un 2%, menos de aproximadamente un 1%, menos de aproximadamente un 0,5% y/o aproximadamente cero. Adicionalmente o como alternativa, el revestimiento se puede formular para no contener cromo añadido.

Como se ha tratado anteriormente, el revestimiento adicional (es decir, además del polvo de magnesio) incluye un aglutinante.

El aglutinante puede ser cualquier material polimérico (p. ej., un polímero o copolímero) o un prepolímero (p. ej., u monómero u oligómero) o combinación de prepolímeros que, tras la polimerización o la copolimerización, forma un polímero o copolímero. A modo de ilustración, el aglutinante puede incluir una matriz polimérica híbrida o una pluralidad de matrices poliméricas híbridas u otros compuestos o aleaciones poliméricas que contienen una estructura polimérica con al menos dos tipos de grupos reactivos que pueden tomar parte en la reticulación y la formación de redes con al menos dos mecanismos diferentes; y/o el aglutinante puede contener un prepolímero o combinación de prepolímeros que, tras la polimerización o copolimerización, forma la matriz polimérica híbrida mencionada anteriormente, matrices poliméricas híbridas u otros compuestos o aleaciones poliméricas.

Por ejemplo, en una realización del procedimiento de la presente invención, el aglutinante incluye un prepolímero de poliisocianato y un prepolímero epoxi.

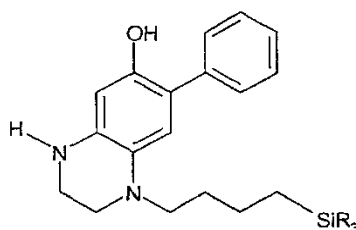
Los prepolímeros de poliisocianato adecuados incluyen, por ejemplo, prepolímeros de poliisocianato alifáticos, tales como homopolímero de diisocianato de 1,6-hexametileno ("HMDI") trímero, y prepolímeros de poliisocianato aromáticos, tales como prepolímero de 4,4'-metilendifenilisocianato ("MDI"). También se pueden usar

combinaciones de dos o más prepolímeros de poliisocianato alifáticos, combinaciones de dos o más prepolímeros de poliisocianato aromáticos y/o combinaciones de uno o más prepolímeros de poliisocianato alifáticos y uno o más prepolímeros de poliisocianato aromáticos.

Prepolímeros epoxi adecuados incluyen, por ejemplo, cualquier resina epoxi común, como las que incluyen al menos una resina epoxi multifuncional (es decir, una resina epoxi que tiene dos o más grupos epoxi por molécula). Ejemplo de dichas resinas epoxi incluyen éteres de poliglicidilo de pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxi-difenilo metano (o bisfenol F, tal como RE-404-S o RE-410-S disponible comercialmente en Nippon Kayaku, Japón), 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenil metano, 4,4'-dihidroxi-difenil dimetil metano (o bisfenol A), 4,4'-dihidroxi-difenil metil metano, 4,4'-dihidroxi-difenil ciclohexano, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenil propano, 4,4'-dihidroxi-difenil sulfona y tris(4-hidroxifenil)metano; éteres de poliglicidilo de productos de cloración y bromación del complejo de metales de transición de los difenoles mencionados anteriormente; éteres de poliglicidilo de novolacs; éteres de poliglicidilo de difenoles obtenidos esterificando éteres de difenoles obtenidos esterificando sales de un ácido hidroxycarboxílico aromático con un éter de dihaloalcano o de dihalógeno dialquilo; éteres de poliglicidilo de polifenoles obtenidos condensando fenoles y parafinas de halógeno de cadena larga que contienen al menos dos átomos de halógeno; N,N'-diglicidil-anilina; N,N'-dimetil-N,N'-diglicidil-4,4'-diaminodifenilmetano; N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-diaminodifenilmetano; N,N'-diglicidil-4-aminofenil glicidil éter; bis-4-aminobenzoato de N,N,N',N'-tetraglicidil-1,3-propileno; resina epoxi de fenol novolac; resina epoxi de cresol novolac; y combinaciones de los mismos. Entre las resinas epoxi disponibles comercialmente adecuadas para usar en el presente documento se encuentran derivados de poliglicidilo de compuestos fenólicos, tales como los disponibles con los nombres comerciales EPON 828, EPON 1001, EPON 1009 y EPON 1031, de Shell Chemical Co.; DER 331, DER 332, DER 334 y DER 542 de Dow Chemical Co.; GY285 de Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, N.Y.; y BREN-S de Nippon Kayaku, Japón. También se pueden usar combinaciones de los prepolímeros de epoxi mencionados anteriormente y otros prepolímeros de epoxi. También se pueden usar resinas epoxi monofuncionales, por ejemplo, como diluyente reactivo o modificador de la densidad de reticulación.

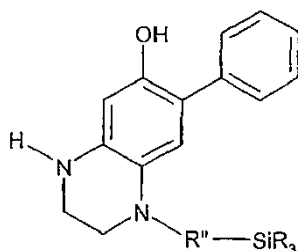
El procedimiento de la presente invención también puede incluir poner en contacto el aglutinante con un reticulador. Reticuladores adecuados incluyen, por ejemplo, tetrahydroquinoxalinos silanados, tales como 7-fenil-1-[4-(trialquilsilil)-butil]-1,2,3,4-tetrahydroquinoxalin-6-ol y otros 7-fenil-1-[4-(trialquilsilil)-alquil]-1,2,3,4-tetrahydroquinoxalin-6-oles. Como se usa en el presente documento, con 7-fenil-1-[4-(trialquilsilil)-butil]-1,2,3,4-tetrahydroquinoxalin-6-ol se pretende incluir compuestos que tienen la siguiente fórmula I:

30



en la que cada R es igual o diferente y representa un grupo alcoxi. Con "alcoxi", como se usa en este contexto, se pretende hacer referencia a un grupo que tiene la fórmula -OR' en la que R' es un alquilo sustituido o no sustituido (p. ej., metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo u otro alquilo C1-C6 u otro alquilo inferior) o un grupo arilo sustituido o no sustituido. Como se usa en el presente documento, con 7-fenil-1-[4-(trialquilsilil)-alquil]-1,2,3,4-tetrahydroquinoxalin-6-ol se pretende incluir compuestos que tienen la siguiente fórmula II:

35



en la que cada R es como se ha definido anteriormente con respecto a la fórmula I y en la que R'' es un resto propileno (p. ej., -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), un resto butileno (p. ej., -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), un resto pentileno (p. ej., -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), u otro alquileo C1-C6 u otros restos de unión que contienen alquileo inferior.

40

La etapa de poner en contacto el aglutinante y el reticulador puede llevarse a cabo, por ejemplo, antes de la etapa de aplicación del revestimiento a la superficie del metal o simultáneamente a la misma. Como ilustración, el

reticulador puede combinarse con el aglutinante en la formulación del revestimiento y la formulación del revestimiento (que contiene reticulador, polvo de magnesio, aglutinante etc.) se puede aplicar en una única etapa. Como alternativa, el reticulador se puede aplicar a la superficie metálica antes de aplicar la formulación de revestimiento (que contiene polvo de magnesio, aglutinante etc.). Como otra alternativa, el reticulador se puede aplicar a la superficie metálica antes de aplicar la formulación de revestimiento y la formulación de revestimiento puede contener reticulador adicional (además de contener polvo de magnesio, aglutinante etc.).

Se emplee o no un reticulador de tetrahydroquinoxalinoil silanado u otro reticulador, el procedimiento de la presente invención puede incluir además la etapa de poner en contacto la superficie metálica con un órgano-silano que contiene amina antes de la etapa mencionada anteriormente de aplicar un revestimiento a la superficie del metal. A este respecto se pueden usar diversos órgano-silanos que contienen amina, tales como órgano-silanos que contienen amina que tienen la fórmula  $H_2N-R^a-NH-R^b-S(OR^c)_3$ , en la que cada una de  $R^a$  y  $R^b$  representa de forma independiente un resto metileno (p. ej.,  $-CH_2-$ ), un resto etileno (p. ej.,  $-CH_2CH_2-$ ), un resto propileno (p. ej.,  $-CH_2CH_2CH_2-$ ), un resto butileno (p. ej.,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ), un resto pentileno (p. ej.,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ), u otro alquileo C1-C6 u otros restos de unión que contienen alquileo inferior; y en la que  $R^c$  es igual o diferente y representa un grupo alcoxi. A modo de ilustración, los órgano-silanos que contienen amina adecuados incluyen (N- $\beta$ -(aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano, (N- $\beta$ -(aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano, (N- $\beta$ -(aminoetil)- $\gamma$ -aminobutiltrimetoxisilano, y (N- $\beta$ -(aminoetil)- $\gamma$ -aminobutiltriethoxisilano.

En los casos en los que se usa un órgano-silano que contiene amina, después de poner en contacto la superficie metálica con el órgano-silano que contiene amina pero antes de la etapa de aplicar la formulación de revestimiento (que contiene polvo de magnesio, aglutinante etc.) en la superficie del metal, la superficie metálica puede además entrar en contacto con prepolímeros de poliisocianato, tal como poliisocianato de MDI.

