

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 181**

51 Int. Cl.:

C09D 183/02 (2006.01)

C09D 187/00 (2006.01)

C09D 5/10 (2006.01)

C09D 183/14 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2011 E 11742402 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2535385**

54 Título: **Composición de película metálica anticorrosiva de alto rendimiento energético y fabricación de la misma**

30 Prioridad:

09.02.2010 KR 20100012109

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

20.04.2016

73 Titular/es:

**L'BESTE GAT LTD. (100.0%)
7F Line Bldg. 823-30 Yeoksam-dong Gangnam-gu
Seoul, 135-933, KR**

72 Inventor/es:

**LEE, HYUNG OH;
KIM, HYUN MIN;
SONG, JEUNG EUY y
PARK, SOO RYANG**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 567 181 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de película metálica anticorrosiva de alto rendimiento energético y fabricación de la misma

5 **Campo técnico**

10 [0001] La presente invención se refiere a un agente de recubrimiento anticorrosivo, y, más particularmente, a una composición de película metálica anticorrosiva de alto rendimiento energético para su uso en un agente de recubrimiento anticorrosivo que forma una capa compuesta de una película metálica y una película anticorrosiva, y a un procedimiento de fabricación de la misma.

Técnica anterior

15 [0002] Los agentes de recubrimiento anticorrosivos se aplican sobre una diana para formar una película de recubrimiento de modo que la diana está protegida de la contaminación o corrosión, y son particularmente ampliamente utilizados con el fin de proteger la superficie exterior de piezas de metal que se ensamblan o acoplan con una variedad de productos fabricados en muchos sectores industriales.

20 [0003] Un agente de recubrimiento anticorrosivo está compuesto habitualmente de polvo de metal, principalmente responsable de impartir la función anticorrosiva, un disolvente orgánico, y una variedad de aditivos que imparten resistencia al calor, resistencia a las condiciones atmosféricas, añaden estabilidad térmica, anti-corrosión, etc.

25 [0004] A pesar de que dicho agente de recubrimiento anticorrosivo forma habitualmente una sola capa de recubrimiento, la patente coreana No. 10-0848671 da a conocer un procedimiento de formación de dos capas de recubrimiento compuesto, que incluye la formación de una película metálica y la formación de una película anticorrosiva sobre la misma, y una composición para su uso en el mismo.

30 [0005] Específicamente, se forma una capa de chapado metálico sobre una diana, después de lo cual se aplica una composición de pintura anticorrosiva sobre la capa de chapado metálico para formar una película anticorrosiva que, a continuación, se cura a una temperatura elevada de 280 ~ 350 grados C, formando así una capa de chapado compuesto.

35 [0006] Este procedimiento es un procedimiento de doble recubrimiento y una cocción, y así muestra una mejor anticorrosión en comparación con otros procedimientos de formación de una capa de recubrimiento anticorrosiva, pero es problemático porque la temperatura de curado es muy alta hasta el intervalo de 280 ~ 350°C y, por lo tanto, la emisión de carbono es elevada y el consumo de energía es grande, y la capa de chapado metálico penetra en la película anticorrosiva indeseablemente dando lugar a una alta tasa de defectos y una resistencia a los ácidos y a la corrosión deteriorados.

40 [0007] El documento WO 2005/078026 da a conocer una composición anticorrosiva que comprende un disolvente, un polvo de aluminio que tiene un D₅₀ de 10 micrómetros, un compuesto de silano y titanato de tetraalquil C₁₋₈ alquilo y/o circonato de un tetraalquil C₁₋₁₀, tal como circonato de tetra-n-butilo.

Descripción

45

Problema técnico

50 [0008] Por consiguiente, la presente invención se ha desarrollado teniendo en cuenta los problemas anteriores que aparecen en la técnica relacionada, y un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de película metálica anticorrosiva, que permite un curado a baja temperatura, aumentando así los efectos de ahorro energético y evitando que las partículas de la película metálica penetren en la película anticorrosiva.

Solución técnica

55 [0009] Un aspecto de la presente invención proporciona una composición de película metálica, que incluye 100 ~ 160 partes en peso de un polvo de metal, 35 ~ 60 partes en peso de una primera resina de sol-gel, 165 ~ 250 partes en peso de una segunda resina de sol-gel y 60 ~ 90 partes en peso del disolvente.

