

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 503**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00 (2006.01)

C09D 183/00 (2006.01)

C08G 77/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2013 PCT/IB2013/001356**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.11.2013 WO13171582**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2013 E 13736638 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016 EP 2850140**

54 Título: **Composición curable por radiación, y método para preparar una capa híbrida sol-gel sobre una superficie de un sustrato usando dicha composición**

30 Prioridad:

16.05.2012 US 201261647712 P

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

30.12.2016

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE (50.0%)
2, Rue des Frères Lumière
68093 Mulhouse Cedex, FR y
SOCOMORE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CROUTXE-BARGHORN, CÉLINE;
CHEMTOB, ABRAHAM;
NI, LINGLI;
MOREAU, NADIA y
BOUDER, THIERRY**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 595 503 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 curable por radiación, y método para preparar una capa híbrida sol-gel sobre una superficie de un sustrato usando dicha composición

5 **Campo de la invención**

10 La invención se refiere a una composición curable por radiación para preparar una capa híbrida sol-gel sobre una superficie de un sustrato, más particularmente sobre una superficie de un sustrato que comprende un metal y/o una aleación metálica y/o un material compuesto, preferiblemente sobre una superficie de un sustrato compuesto por un metal y/o una aleación metálica y/o un material compuesto. Preferiblemente, el metal es aluminio, y la aleación es una aleación de aluminio.

15 La invención se refiere además a un método para preparar una capa híbrida sol-gel sobre una superficie de un sustrato usando dicha composición.

20 Puede definirse que el campo técnico de la invención, en términos generales, es el de los tratamientos de superficie, especialmente de superficies compuestas por metales o por aleaciones metálicas, en particular el recubrimiento de superficies compuestas por metales, tales como aluminio o titanio, o por aleaciones metálicas tales como aceros, que se usan por ejemplo en las industrias aeroespacial, del automóvil, de construcción naval, de transporte de petróleo y gas, de producción de energía eólica y extraída del mar, y de perforación, para fabricar por ejemplo coches, barcos, aeronaves, canalizaciones y plataformas en alta mar. Más específicamente, la invención pertenece al campo técnico de recubrimientos de superficies de protección, conocidos como recubrimientos híbridos sol-gel, usados para recubrir la superficie de sustratos compuestos, por ejemplo, por metales o por aleaciones metálicas, y para proteger dicha superficie contra entornos agresivos tales como atmósferas corrosivas, y tensiones químicas y/o mecánicas. Dichos recubrimientos de superficie híbridos sol-gel pueden conferir por ejemplo resistencia a disolventes, combustibles y fluidos hidráulicos, y resistencia a impactos y a abrasión.

30 Dichos recubrimientos híbridos sol gel pueden reemplazar a capas de recubrimiento orgánicas protectoras y/o decorativas, tales como capas de conversión, capas de imprimador, capas de pintura, o sistemas de pintura completos usados sobre sustratos compuestos ejemplo por metales, por aleaciones metálicas o por materiales compuestos.

35 **Antecedentes de la invención**

Los tratamientos de conversión conducen a una modificación estructural superficial del sustrato metálico (por ejemplo aleaciones de aluminio, titanio y otros metales) mediante un procedimiento de anodización (una operación de electrólisis, por ejemplo oxidación crómica, sulfúrica o anódica fosfórica) o mediante un procedimiento de conversión química sencillo (por ejemplo, cromatización o fosfatización).

40 Dichos tratamientos permiten que se haga crecer una capa altamente adherente de óxido (o hidróxido), a expensas del metal de base, colocándose dicha capa en una situación anódica. En aleaciones de aluminio, en particular, los baños de ácido crómico conducen a la formación de una capa fina (de varios micrómetros) que es porosa y presenta una buena capacidad para la unión con adhesivo de recubrimientos orgánicos.

45 Entre los procedimientos de conversión química, la cromatización permite la formación de un depósito fino, altamente adherente de cromatos metálicos, poniendo en contacto la superficie del componente que va a tratarse (normalmente aleaciones de aluminio, zinc o aceros) con una disolución ácida basada en activadores que contienen flúor y dicromatos. Este tratamiento potencia la resistencia a la corrosión del sustrato y también se usa como base de unión para pinturas.

50 Puesto que usan ácidos o bases fuertes y materiales tóxicos tales como cromatos en tanques de inmersión, estos procedimientos de tratamiento de superficie presentan muchas desventajas, particularmente con respecto a su influencia perjudicial sobre el medio ambiente.