Cuando se usan juntos en el procedimiento de la presente invención, se cree que el órgano-silano que contiene amina, los reticuladores prepolímeros de poliisocianato, prepolímeros epoxi y tetrahydroquinoxalinoil silanado forman un aglutinante híbrido de epoxi isocianato modificado con silano que se une a la superficie metálica. Por ejemplo, la aplicación inicial de un órgano-silano que contiene amina puede tener como resultado una capa de afinación silación de la superficie, como se muestra en la Figura 1A. Después, esta capa se hace reaccionar con los prepolímeros de poliisocianato, tales como HMDI y MDI, como se muestra en la Figura 1B; y como se muestra en la Figura 1C, se supone que se produce polimerización adicional desde la capa de la superficie y se extiende al resto. Más particularmente, la hidrólisis (p. ej., con humedad atmosférica u ambiental) del isocianato puede formar ácido carbámico (formando aminas y dióxido de carbono que son intermedios en una reorganización de Hoffmann de un isocianato con agua), dando una capa reactiva/reaminada y una estructura covalente con varias capas paralelas unidas por hidrógeno. La mayor parte de la reacción, que se extiende desde la superficie, se produce entre (i) el poliisocianato en la formulación del aglutinante y la superficie aminada (p. ej., como se ha tratado anteriormente y como se muestra en la Figura 1C) y (ii) el poliisocianato y el reticulador tetrahydroquinoxalinoil silanado (por ejemplo, como se muestra en la Figura 1D), que se supone que, tras la hidrólisis, forma una estructura de red interpenetrante ("IPN") de poliurea y polisiloxano. De este modo, por ejemplo, se puede preparar un material aglutinante híbrido de epoxi isocianato modificado con silano a partir de un material polimérico que consiste en poliurea, poliuretano (a partir del prepolímero de poliisocianato), epoxi-amina y enlaces órgano-silano.

Aunque la discusión anterior se centra en aglutinantes orgánicos, también se pueden usar aglutinantes inorgánicos; y con "aglutinante", como se usa en el presente documento, se pretende incluir aglutinantes orgánicos, aglutinantes inorgánicos y combinaciones de los mismos.

Agglutinantes inorgánicos adecuados que se pueden usar en la práctica de la presente invención incluyen los descritos en Klein, "Inorganic Zinc-rich" en L. Smith ed., Generic Coating Types: An Introduction to Industrial Maintenance-Coating Materials, Pittsburgh, Pennsylvania: Technology Publication Company (1996), que se incorpora en el presente documento por referencia. Por ejemplo, los aglutinantes inorgánicos que tienen una estructura de  $SiO_2$  modificada (p. ej., producido a partir de silicatos o silanos que se hidrolizan tras la exposición a la humedad atmosférica) se pueden usar como aglutinantes inorgánicos.

Otros aglutinantes que se pueden usar en la práctica de la presente invención incluyen aglutinantes conductores. Por ejemplo, dichos aglutinantes conductores pueden estar fabricados de polímeros conductores de forma inherente, tal como polianilina dopada o polipirrol dopado. Otros de estos aglutinantes conductores incluyen polímeros orgánicos u otros materiales poliméricos que están dopados con pigmento conductor de tamaño muy pequeño, tal como negro de carbono. Otros aglutinantes conductores más incluyen polímeros orgánicos u otros materiales poliméricos que están dopados con una forma pigmentaria de un polímero conductor de forma inherente. Se cree que las formulaciones de revestimiento ricos en magnesio que contienen aglutinantes conductores puede extender la vida de eficacia de dicho revestimiento, por ejemplo, aumentando la conectividad eléctrica (p. ej., una fracción de volumen de Mg de aproximadamente 30 - 50 % a aproximadamente 90 - 100 %) con el magnesio a través del aglutinante conductor.

Como se ha tratado anteriormente, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo aplicando el revestimiento tratado anteriormente (Es decir, la formulación de revestimiento que contiene reticulador, polvo de magnesio, aglutinante etc.) a la superficie del metal cuya resistencia a la corrosión se va a mejorar.



El revestimiento se puede aplicar en forma de una suspensión, dispersión o solución en un disolvente adecuado o combinación de disolventes, cuyos ejemplos incluyen carbonato de polipropileno, etil-3-etoxipropionato ("EEP") y combinaciones de los mismos. La aplicación se puede llevar a cabo mediante, por ejemplo, cualquier técnica adecuada, tal como pulverización (p. ej., pulverización sin aire o pulverización con el uso de aire), cepillado, revestimiento por rotación inundación, inmersión etc., para conseguir un espesor del revestimiento adecuado, tal como de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 micrómetros, de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 micrómetros, de aproximadamente 40 a aproximadamente 60 micrómetros y/o de aproximadamente 50 micrómetros.

Como también se ha tratado anteriormente, el revestimiento se puede aplicar directamente a la superficie metálica o se puede aplicar indirectamente a la superficie metálica.

En un ejemplo en el que el revestimiento se aplica indirectamente a la superficie metálica, antes de la aplicación del revestimiento, la superficie metálica se puede poner en contacto primero con un órgano-silano que contiene amina. Cuando se usa un órgano-silano que contiene amina, el contacto entre el órgano-silano que contiene amina y la superficie metálica se puede llevar a cabo, por ejemplo, usando cualquier técnica adecuada, tal como pulverización (p. ej., sin aire o de otro modo), cepillado, revestimiento por rotación, inundación, inmersión y similares, por ejemplo como se describe en Walker, "Organo Silanes as Adhesion Promoters for Organic Coatings," Journal of Coatings Technology, 52(670): 49 - 61 (1980), que se incorpora en la presente memoria descriptiva por referencia. El órgano-silano que contiene amina se puede aplicar en forma de una solución al 1 - 4 % en peso del órgano-silano que contiene amina en un disolvente adecuado, tal como un disolvente que contiene agua y acetona. Por ejemplo, una solución de órgano-silano que contiene amina contiene un 80% en peso de agua, 18% en peso de acetona y 2% en peso de Silquest™ A-1120 silano (N-β-(aminoetil)-γ-aminopropil trimetoxisilano). Cuando se usa, la solución de órgano-silano que contiene amina se puede poner en contacto con la superficie metálica para formar una película de espesor adecuado, tal como de un espesor húmedo de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 micrómetros y se puede dejar que la película se deposite (p. ej., de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 2 horas; durante de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 1 hora; y/o durante aproximadamente 30 minutos) antes del revestimiento adicional.

La superficie metálica tratada de este modo con órgano-silano que contiene amina se puede poner en contacto con prepolímeros de poliisocianato, tal como un poliisocianato de MDI, antes de aplicar la formulación de revestimiento (que contiene polvo de magnesio, aglutinante etc.). Cuando se usan prepolímeros de poliisocianato, el contacto entre los prepolímeros de poliisocianato y la superficie metálica tratada con órgano-silano que contiene amina se puede llevar a cabo usando, por ejemplo, cualquier técnica adecuada, tal como pulverización (p. ej., sin aire o de otro modo), cepillado, revestimiento por rotación, inundación, inmersión y similares. Los prepolímeros de poliisocianato se pueden aplicar en forma de una solución al 2 - 10 % en peso de los prepolímeros de poliisocianato en un disolvente adecuado, tal como un disolvente hidrocarburo aromático (p. ej., xilenos). Por ejemplo, una solución de prepolímero de poliisocianato adecuada contiene 95% en peso de xilenos y 5% en peso de Desmodur™ E23-A (un poliisocianato de MDI). Cuando se usa, la solución de prepolímero de poliisocianato se puede poner en contacto con la superficie metálica tratada con órgano-silano que contiene amina para formar una película de espesor adecuado (tal como de un espesor húmedo de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 micrómetros, un espesor húmedo de aproximadamente 12,5 a aproximadamente 50 micrómetros y/o un espesor de aproximadamente 1 mil) y la película se puede dejar depositar (p. ej., durante aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 2 horas; durante de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 1 hora; y/o durante aproximadamente 30 minutos) antes de la aplicación del revestimiento (es decir, la formulación de revestimiento que contiene reticulador, polvo de magnesio, aglutinante etc.), por ejemplo, como se ha descrito anteriormente.

Una vez aplicado directa o indirectamente, a la superficie metálica, por ejemplo como se ha descrito anteriormente, el revestimiento (es decir, la formulación de revestimiento que contiene reticulador, polvo de magnesio, aglutinante etc.) se puede curar, por ejemplo, durante de aproximadamente 1 semana a aproximadamente 1 mes, tal como durante aproximadamente dos semanas, a una temperatura de aproximadamente la temperatura ambiente a aproximadamente 50 °C, tal como a de aproximadamente 30 C a aproximadamente 40 °C y/o a aproximadamente 35 °C.

El revestimiento se puede acabar usando cualquier formulación de acabado compatible, tal como Extended Lifetime™ Topcoat mediante, por ejemplo, pulverización o cepillado, para alcanzar un espesor de la capa de acabado de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 micrómetros, tal como de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 micrómetros, de aproximadamente 80 a aproximadamente 120 micrómetros y/o de aproximadamente 100 micrómetros.

Los inventores han encontrado que la resistencia a la corrosión (como se determina mediante la exposición a Prohesion™ de acuerdo con la norma ASTM D5894-96, que se incorpora en el presente documento por referencia) en exceso de 3.000 horas en aluminio 2024 T-3, se puede conseguir con los procedimientos de la presente invención.

El revestimiento puede incluir, además de polvo de magnesio, otros materiales. En una realización, el revestimiento incluye además un metal de tierras raras, tal como cerio. El cerio puede estar presente en forma de metal cerio,

óxidos de cerio, sales de cerio o combinaciones de los mismos. El cerio se puede aplicar al polvo de magnesio o una porción del mismo, por ejemplo, en forma de nitrato de cerio u otra sal de cerio. Por ejemplo, en los casos en los que el polvo de magnesio incluye una mezcla de dos o más polvos de partícula de magnesio, teniendo cada uno diferentes distribuciones del tamaño medio de partícula, tal como en el caso en el que el polvo de magnesio incluye un primer polvo de partículas de magnesio y un segundo polvo de partículas de magnesio, en el que las distribuciones del tamaño medio de partícula del primer polvo de partículas de magnesio es inferior a 20  $\mu\text{m}$  y en el que las distribuciones del tamaño medio de partícula del segundo polvo de partículas de magnesio es superior a 20  $\mu\text{m}$ , el cerio se puede aplicar a la superficie del primer polvo de partículas de magnesio pero del segundo polvo de partículas de magnesio. Adicionalmente o como alternativa, el metal cerio, óxido o sal se puede dispersar en un aglutinante usado en el revestimiento. Todavía adicionalmente o como alternativa, el metal cerio, óxido o sal se pueden aplicar a la superficie metálica, por ejemplo en forma de nanopartículas de cerio, antes de aplicar el revestimiento a la misma, por ejemplo, como en el caso en el que el procedimiento de la presente invención incluye además una etapa de pretratamiento de la superficie del metal con el ion cerio.