60 [0010] Además, el polvo de metal comprende 70 ~ 100 partes en peso de una aleación de aluminio-magnesio y 30 - 60 partes en peso de aluminio.

[0011] Además, la primera resina de sol-gel comprende 20 ~ 30 partes en peso de tetra-n-butanolato de circonio, 10 - 20 partes en peso de butóxido de circonio, y 5 - 10 partes en peso de titanato de isopropilo.

65 [0012] Además, la segunda resina de sol-gel comprende 30 ~ 50 partes en peso de tri-(3-(trimetoxisilil)propil) isocianurato, 50 ~ 70 partes en peso de gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 50 ~ 70 partes en peso de n-fenil-

gamma-aminopropiltrimetoxisilano.

[0013] Además, el disolvente es preferiblemente acetona.

5 [0014] Otro aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento de fabricación de una composición de película metálica anticorrosiva de alto rendimiento energético, que incluye 1) mezclar el polvo de metal con un disolvente durante 2 - 3 horas, de manera que el polvo de metal se dispersa en el disolvente para crear una primera mezcla; 2) mezclar la primera mezcla con la primera resina de sol-gel y llevar a cabo agitación a 300 ~ 400 rpm durante 3 - 5 horas para crear una segunda mezcla; y 3) mezclar la segunda mezcla con la segunda resina de sol-gel y llevar a cabo agitación a 100 - 200 rpm durante 4 - 7 horas.

[0015] Como tal, en 2) la temperatura se mantiene preferiblemente a 15 – 20°C.

[0016] Además, en 3) la temperatura se mantiene a 10 – 15°C.

Efectos ventajosos

[0017] Según una realización de la presente invención, la composición de película metálica anticorrosiva no penetra una capa de recubrimiento anticorrosivo formada sobre la misma, mostrando así propiedades superiores, que incluyen resistencia a la corrosión, resistencia química, durabilidad, resistencia mecánica, y así sucesivamente.

[0018] Además, una composición de película metálica anticorrosiva de acuerdo con una realización de la presente invención se puede curar a baja temperatura, ahorrando así el consumo de energía y reduciendo la contaminación medioambiental.

Modo óptimo

[0019] Una realización de la presente invención proporciona una composición de película metálica anticorrosiva, que incluye polvo de metal, una resina de sol-gel y un disolvente.

[0020] El polvo de metal es el principal material que imparte la función anticorrosiva a un agente de recubrimiento anticorrosivo, e incluye aluminio y una aleación de aluminio-magnesio. El tamaño de partícula del polvo de metal es de 5 ~ 10 µm. Si el tamaño de partícula del mismo es menor de 5 µm, el área superficial específica se hace grande creciendo indeseablemente la viscosidad. Por el contrario, si el tamaño de partícula del mismo es de más de 10 µm, la película metálica puede penetrar en la película anticorrosiva que se formará encima, deteriorando indeseablemente la resistencia al ácido.

[0021] El polvo de metal tiene habitualmente forma de esfera. Cuando las partículas de polvo respectivas no son completamente esféricas, el tamaño de partícula se define como un valor promedio entre la línea más larga y la línea más corta que pasan por el interior de las partículas.

[0022] A pesar de que las partículas de polvo tienen tamaños ligeramente diferentes, el tamaño de las partículas que se distribuyen en mayor número o el tamaño promedio de las partículas se tomará como el tamaño de partícula del polvo.

[0023] La cantidad del polvo de metal se ajusta a 100 ~ 160 partes en peso. Si la cantidad del polvo de metal es inferior a 100 partes en peso, la resistencia al calor puede disminuir. Por el contrario, si la cantidad del mismo es superior a 160 partes en peso, la fuerza de adhesión puede disminuir.

[0024] La resina de sol-gel es una resina en forma de gel que resulta de una reacción sol-gel. La resina de sol-gel incluye tetra-n-butanolato de circonio, butóxido de circonio, y titanato de isopropilo, y tri-(3-(trimetoxisilil)propil)isocianurato, gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano, y n-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano.

[0025] La resina de sol-gel tiene una alta capacidad de unión al polvo de metal y el tejido denso, de manera que el material componente de la película metálica no penetra en la película anticorrosiva y se puede obtener una resistencia a la corrosión, resistencia a los ácidos, resistencia al calor y resistencia a los arañazos superiores.