55 Otros inconvenientes de dichos procedimientos de tratamiento de superficie son la alta cantidad de energía necesaria para su calentamiento y mantenimiento, y el hecho de que su uso se limita a partes elementales.

60 Además, estos procedimientos requieren cantidades sustanciales de agua para aclarar las disoluciones de tratamiento en exceso de los componentes tratados; el agua de aclarado y las disoluciones del procedimiento empleadas deben tratarse con el fin de retirar los metales disueltos, antes de que eliminarlos o reutilizarlos; la retirada de los metales produce residuos tóxicos adicionales, que son difíciles de purificar o eliminar.

65 La totalidad de estos tratamientos, posteriormente a la implementación de los procedimientos, aumenta el coste de uso de los procedimientos químicos en húmedo convencionales.

De manera similar, los componentes tratados al final de su vida, o en fases de renovación, dan lugar a residuos tóxicos que son perjudiciales para los usuarios.

5 Recientemente muchas legislaciones más estrictas han obligado en Europa y en los EE.UU. a la reducción progresiva y finalmente a la retirada de compuestos peligrosos para el medio ambiente, especialmente especies de cromato, haciendo por tanto urgente la necesidad para el desarrollo de recubrimientos distintos de cromato.

10 Por consiguiente, se han propuesto procedimientos que emplean la técnica de recubrimiento sol-gel con el fin de superar las desventajas de los procedimientos químicos en húmedo mencionados anteriormente y especialmente de los procedimientos que implican cromatos.

15 Entre las diversas técnicas desarrolladas, se considera que el procedimiento sol-gel es uno de los métodos alternativos más prometedores al tratamiento con cromato convencional. Hay muchas ventajas inherentes al procedimiento sol-gel. En primer lugar, la tecnología sol-gel proporciona una vía libre de cromato a baja temperatura para la preparación de recubrimientos que pueden aplicarse a la mayoría de los sustratos metálicos; además, pueden controlarse las propiedades de recubrimientos sol-gel mediante diversos parámetros de síntesis; por último, es posible introducir una amplia variedad de aditivos funcionales en la formulación, permitiendo así ajustar las propiedades físicas y químicas y conferir funcionalidades específicas a los recubrimientos.

20 Históricamente, el primer tipo de recubrimientos de protección frente a la corrosión de tipo sol-gel son las películas derivadas de sol-gel de óxido inorgánico. Se han estudiado ampliamente diversas películas de óxido sol-gel tales como SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ para conferir protección frente a la corrosión a diversos sustratos metálicos.

25 Sin embargo, hay algunas limitaciones a dichas películas derivadas de sol-gel de óxido inorgánico debido al carácter inorgánico del material.

30 Por ejemplo, grosor de recubrimiento limitado debido a la propensión a formación de grietas socavaba el rendimiento de protección lo que limitaba las aplicaciones en la industria aeroespacial.

Para superar estas limitaciones, una solución atractiva es introducir un componente orgánico adicional en la red sol-gel inorgánica para formar un recubrimiento híbrido orgánico-inorgánico a través de un procedimiento de polimerización sol-gel convencional usando un compuesto precursor organometálico.

35 Tales recubrimientos híbridos sol-gel combinan las ventajas de recubrimientos tanto orgánicos como inorgánicos.

Un ejemplo de una formulación que puede usarse para preparar recubrimientos híbridos sol-gel es el producto conocido como "*Boegel*" desarrollado por Boeing.

40 "*Boegel*" es un sol diluido de base acuosa que comprende glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GPTMS) y tetrapropóxido de circonio (TPOZ) como componentes principales, que puede formar un recubrimiento híbrido fino depositado sobre una superficie de aleación de aluminio.

45 Los recubrimientos híbridos sol-gel preparados a partir de dicho sol diluido tienen intrínsecamente propiedades anti-corrosión limitadas.

La resistencia a la corrosión no se proporciona por el propio recubrimiento sol-gel sino por la combinación del recubrimiento sol-gel (que actúa como promotor de la adhesión) con los sistemas de pintura.

50 Además, los métodos para producir recubrimientos híbridos sol-gel a partir de dicho sol diluido implican varias etapas incluyendo la preparación del sol y reacciones de hidrólisis.

Finalmente dicho sol tiene un tiempo de empleo útil limitado.

55 Algunas mejoras para dichos recubrimientos híbridos orgánico-inorgánico sol-gel se describen en el documento WO-A2-2007/003828 que da a conocer un sol concentrado, libre de cualquier disolvente nocivo y que permite la preparación de recubrimientos sol-gel que tienen un grosor aumentado en seco y una mejor resistencia a la corrosión.