Determinados aspectos de la presente invención se ilustran adicionalmente con los ejemplos siguientes.

## 15 Ejemplos

### Ejemplo 1 – Estudios iniciales electroquímicos y de exposición

#### A. Estudios de espectroscopia EIS del potencial de circuito abierto y de impedancia electroquímica

Los estudios electroquímicos de cebadores ricos en Mg (sin capa superior de acabado) formulados en el laboratorio de los inventores se llevaron a cabo primero sobre la superficie de la aleación Al 2024 T-3 cebada sumergida en solución al 3% de NaCl. El potencial de corrosión,  $E_{\text{corr}}$ , o potencial del circuito abierto (PCA), para los revestimientos en contacto con la aleación se monitorizó y los espectros (EIS) de tres conjuntos de cebadores, como se formula en una matriz polimérica de epoxi-poliamida, se registraron en función del tiempo. El PCA es el potencial mixto alcanzado cuando se produce una reacción de corrosión entre el ánodo y el cátodo del sistema de reacción. Los datos presentados en las Figures 2A y 2B son para tres de estos cebadores basados en la distribución del tamaño medio de la partícula (DTP)~ 50 micrómetros Eckart (Eckagranules™) del polvo de Mg a una CVP de 43, 46 y 50 %. Estos datos indican que la protección más eficaz frente a únicamente el cebador tiene una CVP de aproximadamente 46%, que era la CVCP estimada para este sistema.

La Figura 2A da (PCA) frente al tiempo de exposición para los cebadores ricos en Mg, formulados a una CVP de 43, 46 y 50 % en un polímero de revestimiento de poliámida/epoxi expuesto a la solución al 3% de NaCl a pH - 6,2. La interpretación de los acontecimientos es la siguiente. Los valores del PCA para los tres conjuntos corresponden a un potencial de transferencia de un solo electrón para el metal Mg,  $E_{\text{Mg}} = -1,50\text{V}$  to  $-1,60 V_{\text{SCE}}$ , y los cebadores parecen actuar como Mg desnudo. Después, durante un periodo de 24 horas, el Mg y la aleación de Al polarizan en un potencial mixto correspondiente al potencial de corrosión,  $E_{\text{corr}}$ , al cual el Mg todavía está protegiendo sacrificadamente la Al 2024 cuyo  $E_{2024}$  es  $-0,68 V$  frente al electrodo saturado de calomelanos (ESC). El potencial mixto observado para el Mg y la aleación Al en 3% de NaCl se encontró que era de aproximadamente  $E_{\text{corr}} = -0,90 V$  a  $-1,00 V_{\text{ESC}}$ . Los valores del PCA que se extienden más allá del periodo inicial de 24 horas variaron de acuerdo con la CVP del cebador. Se piensa que el valor inicial del potencial mixto inferior,  $E_{\text{corr}}$  (Figura 2A), para la muestra de CVP 43% se debe a la menor área de metal activo eficaz como resultado de una cobertura polimérica mayor en la interfaz Mg/aleación de Al. Inicialmente, el ánodo de Mg domina el PCA. Se supone que el incremento gradual del PCA para la muestra de CVP 43% hacia  $E_{2024} = -0,68 Mv_{\text{ESC}}$  se debe al consumo reactivo del Mg expuesto en este sistema y la desunión del polímero de revestimiento epoxi de la superficie del cátodo. El descenso gradual del PCA de la muestra de CVP 43% hacia  $E_{\text{mix}} = -0,90 V$  a  $-1,00 V_{\text{ESCA}}$  se puede deber a la polarización de la resistencia mediante la formación y empaquetado de óxidos de Mg en el revestimiento. Se ha concluido que la disminución inicial y continua de PCA de la muestra de CVP 50 se debe a un mayor volumen de vacío en el cebador, así como a un área del cátodo superior en la interfaz de la aleación del cebador. El PCA de la muestra de CVP 46% llega rápidamente al valor de  $E_{\text{mix}} = -0,90 V$  a  $-1,00 V_{\text{ESC}}$  y permanece constante durante el periodo de tiempo que dura el ensayo. Por tanto, se supone que el cebador de CVP 46% corresponde a la concentración en volumen crítica del pigmento (CVCP) para el cebador, lo que sugiere que la protección catódica de la aleación de Al debido al metal Mg se produce con mayor eficacia en o cerca de la CVCP. La Figura 2B muestra el módulo de la impedancia  $|Z|$  frente al tiempo de exposición en la solución de NaCl al 3% a pH = 6,2 en cebadores ricos en Mg de CVP 43 %, 46 % y 50 %. Esta figura demuestra el efecto del CVP en la CVCP para los cebadores ricos en Mg. Los valores del módulo Z para las muestras de CVP 46% dieron un módulo de impedancia superior durante el periodo de 28 días, lo que sugiere una formulación adecuada en o cerca de la concentración en volumen crítica del pigmento, que se requiere para garantizar un estrecho empaquetamiento del pigmento Mg con una resistencia mínima desde la matriz polimérica del sistema, pero con un contenido de matriz polimérica suficiente para asegurar una buena humidificación del sustrato y propiedades físicas razonables del cebador.

Las tendencias en los datos del PCA sugieren tres periodos distintos que distinguen la evolución y la eficacia de la protección catódica en los cebadores ricos en Mg como una función del tiempo de exposición. Estas son las siguientes.

Periodo I. Inmersión inicial el día uno, el periodo de "activación" cuando el valor del potencial de corrosión se desplaza a un valor catódico -1,1V frente al ESC, correspondiente al potencial mixto del metal Mg / Al 2024 T-3 en el electrolito. El magnesio comienza inmediatamente a reaccionar con la solución de cloruro sódico; se "activa", lo que conduce al establecimiento de un mejor contacto eléctrico metal - metal entre las partículas de magnesio y la superficie de Al.

Periodo II. Una vez pasado inicialmente el periodo de "activación", el mecanismo de protección catódica alcanza su máximo debido a un máximo en la proporción del área magnesio a aluminio. Esto se produce alrededor del día 5-7, cuando el potencial de corrosión se desplaza a un valor más anódico de aproximadamente -0,9V frente a ESC; es cuando se produce una estabilización relativa denominada periodo de "transición".

Periodo III. Tras el periodo de transición y hasta el día 21, el potencial de corrosión se desplaza fuera del dominio de protección catódica y el potencial fluctúa a media que la química de la solución de la película comienza a cambiar. En este momento comienza a producirse la reducción del oxígeno en la parte superior de la película, lo que produce un incremento local del pH que modifica los productos de corrosión de hidroxocloruros de magnesio a hidróxidos de magnesio, lo mismo que en la interfaz.

#### B. Ensayo inicial acelerado

En los revestimientos ricos en metales, la concentración en volumen del pigmento (CVP) es alta y cercana a la CVP crítica, en la región en la cual las propiedades de la pintura, tales como la permeabilidad en agua y la resistencia cohesiva cambian drásticamente. Por tanto, la exposición cíclica a Prohesion™ en solución de Harrison diluida sin capa de acabado permite un fácil acceso de los electrolitos ácidos, oxígeno atmosférico, CO<sub>2</sub> y agua al ánodo de Mg del revestimiento. El revestimiento de acabado del cebador rico en Mg lo aísla o protege de los efectos cíclicos primarios de Prohesion™ que, a su vez, previene la observación de los procesos que se producen cuando el revestimiento se raspa o se agrieta cuando la aleación de Al se expone a un ambiente de lluvia ácida. Con el fin de observar mejor la aparición de dichos procesos, los paneles imprimados se expusieron directamente a la solución diluida de Harrison, sin capa superior de acabado, y se monitorizaron. El pH de la solución de Harrison diluida es de aproximadamente ~4,5 que corresponde al pH al cual el metal Mg forma fácilmente sales con CO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y OH<sup>-</sup>. Se observó que la formación de estas sales se producía en la superficie y en la interfaz del cebador durante un intervalo de tiempo dado que corresponde a tres acontecimientos distintos:

1. Los espectros EDXA han revelado formación de hidratos de carbonato de magnesio en la interfaz de líquido/vapor cebador, dipingita [Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O] e hidromagnesita [Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O]. Se ha observado que estas sales únicamente están presentes en las primeras 500 horas de exposición para todos los paneles ricos en Mg imprimados sin capa de acabado analizados.

2. Para tiempos de exposición superiores a 500 horas, los dominios de brucita [Mg(OH)<sub>2</sub>] comienzan a formarse y después se extienden a lo largo del grueso del cebador. Durante este tiempo, la aleación de aluminio permanece protegida católicamente y las líneas rayadas permanecen impolutas.

3. Para tiempos de exposición superiores a 1.300 horas, el fallo del cebador y la deslaminación de la película corresponden a la acumulación del compuesto hexahidrita [(MgSO<sub>4</sub>)·6H<sub>2</sub>O] en la interfaz. El fallo se produce cuando el metal Mg y la estructura de la brucita se han eliminado de la matriz polimérica de revestimiento y se han acumulado suficientes sales hexahidrita en la interfaz de la aleación, momento en el cual el polímero de revestimiento se rompe y fragmenta por fuerzas de compresión ejercidas por las estructuras de hexahidrita.