[0026] La cantidad de la resina de sol-gel se ajusta a 165 ~ 250 partes en peso. La resina de sol-gel incluye una primera resina de sol-gel y una segunda resina de sol-gel. En particular, la cantidad de la primera resina de sol-gel es de 35 ~ 60 partes en peso utilizando 20 - 30 partes en peso de tetra-n-butanolato de circonio, 10 - 20 partes en peso de butóxido de circonio, y 5 - 10 partes en peso de titanato de isopropilo, y la cantidad de la segunda resina de sol-gel es de 130 - 190 partes en peso utilizando 30 - 50 partes en peso de tri-(3-(trimetoxisilil)propil)isocianurato, 50 ~ 70 partes en peso de gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 50 ~ 70 partes en peso de n-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano.

[0027] Si las cantidades de tetra-n-butanolato de circonio, butóxido de circonio y titanato de isopropilo de la primera

resina de sol-gel se encuentran fuera de los intervalos anteriores, se pueden formar partículas pequeñas tras recubrimiento, causando indeseablemente la obstrucción de la boquilla tras el recubrimiento por pulverización. Las cantidades anteriores se consideran importantes.

5 **[0028]** Además, si las cantidades de tri-(3-(trimetoxisilil)propil)isocianurato, gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano y n-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano de la segunda resina de sol-gel se encuentran fuera de los intervalos anteriores, no se consigue la dispersión uniforme del polvo de metal y, de este modo, da lugar a una precipitación severa, dificultando el uso de la composición.

10 **[0029]** Dado que la resina de sol-gel es muy sensible, cuando la estabilidad de la misma se reduce debido a la secuencia de preparación, o la temperatura, la gelificación puede ocurrir de manera instantánea. La primera y segunda resinas de sol-gel se separan experimentalmente en función del grado de gelificación. Tras la preparación, la primera resina de sol-gel y la segunda resina de sol-gel se mezclan secuencialmente y se agitan.

15 **[0030]** Ejemplos no limitantes del disolvente pueden incluir acetona, dipropilenglicol, butildiglicol, alcohol isopropílico, etc. Particularmente útil es la acetona.

20 **[0031]** Además, la composición de película metálica anticorrosiva según la presente invención puede incluir además un aditivo, tal como un antiespumante, un dispersante, y un modificador de superficie, o un disolvente orgánico que controla la velocidad de curado, y no limita la adición de otros aditivos. Por ejemplo, el antiespumante puede incluir un antiespumante a base de polioxipropileno modificado con silicona y el dispersante puede incluir un dispersante a base de polioxietiléneter, y el modificador de superficie puede incluir un modificador de superficie a base de glicidoxipropiltrimetoxisilano.

25 **[0032]** La composición de película metálica anticorrosiva según la presente invención se utiliza para formar una capa de recubrimiento compuesto que incluye una película anticorrosiva adicional sobre la misma. Como tal, la película anticorrosiva se forma preferiblemente mediante la aplicación de una composición de película anticorrosiva, que incluye una resina epoxi modificada con silano, pero la presente invención no se limita a la misma. El ejemplo no limitante de la composición de película anticorrosiva, que incluye la resina epoxi modificada con silano, se describe en la patente coreana N° 10-0848671 mencionada en la sección de la técnica anterior.

30 **[0033]** Además, un procedimiento de fabricación de la composición de película metálica anticorrosiva de acuerdo con otra realización de la presente invención incluye dispersar polvo de metal, mezclar y agitar una primera resina de sol-gel, y mezclar y agitar una segunda resina de sol-gel.

35 **[0034]** La dispersión del polvo de metal se lleva a cabo mediante la mezcla de polvo de metal que tiene un tamaño de 5 ~ 10 μm en un disolvente a temperatura ambiente durante 2 - 3 horas para crear una primera mezcla.

40 **[0035]** A continuación, se llevan a cabo la mezcla y agitación de la primera resina de sol-gel mediante la mezcla de la primera mezcla anterior con una primera resina de sol-gel y agitación a 300 ~ 400 rpm durante 3 - 5 horas para crear una segunda mezcla. Como tal, la temperatura se mantiene a 15 ~ 20°C.