60 Sin embargo, para obtener una resistencia a la corrosión de este tipo, evaluada mediante el ensayo de pulverización de sal neutra, se requiere absolutamente secar a una temperatura por encima de 60°C , preferiblemente por encima de 80°C , más preferiblemente por encima de 100°C .

65 Además, la resistencia a la corrosión, tal como se evalúa mediante el ensayo de pulverización de sal del recubrimiento sol-gel producido en el documento WO-A2-2007/003828 es sólo de aproximadamente 168 horas.

Por otra parte, recientemente, se ha combinado la tecnología de curado con UV con material híbrido sol-gel con muchas ventajas tales como bajo consumo de energía, alta reactividad, tecnología libre de disolvente y estabilidad de las formulaciones cuando no se exponen a luz UV.

5 La tecnología con UV, combinada con la introducción de una fase inorgánica en la nanoescala, ha dado lugar a una variedad de materiales híbridos curados con UV novedosos, pero la fotopolimerización se limitaba generalmente a la parte orgánica.

10 Resulta interesante que también se demostró que la irradiación UV era adecuada para inducir una reacción sol-gel a través de la catálisis de fotoácidos producidos por la fotólisis de sales de onio.

15 Por tanto, el documento US-A-4.101.513 da a conocer sales de onio que son catalizadores que pueden activarse por radiación para la hidrólisis de alcoxisilanos. Las composiciones anhidro que comprenden dichos silanos y dichos catalizadores son estables en almacenamiento. Esto abre una perspectiva para el reemplazo de los procedimientos sol-gel de curado térmico convencionales por un procedimiento sol-gel fotoinducido catalizado por fotoácido.

20 Los superácidos producidos mediante fotólisis de sales de onio son también fotoiniciadores bien conocidos de la fotopolimerización catiónica. El documento US-A1-2009/0318578 da a conocer una composición de recubrimiento curable por ultravioleta que comprende (A) al menos un silano que tiene un grupo hidrolizable y al menos un grupo que contiene un éter cíclico; (B) al menos un material que contiene uno o más grupos éter cíclicos; que no es un alcoxisilano y es diferente del silano (A); y (C) un fotoiniciador catiónico. En otras palabras, las composiciones de dicho documento combinan la capacidad de curado catiónico de los éteres cíclicos y otros materiales de curado catiónicos con la hidrólisis inducida catiónica y la posterior condensación típica de los alcoxisilanos.

25 Aunque los recubrimientos preparados usando dichas composiciones presentan algo de resistencia a la corrosión, dicha resistencia es realmente muy limitada.

30 Además, dicha solicitud de patente no menciona las propiedades mecánicas y la resistencia al disolvente de los recubrimientos preparados usando dichas composiciones.

El documento US-A1-2011/0060068 da a conocer formulaciones curables por radiación, reticulables por radicales libres que comprenden al menos un alcoxisilano y al menos un fotoiniciador de generación de ácido.

35 De igual forma que las composiciones del documento US-A1-2009/0318578 mencionado anteriormente, aunque los recubrimientos preparados usando las composiciones del documento US-A1-2011/0060068 presentan algo de resistencia a la corrosión, dicha resistencia es realmente muy limitada.

40 Además, dicha solicitud de patente de nuevo no menciona las propiedades mecánicas y la resistencia al disolvente de los recubrimientos preparados usando dichas composiciones.

45 En general, en los métodos, tales como el método dado a conocer en el documento US-A1-2009/0318578, que implica fotopolimerización sol-gel, la fotólisis de un fotoiniciador catiónico tal como una sal de diarylodonio genera un fotoácido (superácido) que entonces cataliza tanto la polimerización catiónica de una resina polimerizable por radicación catiónica como la polimerización sol-gel de precursores de silanos en presencia de agua (humedad) presente en la atmósfera ambiental.

Así se obtienen películas híbridas sol-gel.

50 Dichos métodos tienen algunas ventajas tales como:

- procedimientos de una única etapa (película basada en precursor líquido con respecto a película reticulada);

- reacción rápida;

55 - sin adición de agua porque la hidrólisis de los precursores de silano se basa simplemente en la difusión de humedad procedente del aire ambiental;

- formulaciones estables 1-K hasta que se exponen a luz UV;

60 - fáciles de realizar.

El documento US-B1-6.872.765 se refiere a un recubrimiento sol-gel para barnices de una única capa o de múltiples capas.