Las primeras 24 horas de exposición a la solución salina en neblina con CO<sub>2</sub> atmosférico, el magnesio forma el compuesto carbonato de magnesio en la superficie, Mg<sub>5</sub>(OH)<sub>5</sub>CO<sub>3</sub>, que se sustituye con una estructura de cristal pseudo hexagonal de hidróxido de magnesio Mg(OH)<sub>2</sub> densamente empaquetada. La estructura de roseta observada en las imágenes de microscopio electrónico (SEM) de barrido del cebador de magnesio epoxi es consistente con los cristales de hidróxido de magnesio Mg(OH)<sub>2</sub> brucita (aguja acicular) formados en la exposición a Prohesion™. En los cebadores ricos en Mg expuestos a la neblina de sal cíclica de Prohesion™ con solución de Harrison diluida se realizaron observaciones adicionales. En primer lugar, se formó un área de óxido blanco de hidróxido de magnesio (brucita) sobre el metal magnesio y las determinaciones en el análisis de rayos X mediante dispersión de energía (EDXA) indicaron la presencia de magnesio, oxígeno y aluminio, con una cantidad mínima de carbono detectada. En segundo lugar, en el área rayada sin matriz epoxi ni metal magnesio presentes originalmente, los espectros de EDXA muestran carbono, oxígeno, magnesio y aluminio, con posible presencia de la estructura dipingita (carbonato de magnesio) sobre la superficie de aluminio expuesta.

En resumen, la tabla 1 proporciona el pH relativo, el producto de solubilidad y la solubilidad en agua para las sales de magnesio identificadas en los espectros EDXA. Se observó que las sales generadas durante las primeras 1.000 horas de exposición aumentaban al pH local de acuerdo con un esquema de estratificación de la interfaz revestimiento/superficie de aleación hacia la superficie externa del revestimiento.

TABLA 1

pH de solubilidad de las sales de magnesio				
Sal	(designación)	Ksp	H <sub>2</sub> O g/100ml	pH
Mg(OH) <sub>2</sub>	Brucita	7,1 % 10 <sup>-12</sup>	7,8 % 10 <sup>-4</sup>	9,6 ~ 10,4
MgCO <sub>3</sub> 5 H <sub>2</sub> O	Magnesita	3,8 % 10 <sup>-6</sup>	0,002	8,0 ~ 8,8
MgSO <sub>4</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	Hexahidrita	(soluble)	95	6 ~ 9

El proceso de degradación de los revestimientos ricos en Mg expuestos a un ambiente ácido se puede describir del siguiente modo. La sal más ácida (es decir, hexahidrita) se identificó en la interfaz de la aleación en la que las condiciones de pH local son menores debido a las condiciones de polarización anódica que dirigen las especies catiónicas, tales como Al<sup>3+</sup> de la solución hacia la interfaz de Al. Se descubrió que la sal de carbonato se desarrollaba encima del revestimiento junto con Mg(OH)<sub>2</sub>, y ambas se identifican como especies que se forman a pH superior. Además, las áreas rayadas/dañadas no degradaron ni el polímero de revestimiento ni la superficie de aleación hasta después de la eliminación de Mg(OH)<sub>2</sub> y se produjo la acumulación de sales hexahidrita. Se ha notificado que el hidróxido de magnesio acuoso actúa como tampón del pH que no supera un pH= 10,5, incluso en presencia de un exceso de Mg(OH)<sub>2</sub>.

#### C. Conclusiones de los estudios de viabilidad preliminares

Estos resultados muy alentadores se obtuvieron a partir de un simple revestimiento rico en Mg en base a un sistema polimérico listo para usar (OTS) sin esfuerzos de optimización. Mostraron que los productos de la oxidación del pigmento de Mg en un ambiente de exposición, bastante típico de lo que se vería con un sistema real en la exposición en campo, no producían corrosión básica de la aleación Al 2024 T-3. Adicionalmente, el sistema rico en Mg proporcionó protección catódica al Al 2024 T-3, dando al sistema propiedades de protección frente a la corrosión significativas en un sistema completamente libre de Cr sin cromatos en el pretratamiento ni pigmentos de cromato en el cebador. Los estudios de los inventores procedieron a mejorar el sistema polimérico de revestimiento y estudios de formulación adicionales. Estos estudios se describen en el Ejemplo 2.

### Ejemplo 2 – Mejora de la formulación mediante diseño y preparación del polímero de revestimiento

#### A. Selección del polímero de revestimiento

Tradicionalmente se han usado materiales poliméricos de epoxi de cinc/poliamida en dos envases para la protección catódica del acero, ya que dan lugar a matrices reticuladas con una buena adhesión y resistencia a los álcalis, de modo que cualquier reacción alcalina que implique cinc no afecte al propio aglutinante (Van Vliet, Prog Organic Coatings, 34:220 - 226 (1998), que se incorpora en el presente documento por referencia). Más recientemente se han notificado revestimientos "híbridos" de siloxano epoxi (Keijman, High Solids Coatings: La experiencia en Europa y EE.UU., Artículo 40, Proceedings PCE Conference, The Hague, The Netherlands "Protecting industrial and marine structures with coatings", Marzo de 1997, que se incorpora en el presente documento por referencia) indica que representa un avance significativo en comparación con los revestimientos epoxi, epoxi acrílicos y poliuretano. Las matrices poliméricas híbridas, para los cebadores de alto rendimiento, se han diseñado como compuestos poliméricos o aleaciones que contienen una estructura de polímero con al menos dos tipos de grupos reactivos que pueden participar en la reticulación y la formación de redes con al menos dos mecanismos diferentes.

#### B. Matriz polimérica IPN / de múltiples capas modificada con silano

El diseño de una matriz polimérica mejorada para los revestimientos ricos en Mg implica un esquema de múltiples capas fácil de preparar que requiere una preparación mínima de la superficie de aleación de Al y deriva de la tecnología sol-gel existente. El esquema de reacción conlleva la aplicación inicial de un órgano-silano (N-β-(aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxisilano) con el posterior injerto de capas orgánicas de la superficie en el grueso usando un nuevo reticulador modificado con silano. El esquema de revestimiento es parecido al del proceso "sol-gel", pero implica un abordaje de múltiples capas que usa un tratamiento con sustrato de órgano-silano a partir del cual se aplica un poliisocianato curado con humedad que se cree que implica una reacción inicial con agua para formar un intermedio de ácido carbámico inestable que se descarboxila espontáneamente en una amina y dióxido de carbono, como se muestra en las Figuras 1A-1C. Para completar el esquema, se propone que se produzcan otras reacciones de reticulación principales entre epoxi, silanol e isocianato con una superficie aminada en el grueso usando un reticulador del grueso/superficie. En resumen, la superficie modificada con órgano-silano preparada se pulverizó después con una solución al 20 por ciento de poliisocianato en carbonato de propileno, con uno de dos prepolímeros de poliisocianato, (i) trímero homopolímero de 1,6-hexametileno diisocianato (HMDI) (como se

representa en las Figuras 1A-1C) y (ii) prepolímero de 4,4'-metilendifenilisocianato (MDI) del esquema similar. La cobertura uniforme de la superficie húmeda se aproximó a ~ 50 micrómetros usando un medidor de espesor de película húmeda.

5 La mayor parte de la reacción, que se extiende desde la superficie, se produce entre (i) el poliisocianato en la formulación del cebador y la superficie aminada (Figura 1C) y (ii) el isocianato y el reticulador 7-fenil-1-[4-(trimetilsilil)-butil]-1,2,3,4-tetra-hidro-quinoxalin-6-ol (Figura 1D), que se supone que, tras la hidrólisis, forma una estructura IPN de poliurea y polisiloxano. Los híbridos de epoxi modificados con silano (HMDI o MDI) son el resultado de un material polimérico que consiste en poliurea, poliuretano (a partir del prepolímero de poliisocianato), epoxi-amina y enlaces órgano-silano.

#### 10 C. Formulaciones de revestimiento

Los materiales usados en este estudio se resumen en la Tabla 2.

TABLA 2

Materiales cebadores ricos en magnesio	
Formulación	Materiales
(A) Hyb-E23A	Desmodur™ E23-A, Aerosil R202, Eckagranules™ PK51/31, Epon™ 1001CX, Carbonato de propileno/EEP
(B) MC-PUR*	Desmodur™E23-A, Bentone® 34, Eckagranules™ PK51/31, Anti Terra®U, disolvente aromático Xilol
(C) Hyb-N3300	Desmodur™ NC-3300, Aerosil™ R202, Eckagranules™ PK51/31, Epon™ 1001CX, Carbonato de propileno/EEP
(D) Epoxi-Pollamida	Epon™ 828, Epicure® 3115, Aerosil™ R202, Eckagranules™ PK51/31, Anti Terra™U, disolvente aromático Xilol
*Adaptado de: Bayer Desmodure™ Uretano de curación por humedad E-23A, cebador rico en cinc, Formulación nº 294 - 35, que se incorpora en el presente documento por referencia.	

#### Ejemplo 3 –Formulación de revestimientos ricos en Mg y estudios de caracterización

##### 15 A. Estimaciones de la concentración en volumen crítica del pigmento para los cebadores ricos en Mg

La concentración en volumen crítica del pigmento (CVCP) es una función de la eficiencia del empaquetamiento denso aleatorio del pigmento más el espesor de la capa adsorbida (d), que se puede determinar de forma experimental. Esto se ha tratado extensamente en la literatura y una revisión reciente (Bierwagen et al., "Recent Studies of Particle Packing in Organic Coatings," Prog. Organic Coatings, 35:1 - 10 (1999), que se incorpora en el presente documento por referencia) considera nuevos desarrollos. El procedimiento para obtener las CVCP para estos sistemas ricos en Mg se describe del siguiente modo. Se usaron dos polvos de magnesio, Eckagranules™ PK31 con una distribución del tamaño medio de la partícula (DTP) de 30 µm y Eckagranules™ PK51 con una DTP de 70 µm (véase la Figura 3A), tal como se recibieron y se mezclaron a un volumen de 52 %-PK31: 48 %-PK51. Se halló que una mezcla de volúmenes 52:48 de los dos polvos daba un valor de la densidad aparente superior al de cualquiera de los polvos solos. La concentración en volumen crítica del pigmento (CVCP) de los cebadores se aproximó primero obteniendo un valor de pulido de la resina / polvo con Aerosil™ R202 a un 2% en volumen del pigmento total y la CVCP final se calculó a partir de las DTP proporcionado por Eckart GmbH para los tres pigmentos, suponiendo una geometría esférica, en combinación con los valores de pulido determinados de forma experimental. La Figura 3B muestra las CVCP calculadas a partir del diagrama ternario para la mezcla de tres pigmentos. Las coordenadas de la fracción en volumen (PK31 = 0,51, PK51= 0,47 y R202 = 0,02) da un valor de la CVCP teórica en la región en la que la CVP = 0,475, que corrobora la CVCP supuesta de forma experimental, determinada a partir de los datos de EIS en las Figuras 2A y 2B.