45 **[0036]** A continuación, se llevan a cabo la mezcla y agitación de la segunda resina de sol-gel mediante la mezcla de la segunda mezcla con una segunda resina de sol-gel y agitación a 100 - 200 rpm durante 4 - 7 horas. Como tal, la temperatura se mantiene a 10 - 15°C.

50 **[0037]** Si las condiciones de fabricación, tales como el tiempo de mezcla, la velocidad de agitación, y la temperatura se encuentran fuera de los intervalos anteriores, la estabilidad de la resina de sol-gel se puede deteriorar, acortando notablemente la duración del período anticorrosivo. Por ejemplo, cuando piezas, tales como tornillos, tuercas, etc., son sometidos a un recubrimiento anticorrosivo mediante inmersión, deben ser utilizados durante al menos seis semanas, pero en realidad pueden ser utilizados durante una sola semana.

[Ejemplo]

55 <Ejemplo 1>

60 **[0038]** Se mezclaron 90 partes en peso de una aleación de aluminio-magnesio con un tamaño de 8 μm y 35 partes en peso de aluminio con un tamaño de 8 μm con 70 partes en peso de acetona a temperatura ambiente durante 2 horas. Posteriormente, la temperatura se ajustó a 15°C, después de lo cual se añadieron a la misma 29 partes en peso de tetra-n-butanolato de circonio, 15 partes en peso de butóxido de circonio y 5 partes en peso de titanato de isopropilo, y la mezcla resultante se agitó a 400 rpm durante 5 horas. Posteriormente, la temperatura se ajustó a 10°C y la velocidad de agitación se redujo a 100 rpm, después de lo cual se añadieron a la misma 35 partes en peso de tri-(3-(trimetoxisilil)propil)isocianurato, 60 partes en peso de gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 55 partes en peso de n-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, y se llevó a cabo agitación durante 5 horas, obteniéndose una
65 composición de película metálica anticorrosiva.

[0039] Como tal, el tetra-n-butanolato de circonio tenía un peso molecular de 384 (contenido de óxido de circonio del 28%, contenido de n-butanol del 16%), el butóxido de circonio tenía un peso molecular de 383 y el titanato de isopropilo tenía un molecular peso de 284.

5 **[0040]** Además, el peso molecular del tri-(3-(trimetoxisilil)propil)isocianurato era de 136,3, el peso molecular del gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano era de 248,4, y el peso molecular del n-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano era de 255,4.

<Ejemplo 2>

10 **[0041]** Se fabricó una composición de película metálica anticorrosiva en las mismas condiciones de mezcla que en el ejemplo 1, con la excepción de que sólo se cambió la cantidad de tetra-n-butanolato de circonio a 20 partes en peso.

<Ejemplo 3>

15 **[0042]** Se fabricó una composición de película metálica anticorrosiva en las mismas condiciones de mezcla que en el ejemplo 1, con la excepción de que sólo se cambió la cantidad de butóxido de circonio a 10 partes en peso.

<Ejemplo 4>

20 **[0043]** Se fabricó una composición de película metálica anticorrosiva como en el ejemplo 1, con la excepción de que se utilizaron únicamente 125 partes en peso de aluminio con un tamaño de 8 µm como polvo de metal en lugar de la mezcla de aleación de aluminio-magnesio y aluminio.

25 <Ejemplo 5>

[0044] Se fabricó una composición de película metálica anticorrosiva en las mismas condiciones de mezcla y agitación que en el ejemplo 1, con la excepción de que se añadieron secuencialmente una primera resina de sol-gel y una segunda resina de sol-gel.

30 <Ejemplo comparativo 1>

[0045] Se fabricó una composición de película metálica anticorrosiva en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó una aleación de aluminio-magnesio con un tamaño de 15 µm.

35 <Ejemplo comparativo 2>

[0046] Se fabricó una composición de película metálica anticorrosiva en las mismas condiciones que en el ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó una aleación de aluminio-magnesio con un tamaño de 20 µm.

40 <Ejemplo comparativo 3>

[0047] Se fabricó una composición de película metálica anticorrosiva como en el ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó una resina epoxi en lugar de la resina de sol-gel.