##### B. Caracterización de las propiedades de los revestimientos ricos en Mg

35 1. Preparación del panel y la película. Los cebadores de los materiales de la Tabla 2 se aplicaron a paneles de 15,24 x 7,62 cm Al 2024 T3 Q-panels™, se frotaron con una almohadilla Scotch Brite™ y se desgrasaron con etil-3-etoxipropionato ("EEP"), después se sumergieron en una solución al 10% de ácido fosfórico durante 60 segundos y se aclararon con agua destilada. La superficie de los paneles de Al se modificó de

acuerdo con la metodología descrita en Walker, "Organo Silanes as Adhesion Promoters for Organic Coatings," Journal of Coatings Technology, 52(670): 49 - 61 (1980), que se incorpora en la presente memoria descriptiva por referencia. Los revestimientos ricos en Mg se aplicaron con una pistola de pulverización de contacto y los revestimientos se curaron a 35°C durante 14 días. Después, a los paneles imprimados se aplicó una capa de acabado con Extended Lifetime™. El espesor promedio de la película (FT) determinado a partir de imágenes SEM y EDAX reveló una estimación del espesor de la película de cebador de aproximadamente  $50 \pm 20$  micrómetros con una estimación del espesor de la película de acabado de aproximadamente  $100 \pm 40$  micrómetros.

2. Micrográficas SEM y EDAX. Las muestras recubiertas se ensamblaron en montajes de aluminio y se recubrieron con oro usando un recubridor de rociado Technics Hummer II. Las imágenes SEM y EDAX se obtuvieron usando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6300. La información de rayos X se obtuvo mediante un detector ThermoNoran EDX usando un motor de adquisición digital VANTAGE. Las secciones transversales EDAX de los cuatro cebadores ricos en Mg de CVP 50, con los recuentos de la fluorescencia de rayos X del pigmento de Mg (XRF) en rojo y los recuentos de XRF de silicio en azul, demostraron la alineación general del polvo de Mg en la interfaz de Al y la distribución del pigmento en la matriz polimérica, que se piensa que está relacionada con su dispersión en la matriz polimérica del revestimiento y, en última instancia, con su grado de eficacia como revestimiento para el control de la corrosión.

#### C. Análisis de los revestimientos ricos en Mg

1. Propiedades mecánicas de los revestimientos ricos en Mg Las propiedades de tensión se midieron de acuerdo con la norma (ASTM D 2370 - 82) usando un modelo 5542 de Instron™ con software Merlin (2). Las mediciones de DMTA se realizaron con un modelo geométrico de un analizador mecánico dinámico 3-E.

2. Ensayo de inflamabilidad de los revestimientos ricos en Mg. Se cortaron tiras de 15,24 cm de los paneles de Al ricos en Mg cubiertos con una capa de acabado y se sometieron a un ensayo de inflamabilidad modificado al que se hace referencia en el documento IPC-SM840B (International Printed Circuit) y también se describe en la especificación U.L.-94 Inflamabilidad usando un quemador Bunsen, con un tubo de longitud 10 cm, DI de 1 cm con gas metano a un equivalente de 1.000 BTU /pies<sup>3</sup>. Se aplicó una llama de propano con una temperatura de llama de 1.120 ° C (2048°F) durante treinta segundos a la parte posterior del panel de aluminio cubierto con los revestimientos. Este ensayo se modificó adicionalmente trazando una X sobre la cara de cada panel para exponer directamente el metal de magnesio en el revestimiento a aire/oxígeno.

3. Ensayos de exposición. La exposición a Prohesion™ se realizó de acuerdo con la norma ASTM D5894-96. Los paneles ricos en Mg recubiertos con una capa de acabado se prepararon cubriendo la parte posterior del panel y los bordes con cinta de electrodeposición de 3M y, después, los bordes se sellaron con una forma epoxi industrial 2-K de Aldrich. En los paneles recubiertos con una capa de acabado se trazó a través de la superficie del revestimiento con un vidrio de punta de carburo un patrón en X, exponiendo de este modo la superficie de Al.

4. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS): Las propiedades de protección frente a la corrosión de los paneles imprimados se evaluaron mediante EIS. La exposición experimental consistió en una celda de tres electrodos que contenían 40 ml de una solución acuosa de NaCl al 3,0% en peso, abierta al área, conservada a temperatura ambiente ~22° C / 72° F. Se usó un electrodo saturado de calomenos (ESC) como electrodo de referencia y una placa de acero inoxidable sobrevivió como contraelectrodo. Todas las mediciones se realizaron en el potencial del circuito abierto del sistema. Las mediciones EIS se realizaron con un sistema de medición electroquímica Gamry PC-4/300TM con un potencióstato-galvanostato. Los espectros de impedancia se registraron con un barrido de frecuencia de 0,01 Hz to 10 kHz; la amplitud de la perturbación de la señal fue 10 mv (rms); y se usó el software Gamry 3,1 Framework™ para analizar los datos en forma de gráfico de Bode. Estos resultados se presentan en el Ejemplo 4.

#### Ejemplo 4- Resultados del ensayo

##### A. Propiedades viscoelásticas de los polímeros de revestimiento

La Tabla 3 da las propiedades viscoelásticas medidas para cinco sistemas poliméricos. Tg, módulo elástico de almacenamiento E' (mínimo) y densidad de reticulación calculada. Las diferencias significativas en las temperaturas de transición vítrea indicadas se supone que están relacionadas con las propiedades químicas de los revestimientos individuales a un curado completo. La densidad de reticulación se calculó a partir de (E'):  $(T=T_v + 50^\circ \text{C})$  a la cual el material está en estado gomoso; donde  $v_e$  es la densidad de reticulación elásticamente eficaz:  $v_e = 3E'/RT(T+T_v)$ .

TABLA 3

Propiedades viscoelásticas de las películas poliméricas			
Película polimérica	T <sub>v</sub> (°C)	Densidad de reticulación (mol/cm <sup>3</sup> )	E' (Pa) mínimo
N3300 (MC-PUR)	122	3,4 x 10 <sup>-3</sup>	2,6 x 10 <sup>7</sup>
E23A MC-PUR	159	5,8 x 10 <sup>-4</sup>	6,6 x 10 <sup>5</sup>
Epoxi-poliamida	65	2,1 x 10 <sup>-3</sup>	2,0 x 10 <sup>7</sup>
Hyb-N3300	96	1,3 x 10 <sup>-3</sup>	1,3 x 10 <sup>7</sup>
Hyb-E23-A	100	6,9 x 10 <sup>-4</sup>	6,9 x 10 <sup>6</sup>

Los resultados de la Tabla 3 sugieren también la diferencia en la composición química de las reticulaciones formadas pueden conducir a diferencias observadas en la T<sub>v</sub>s. De acuerdo con Hale y Macosko (Hale et al., Macromolecules, 24:2610 (1991), que se incorpora en el presente documento por referencia), los cambios en la T<sub>v</sub> surgen de la desaparición de los extremos de la cadena y la formación de reticulaciones químicas que dan una densidad de cadena elásticamente eficaz a niveles mayores de ramificación.

#### B. Propiedades mecánicas de los revestimientos ricos en Mg

La Tabla 4 da las propiedades de tensión medidas de las películas poliméricas de revestimiento. Los ensayos de tensión se realizaron sobre tiras de película polimérica de revestimiento sin huecos visibles. Las propiedades mecánicas en la Tabla 4 muestran una mejora de la resistencia a la tracción del sistema híbrido y las propiedades del módulo de elasticidad a la tracción sobre sus materiales parentales. Se sabe que el módulo de elasticidad a la tracción es una indicación mejor de las propiedades mecánicas de una película, ya que su medición depende menos de los defectos que la resistencia a la tracción de la película. Un módulo de elasticidad a la tracción alto también sugiere que el material es más elástico, lo que implica un mayor grado de curado o conversión.

TABLA 4

Propiedades mecánicas de las películas poliméricas			
Película polimérica	Alargamiento a la rotura (%)	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo de elasticidad a la tracción (MPa)
N3 300 (MC-PUR)	8,0 ± 0,1	45 ± 7	1250 ± 90
E23A MC-PUR	5,0 ± 0,3	25 ± 6	825 ± 110
Epoxi-poliamida	18,0 ± 0,1	5 ± 0,9	150 ± 50
Hyb-N3300	6,0 ± 0,3	56 ± 9	1800 ± 50
Hyb-E23-A	5,5 ± 0,2	50 ± 5	1500 ± 50

Los análogos de los híbridos epoxi-urea/uretano modificados con silano muestran una T<sub>v</sub>s inferior a la de los materiales parentales sin una diferencia significativa en la densidad de reticulación, lo que sugiere la presencia de enlaces (-N-R-Si-O-Si-R-N-) a lo largo de la matriz IPN.