45 [Ejemplo de prueba]

[0048] La composición de película metálica anticorrosiva de cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos se aplicó sobre la superficie de acero utilizando un proceso de pulverización, y antes de que se secase esta composición, se aplicó sobre la misma una resina epoxi modificada con silano descrita en la patente coreana No. 10-0848671 (publicada el 28.07.2008) mediante un proceso de pulverización, formando de este modo películas anticorrosivas de compuestas que tienen un grosor de 20 ~ 25 µm, después de lo cual se midieron su resistencia a los ácidos, la adhesión, la adhesión resistente al agua, la resistencia a la corrosión y la deformación de una capa de metal. Los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación. Todas las películas anticorrosivas se curaron a 130°C durante aproximadamente 10 min. Los procedimientos específicos se resumen en la Tabla 1 a continuación.

55

[Tabla 1]

Propiedades de la capa de recubrimiento anticorrosiva compuesta									
Elemento evaluado	Procedimiento de evaluación	Ejemplo					Ejemplo comparativo		
		1	2	3	C.4	5	1	2	3
Resistencia a ácidos	Después de la inmersión en una solución de ácido fluorhídrico al 10% durante 30 minutos no hubo hinchamiento, separación, desprendimiento	⊙	⊙	⊙	O	O	Δ	X	Δ
Deformación de la capa metálica	Observación a simple vista	⊙	O	⊙	O	Δ	X	Δ	X
Adhesión resistente al agua	Después de la inmersión en agua a 40 ± 2°C durante 120 horas, no hubo hinchamiento, separación, decoloración, y poca adhesión	⊙	⊙	O	O	O	Δ	X	X
Resistencia a la corrosión	solución de NaCl al 5%								
	Prueba de pulverización de solución salina (horas)	1000	900	800	800	800	400	300	400

(⊙ : excelente, O: bueno, Δ: normal, X: pobre)

- 5 **[0049]** Como es evidente a partir de la Tabla 1, las composiciones de recubrimiento compuestas de los ejemplos 1 a 3 mostraron una mayor resistencia a los ácidos, adhesión resistente al agua, la corrosión, etc., pero las películas anticorrosivas recubiertas con las composiciones de los ejemplos comparativos 1 y 2 eran muy pobres en todas las propiedades. Esto se considera que es debido al tamaño de la aleación de aluminio-magnesio utilizado como polvo de metal, las propiedades de la resina de sol-gel, y la relación de componentes de la composición.
- 10 **[0050]** Por consiguiente, el alcance de la invención está determinado por las reivindicaciones y no se limita a los contenidos descritos en este documento, y también debe entenderse que variaciones y modificaciones se encuentran dentro del alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Composición de película metálica anticorrosiva de alto rendimiento energético, que comprende:
5 100 ~ 160 partes en peso de polvo de metal que comprende 70 ~ 100 partes en peso de una aleación de aluminio-magnesio y 30 ~ 60 partes en peso de aluminio, con un tamaño promedio de partícula de 5 ~ 10 µm;
35 ~ 60 partes en peso de una primera resina de sol-gel que comprende 20 ~ 30 partes en peso de tetra-n-butanolato de circonio, 10 ~ 20 partes en peso de butóxido de circonio, y 5 ~ 10 partes en peso de titanato de isopropilo;
10 130 ~ 190 partes en peso de una segunda resina de sol-gel, 30 ~ 50 partes en peso de tri-(3-(trimetoxisilil)propil)isocianurato, 50 ~ 70 partes en peso de gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano y 50 ~ 70 partes en peso de n-fenil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano; y
60 - 90 partes en peso de un disolvente.
2. Composición de película metálica anticorrosiva de alto rendimiento energético, según la reivindicación 1, en la que
15 el disolvente es acetona.
3. Procedimiento de fabricación de una composición de película metálica anticorrosiva de alto rendimiento energético, según la reivindicación 1, que incluye:
20 1) mezclar el polvo de metal con un disolvente durante 2 ~ 3 horas, de manera que el polvo de metal se dispersa en el disolvente para crear una primera mezcla;
2) mezclar la primera mezcla con la primera resina de sol-gel y llevar a cabo agitación a 300 ~ 400 rpm durante 3 ~ 5 horas para crear una segunda mezcla; y
3) mezclar la segunda mezcla con la segunda resina de sol-gel y llevar a cabo agitación a 100 ~ 200 rpm durante 4 ~ 7 horas, en el que en 2) la temperatura se mantiene a 15 ~ 20°C y en 3) la temperatura se mantiene a 10 ~ 15°C.
25