#### C. Inflamabilidad

Los revestimientos retardantes de la llama (FR) describen revestimientos que retrasan la ignición y dificultan la extensión de la llama. El procedimiento de ensayo común para evaluar la inflamabilidad es el ensayo del índice limitante de oxígeno (ILO) (norma ASTM D 2863), normalmente un material se considera inflamable si el ILO es

inferior a 26. Estos revestimientos se recubrieron todos con una capa de acabado ELT™ fluorada que puede haber contribuido en alguna medida a la no inflamabilidad de los revestimientos (Figuras 4A-4D). El parámetro notificado con más frecuencia asociado con la inflamabilidad del revestimiento es el valor del índice limitante de oxígeno (ILO) del material. Los sistemas epoxi/poliaminas varía de un bajo 24 a un alto 32 para los compuestos epoxi de cerámico modificados, mientras que los poliuretanos fluorados tienen un valor de hasta 50. Otro factor que contribuye a la mejora de la no inflamabilidad es la presencia del enlace de isocianurato. Se ha notificado que el HMDI posee una estabilidad térmica inherentemente superior a la de otros enlaces de uretano, tal como MDI, ya que este último se ha indicado que se disocia a aproximadamente un 200°C. En general, la inflamabilidad disminuye a medida que la proporción del anillo de isocianurato de trizina aumenta.

#### 10 D. Exposición acelerada

La exposición a Prohesion™ en solución diluida de Harrison, condiciones de lluvia ácida (NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>), tuvo como resultado revestimientos rico en Mg con aglutinantes convencionales que mantienen trazados limpios durante hasta 1.000 horas, en contraste con los revestimientos formulados con aglutinantes híbridos que realizaron trazados limpios hasta 3.000 horas y mostraron signos de fallo a las 5.000 horas. La integridad del vehículo cebador parece ser el principal problema asociado con una mejora del control de la corrosión en estos sistemas. Todas las muestras de revestimientos de cebador rico en Mg dieron un mejor rendimiento en esta exposición que el sistema estándar basado en cromato con una capa de acabado similar y, como se ve en las Figuras 5A-5E, el mejor funcionamiento de estos sistemas ricos en Mg tras 4.800 horas fue visiblemente mejor que el sistema cebador no pigmentado/ELT™ (Figura 5E) tras 1.800 horas de exposición.

#### 20 Ejemplo 5- Estudio electroquímico extendido

##### A. Estudios electroquímicos de los revestimientos ricos en Mg

Se realizaron estudios EIS del cebador rico en Mg a una CVP del 50% (por encima de la CVCP) con capa de acabado en condiciones de pH alto, neutro y bajo. Se usó un procedimiento de ensayo de EIS que implicó someter a los revestimientos ricos en Mg con trazos circulares a inmersión variando las condiciones de pH en soluciones de NaCl al 3%. Este procedimiento se usó para ayudar a diferenciar entre las diversas formulaciones de cebadores desarrolladas en este trabajo. Someter el sistema a inmersión en solución al 3% de NaCl a pH ácido (pH=2,8), neutro y básico (pH= 2,0) en las condiciones indicadas permitió comparar las formulaciones en un amplia gama de condiciones de exposición. A los paneles de Al 2024 T-3 ricos en Mg se aplicó una capa de acabado con Deft 99 GY- 001 ELT™, un revestimiento muy químicamente resistente, se rayaron y después se sometieron a inmersión continua. Se evaluaron tres sistemas de revestimiento como revestimientos ricos en Mg, dos productos listos para usar disponibles comercialmente y un híbrido de epoxi-urea modificado con silano descrito anteriormente en el presente documento. En resumen, los tres sistemas de revestimiento fueron:

1. Poliisocianato aromático para curado por humedad (MC-PUR) Desmodur™ E23A, poliurea.
2. Epoxi/poliamina que consiste en Epon™ 828 con una polialquilamina de base de Mannich curativa Epicure™ 3251.
3. Epoxi-urea modificada por silano híbrido que consiste en Epon 1001 y Desmodur™ N3300, poliisocianato alifático, Silquest™ A-1120 silano (N-β-(aminoetil)-γ-aminopropil trimetoxisilano) (véase la Tabla 2, formulación C).

##### B. Preparación experimental

Las celdas del electrodo cilíndrico se montaron sobre muestras con rayas circulares de un diámetro de 1,0 cm cortadas en el revestimiento exponiendo la superficie de Al 2024 T-3. Los cilindros se cargaron con electrolitos de las composiciones siguientes: (1) Básico en solución de NaCl al 3% en peso ajustado a pH= 12,0 con NaOH; (2) ácido en solución de NaCl al 3% en peso ajustado a un pH=2,8 con HCl; (3) neutro en solución de NaCl al 3% en peso a pH=6,2. Las mediciones de la impedancia se llevaron a cabo durante un periodo de tiempo de 11 días a un pH ajustado en cada intervalo de ensayo usando la metodología de ensayo de EIS descrita en el ejemplo 3. Las películas con capa de acabado no rayadas también se examinaron electroquímicamente para intentar determinar lo que está sucediendo en revestimientos sin dañar debido a la inmersión en solución de NaCl al 3% neutra.

##### C. Resultados

Los resultados visuales de los ensayos de exposición con rayado (Figuras 6A-6C (condiciones básicas a pH=12) y 7A-7C (condiciones ácidas a pH=2,8)) indicaron que, en condiciones de pH alto y bajo, el revestimiento rico en Mg formulado con los polímeros de revestimiento tradicionales, es decir MC-PUR y el epoxi / base de Schiff tiene debilidad a estos pH extremos. A un pH alto = 12, las muestras (E23, MC-PUR) and C (híbrido epoxi-base de Mannich) formaron ampollas tras la exposición por inmersión. A un pH bajo =2,8, la exposición por inmersión produjo la desunión de la película y la levantaron del sustrato. La matriz polimérica híbrida modificada con amino-silano (muestra B) proporciona un sistema mucho más resistente al pH en un revestimiento rico en Mg en la adhesión y reactividad que los polímeros más tradicionales. Ninguna diferencia visible en las muestras rayadas tras ensayos de



11 días sugiere que las condiciones a un pH neutro = 6,2 proporcionan una estabilidad mayor en el revestimiento/interfaz del cebador.

### Ejemplo 6- Discusión de los resultados

#### A. Resultados de las propiedades dinámicas y mecánicas

- 5 Las mediciones de DMTA viscoelástica de las películas poliméricas revelaron que el híbrido epoxi-urea/uretanos modificado con silano mostraban una  $T_{\gamma}$  inferior a densidades de reticulación iguales que la de los materiales parentales, lo que sugiere la formación de enlaces principales (-N-R-Si-O-Si-R-N-) a lo largo de la matriz IPN. Además, las propiedades de tracción de los híbridos epoxi-urea modificados con silano eran mejores que las de sus materiales parentales.

#### 10 B. Resultados de inflamabilidad

- No se observaron diferencias en la inflamabilidad con respecto a la CVP para ninguno de los cuatro sistemas analizados. Los dos revestimientos convencionales, poliurea (MC-PUR) y (epoxi/poliamida) se desunieron, se licuaron e incineraron con la posterior incineración rápida del magnesio. El híbrido Hybrid-E23A, MDI, no se licuó ni se desunió pero formó una cantidad limitada de residuos de carbonización, sin incineración del metal magnesio. El híbrido Hybrid N3300, alifático, que contiene N-alquilisocianurato no se quemó ni tampoco el incinerado de Mg. Se puede suponer que este revestimiento rico en Mg estaba más covalentemente unido al sustrato de Al a través de enlaces (-Al-O-Si-) y que esta unión covalente adicional puede haber ejercido una influencia positiva sobre la disminución de la inflamabilidad del revestimiento.

#### C. Resultados de la exposición a Prohesion™

- 20 Los resultados de ASTM D5894-96 realizada sobre los cuatro sistemas de revestimiento con contenidos de Mg pigmentarios variables de CVP de 43, 46 y 50 %, no mostraron una clara tendencia en la CVP como función de la exposición en solución de Harrison diluida. No obstante, las muestras de CVP del 50% en las formulaciones híbridas funcionaron ligeramente mejor. El sistema híbrido epoxi-MDI modificado con silano funcionó mejor alcanzando aproximadamente las 5.000 horas antes del fallo, mientras que los revestimientos de híbrido epoxi-HMDI modificado con silano alifático falló en un intervalo de 3.000 ~ 3.400 horas. Los otros dos sistemas de revestimiento ricos en Mg convencionales: poliurea (MC-PUR) y epoxi/poliamida, falló durante un periodo de tiempo entre 2.000 a 2.600 horas sin una diferencia clara entre los dos sistemas de revestimiento listos para usar convencionales.

### Ejemplo 7 – Escalada del cebador rico en magnesio

- 30 La formulación del cebador rico en Mg se escaló desde de una cantidad de laboratorio a 2,2 litros. La CVP elegida para este lote de formulación fue 50, un valor considerado ligeramente superior a la CVP del sistema. Las etapas seguidas para la escalada fueron: (1) preparación del material de partida, (2) preparación de polvo de Mg, (3) preparación de la superficie del panel, (4) preparación/aplicación de la capa de fijación y (5) preparación/aplicación de la mezcla de polvo de Mg.

La preparación del material de partida se llevó a cabo usando el siguiente procedimiento.

- 35 El material de partida, polvo azul, se obtuvo mediante oxidación de 2-fenilhidroquinona en diclorometano y ácido tricloroisocianúrico usando un aparato que consistía en un matraz de fondo redondo de 50 ml, columnas de condensación Vigeraux, una manta térmica, una barra de agitación, controles de temperatura y entrada de nitrógeno. Se usaron los materiales siguientes: 300 ml de diclorometano ("DCM"), 5,0 gramos de 2-fenilhidroquinona ("2-PHQ") y 2,3 gramos de ácido tricloroisocianúrico ("TCCA").

- 40 El aparato de reacción se montó y se añadieron los 300 ml de DCM. El sistema se calentó hasta 36°C. Cuando se alcanzó esta temperatura y se estabilizó, se añadió 2-PHQ y el sistema se purgó con gas nitrógeno. Controlando la temperatura del sistema a 35 - 36° C, se añadió TCCA en pequeños incrementos (aproximadamente 0,2 gramos por adición). Se prestó especial atención a la adición de TCCA: dado que esta reacción es exotérmica e implica la liberación de gas HCl como uno de los productos, si se añade TCCA demasiado rápido, toda la mezcla se convertirá en espuma y se elevará por encima de las columnas de condensación.

- 45 Una vez que se añadió todo el TCCA, se dejó proceder la reacción durante 30 minutos a 36°C. Después se interrumpió la agitación y se dejó sedimentar la mezcla durante 30 minutos.

- 50 Para separar el producto final de la parte no oxidada (todavía sólida) se montó un dispositivo de filtración usando dos láminas de papel de filtro y un embudo. El material no oxidado se recogió en el papel de filtro y el líquido restante, consistente en disolvente y 2-PHQ oxidado, se recogió en un recipiente. El líquido, de color azul, se concentró en un evaporador rotatorio para permitir la separación completa del producto oxidado final y el disolvente DCM restante.

La preparación del polvo de Mg se llevó a cabo usando el siguiente procedimiento.

## ES 2 462 920 T3

5 Los polvos de Mg (Ecka granules™) usados para la formulación tenían originalmente dos tamaños de partícula diferentes (Pk 31 y Pk 51). Para esta preparación se usó una proporción de la mezcla 50ml/50ml vol/vol. Para obtener la cantidad correcta de polvo de Mg se usó un cilindro graduado junto con un baño de ultrasonidos para hacer que el polvo sedimente. El polvo se vertió en el cilindro graduado y se sometió a ultrasonidos durante unos minutos para permitir la sedimentación hasta alcanzar los 50 ml citados con el polvo bien sedimentado. Los polvos de Mg se midieron por separado y se mezclaron manualmente. La masa de la mezcla final fue de 33,5 gramos.

La preparación de los panetes Al 2024-T3 se llevó a cabo usando el siguiente procedimiento.

10 Los paneles Al 2024-T3 (Q-panel™) se usaron como el sustrato del cebador. Los paneles se cepillaron con un cepillo de alambre de forma transversal para eliminar la grasa y proporcionar un aspecto granulado. Después se aclararon con 3-etoxipropilacetato ("EEP") y se dejaron secar. Una vez secos, los paneles se sumergieron en ácido fosfórico durante 60 segundos y se aclararon con agua desionizada ("DI"). Una vez secos, los paneles se sometieron a un empapado de 15 segundos en una solución al 2% de KOH y los paneles se aclararon de nuevo con agua DI.

El pretratamiento de la superficie con silano se llevó a cabo usando el siguiente procedimiento.

15 La superficie de Al 2024-T3 se trató secuencialmente con un tratamiento de amino-silano para mejorar la adhesión. La composición de tratamiento de amino-silano consistió en una mezcla de amino-silano (Silquest A-1120) (2 %), acetona (18 %) y agua (80 %). Los compuestos se mezclaron en un batidor y se aplicaron a la superficie del panel usando un cepillo de espuma. Después, los paneles recubiertos se dejaron secar a temperatura ambiente durante 30 minutos.

La preparación /aplicación de la capa de fijación se llevó a cabo usando el siguiente procedimiento.

20 La capa de fijación fue la primera capa aplicada tras el pretratamiento de la superficie de amino-silano y antes de la aplicación de la mezcla rica en Mg. La capa de fijación consistió en una mezcla de disolvente de xileno e isocianato (Desmodur™ A 23-E) en una proporción de 95/5 en peso. Una mezcla de 95 gramos de xilenos y 5 gramos de Desmodur® A23-E se preparó y se aplicó sobre la superficie de los paneles usando un cepillo de espuma.

La preparación / aplicación de la mezcla de polvo de Mg se llevó a cabo usando el siguiente procedimiento.

25 Los polvos mezclados previamente con una resina base epoxi (1001-X-75), silano (Silquest™ A-1120) e isocianato (Desmodur™ 3300) en las cantidades indicadas en la Tabla 5.

TABLA 5

Cebador rico en Mg, lote de 2,2 litros	
Material	Cantidad (g)
EPON™ 1001-CX-75	460,23
Desmodur™ 3300	207,93
Disolvente EEP	217,50
Carbonato de propileno	1406,50
Fenil-p-Quinona	21,75
Aerosil™ R-202	45,00
Polvo de Mg (PK51/PK31)	939,60
Silquest™ A-1120	65,25

30 La mezcla se llevó a cabo de forma continua durante la adición de los compuestos de silano e isocianato y se usó un mezclador de polvo para permitir una buena dispersión después de completada la mezcla. La viscosidad deseada se alcanzó a través de la adición de un compuesto trixótopo, por ejemplo Degussa™ Aerosil R202, que se usó en este experimento. A la viscosidad deseada, la mezcla se pulverizó sobre la superficie de los paneles usando una pistola de pulverización de aire comprimido y la mezcla de revestimiento se dejó secar durante 2 días a temperatura ambiente antes de aplicar la capa de acabado.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de tratar un metal aluminio o de aleación de aluminio para mejorar la resistencia a la corrosión del metal, comprendiendo dicho procedimiento:  
 aplicar a la superficie del metal, un revestimiento que comprende polvo de magnesio y un aglutinante.
- 5 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el revestimiento está sustancialmente libre de cromo.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el revestimiento no comprende cromo añadido.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el metal es una aleación de aluminio.
- 10 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la aleación de aluminio es una aleación de aluminio que contiene cobre.
6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la aleación de aluminio que contiene cobre es Al 2024 T-3.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la aleación de aluminio que contiene cobre es Al 7075 T-6.
- 15 8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el aglutinante es un aglutinante polimérico.
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el aglutinante polimérico comprende un prepolímero de poliisocianato y un prepolímero epoxi.
- 20 10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el aglutinante polimérico comprende un prepolímero de poliisocianato y un prepolímero epoxi y en el que dicho procedimiento comprende adicionalmente poner en contacto el aglutinante polimérico con un reticulador.
11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el reticulador es un tetrahidroquinoxalino silanado.
12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, antes de dicha aplicación, dicho procedimiento comprende además: poner en contacto la superficie metálica con un órgano-silano que contiene amina.
- 25 13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el órgano-silano que contiene amina es (N-β-(aminoetil)- y-aminopropiltrimetoxisilano.
14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que dicho contacto de la superficie metálica con un órgano-silano que contiene amina produce una superficie metálica tratada con un órgano-silano que contiene amina y en el que, antes de dicha aplicación, dicho procedimiento comprende además: poner en contacto la superficie metálica tratada con un órgano-silano que contiene amina con un prepolímero de poliisocianato.
- 30 15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el aglutinante polimérico es un híbrido de isocianato epoxi modificado con silano.
16. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el aglutinante polimérico es un material polimérico que contiene poliurea, poliuretano, epoxi-amina y enlaces órgano-silano.
- 35 17. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polvo de magnesio es un polvo de una aleación de magnesio que comprende (i) magnesio y (ii) calcio, manganeso, litio, carbono, cinc, potasio, aluminio y/o un metal de tierras raras.
18. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polvo de magnesio es un polvo de una aleación de magnesio que comprende (i) magnesio y (ii) manganeso.
- 40 19. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho procedimiento comprende además pretratar la superficie del metal con ion cerio.
20. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el metal está en forma de una lámina en contacto físico con un fijador metálico en el que la lámina y el fijador están fabricados de diferentes metales y en el que el revestimiento se aplica a la superficie tanto de la lámina como del fijador.
- 45 21. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polvo de magnesio es un copo de magnesio.
22. Una composición de revestimiento que comprende: polvo de magnesio; y un polímero o prepolímero híbrido de isocianato epoxi modificado por silano.

23. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 22, en la que dicho polvo de magnesio está disperso sustancialmente uniformemente en dicho polímero o prepolímero híbrido de epoxi isocianato modificado con silano.
- 5 24. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 22 o un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho polvo de magnesio comprende una mezcla de un primer polvo de partículas de magnesio y un segundo polvo de partículas de magnesio, en el que el primer polvo de partículas de magnesio y un  
10 segundo polvo de partículas de magnesio tienen distribuciones del tamaño medio de partícula sustancialmente diferentes, en el que la densidad aparente de la mezcla es superior a la densidad aparente del primer polvo de partículas de magnesio y en el que la densidad aparente de la mezcla es superior a la densidad aparente del  
segundo polvo de partículas de magnesio.
25. Una composición de revestimiento o procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, en el que el primer polvo de partículas de magnesio tiene una distribución del tamaño medio de la partícula de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$  a  
aproximadamente 35  $\mu\text{m}$  y en el que el segundo polvo de partículas de magnesio tiene una distribución del tamaño  
medio de la partícula de aproximadamente 65  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 75  $\mu\text{m}$ .
- 15 26. Una composición de revestimiento o procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25, en el que la mezcla contiene el primer polvo de partículas de magnesio y el segundo polvo de partículas de magnesio en una proporción en volumen de aproximadamente 40:60 a aproximadamente 60:40.
27. Una composición de revestimiento o procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25, en el que la mezcla  
20 contiene el primer polvo de partículas de magnesio y el segundo polvo de partículas de magnesio en una proporción en volumen de aproximadamente 45:55 a aproximadamente 55:45.
28. Una composición de revestimiento o procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25, en el que la mezcla  
contiene el primer polvo de partículas de magnesio y el segundo polvo de partículas de magnesio en una proporción  
en volumen de aproximadamente 50:55 a aproximadamente 50:45.
- 25 29. Una composición de revestimiento o procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25 o la reivindicación 28, en el que el primer polvo de partículas de magnesio tiene una distribución del tamaño medio de la partícula de  
aproximadamente 30  $\mu\text{m}$  a y en el que el segundo polvo de partículas de magnesio tiene una distribución del tamaño  
medio de la partículas de aproximadamente 70  $\mu\text{m}$ .
- 30 30. Una composición de revestimiento o procedimiento de acuerdo con la reivindicación 29, en el que la mezcla  
contiene el primer polvo de partículas de magnesio y el segundo polvo de partículas de magnesio en una proporción  
en volumen de aproximadamente 58:42.
31. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 22, en el que dicho polímero o prepolímero  
híbrido de epoxi isocianato modificado con silano comprende un prepolímero de poliisocianato, un prepolímero epoxi  
y un reticulador de tetrahidroquinoxalino silanado o un producto de la polimerización del mismo.
- 35 32. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 31 o un procedimiento de acuerdo con la  
reivindicación 9, en el que el prepolímero de poliisocianato es un prepolímero de poliisocianato alifático.
33. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 31 o un procedimiento de acuerdo con la  
reivindicación 9, en el que el prepolímero de poliisocianato es un prepolímero de poliisocianato aromático.
34. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 31 o un procedimiento de acuerdo con la  
reivindicación 10, en el que el reticulador es un 7-fenil-1-[4-(trialquilsilol)-alquil]-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalin-6-ol.
- 40 35. Una composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 31 o un procedimiento de acuerdo con la  
reivindicación 10, en el que el reticulador es un 7-fenil-1-[4-(trialquilsilol)-butil]-1,2,3,4-tetrahidroquinoxalin-6-ol.

FIGURA 1A

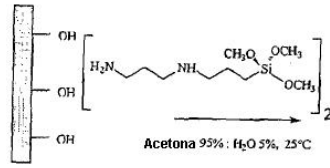


FIGURA 1B

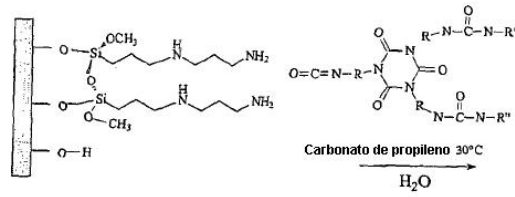


FIGURA 1C

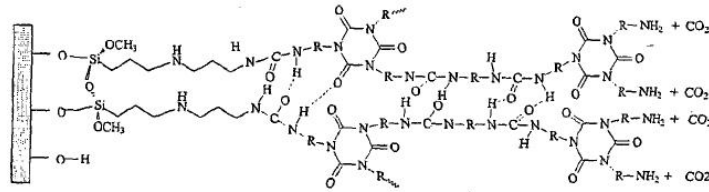


FIGURA 1D

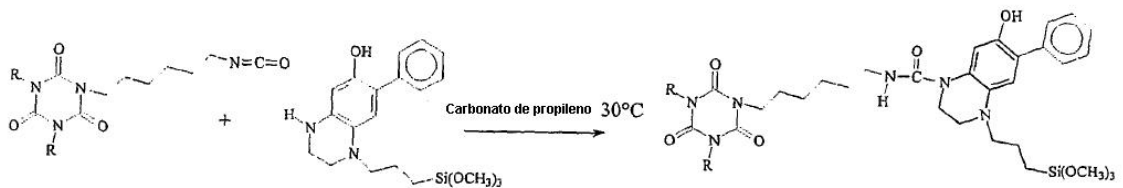


FIGURA 2A

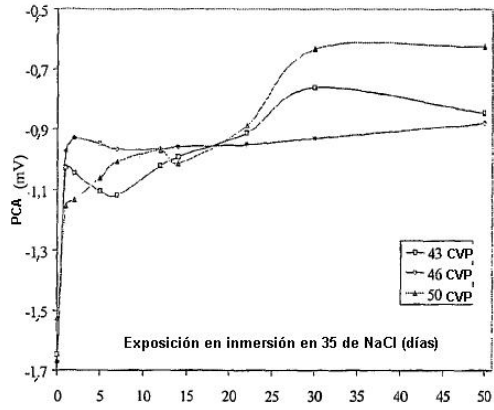


FIGURA 2B

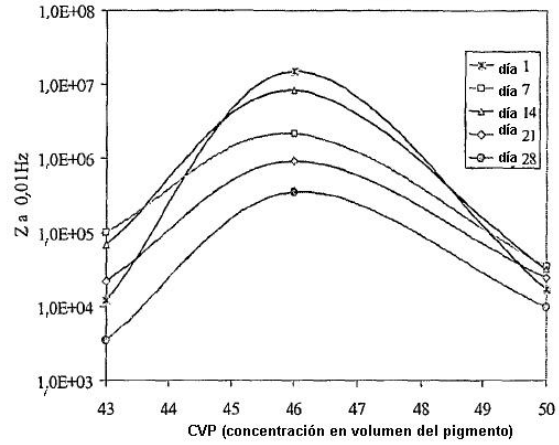


FIGURA 3A

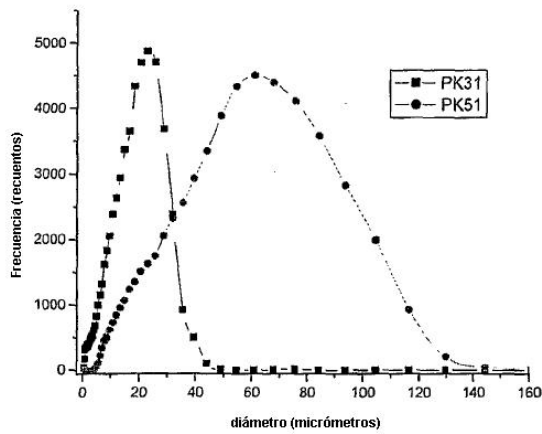


FIGURA 3B

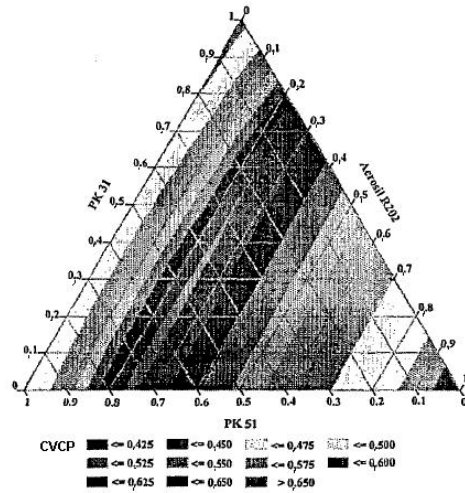


FIGURA 4A

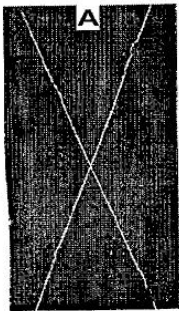


FIGURA 4B



FIGURA 4C



FIGURA 4D

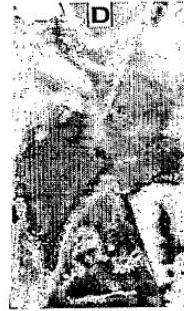


FIGURA 5A

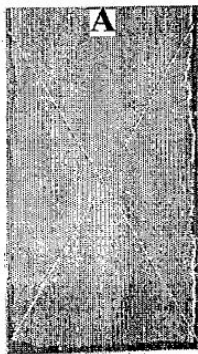


FIGURA 5B

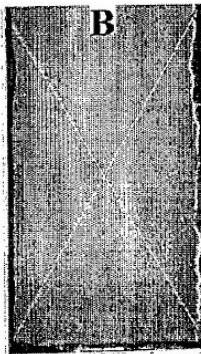


FIGURA 5C

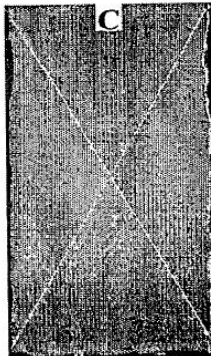


FIGURA 5D

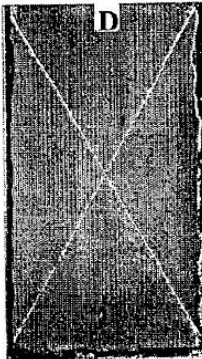


FIGURA 5E

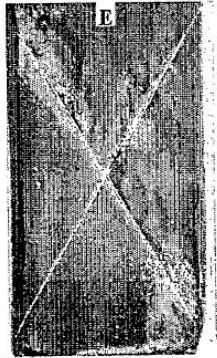


FIGURA 6A

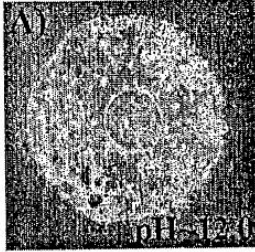


FIGURA 6B

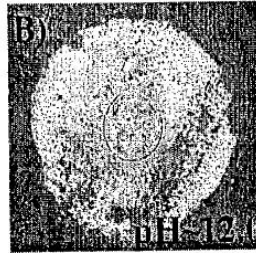


FIGURA 6C

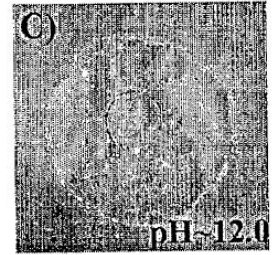


FIGURA 7A

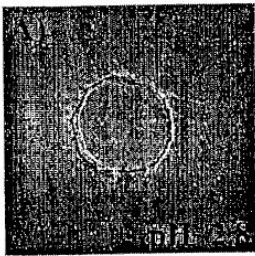


FIGURA 7B

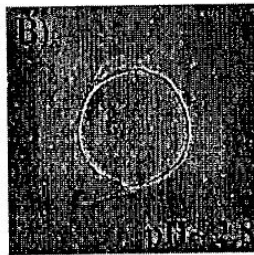


FIGURA 7C