65 En particular, dicho documento da a conocer un material de recubrimiento sol-gel que contiene:

(A) una disolución de copolímero de acrilato que contiene al menos un copolímero de acrilato;

(B) un barniz original que puede prepararse mediante hidrólisis y condensación de al menos un silano hidrolizable de fórmula general SiR_4 ;

5 (C) una disolución de «aditivo» que contiene al menos un compuesto etilénicamente insaturado que contiene al menos un grupo epóxido; al menos un silano con al menos un grupo R no hidrolizable que presenta al menos un grupo epóxido; al menos un aducto de al menos un silano con al menos un grupo R no hidrolizable que presenta al menos un grupo amino y al menos un anhídrido de ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado cíclico.

10 El documento US-B1-6.828.381 se refiere a un material de recubrimiento sol-gel que contiene:

(A) una disolución de copolímero de acrilato que contiene al menos un copolímero de acrilato;

15 (B) una laca original que puede prepararse mediante hidrólisis y condensación de al menos un silano hidrolizable de fórmula $\text{SiR}_4(\text{I})$;

(C) un sol que puede producirse mediante la hidrólisis, condensación y complejación de al menos un compuesto metálicos hidrolizable, al menos un tiocompuesto orgánico y de un silano hidrolizable (I).

20 Sin embargo, aunque los recubrimientos preparados usando las formulaciones anteriores proporcionan algo de protección frente a la corrosión en acero. Todavía existe la necesidad de un recubrimiento libre de disolvente, 1-K, que tenga muy buenas propiedades anti-corrosión mejoradas y que también tenga buenas propiedades mecánicas y de resistencia al disolvente.

25 A la luz de lo anterior, existe por tanto la necesidad de una composición curable por radiación para preparar una capa híbrida sol-gel sobre una superficie de un sustrato, por ejemplo de una superficie metálica, que posibilite preparar una capa híbrida sol-gel que tenga una resistencia a la corrosión alta y potenciada tal como se define en particular mediante el ensayo de tratamiento de pulverización de sal y que tenga también buenas propiedades mecánicas y buena resistencia al disolvente.

30 En otras palabras, y a diferencia de la composición curable por radiación conocida para preparar una capa híbrida sol-gel, debe lograrse una enorme mejora de la protección frente a la corrosión de metales incluyendo pulverización de sal neutra y corrosión filiforme sin detrimento de otras propiedades del recubrimiento híbrido sol-gel, incluyendo la resistencia mecánica tal como la resistencia al rayado y la resistencia al desgaste, la resistencia química tal como al disolvente y a fluidos hidráulicos.

35 También existe la necesidad de una composición curable por radiación que tenga un contenido en disolvente bajo o cero, particularmente en lo que se refiere a disolventes nocivos o tóxicos, y en lo que se refiere a otros compuestos que podrían tener una influencia adversa sobre el medio ambiente.

40 Finalmente, existe la necesidad de un procedimiento para preparar un recubrimiento híbrido sol-gel libre de disolvente, 1-K, sobre una superficie, por ejemplo una superficie metálica, que sea sencillo, fiable, fácil de llevar a cabo, que comprenda un número limitado de etapas y tratamientos o recubrimientos que aplicar, y que pueda integrarse fácilmente en los procedimientos existentes, para reducir las exposiciones de los trabajadores y los ciclos de aplicación para tratamiento de superficie de superficies metálicas o de superficies compuestas.

45 El objetivo de la invención es proporcionar una composición curable por radiación para preparar una capa híbrida sol-gel curable por radiación sobre una superficie de un sustrato, por ejemplo de una superficie que comprende un metal, y un método para preparar una capa híbrida sol-gel sobre una superficie, por ejemplo una superficie que comprende un metal o una aleación metálica, que usa dicha composición, que cumple las necesidades expuestas anteriormente, entre otras, y que satisface los criterios y requisitos mencionados anteriormente.

50 Un objetivo adicional de la invención es proporcionar una composición curable por radiación para preparar una capa híbrida sol-gel sobre una superficie de un sustrato, por ejemplo de una superficie que comprende un metal, y un método para preparar una capa híbrida sol-gel sobre una superficie, por ejemplo una superficie que comprende un metal o una aleación metálica, que no presenten las desventajas, defectos, limitaciones e inconvenientes de las composiciones y los métodos de la técnica anterior, y que resuelvan los problemas de las composiciones y los métodos de la técnica anterior.

60 **Sumario de la invención**

Estos objetivos, y todavía otros objetivos, se logran, según la invención mediante una composición curable por radiación según las reivindicaciones 1 a 11 para preparar una capa híbrida sol-gel sobre una superficie de un sustrato.

5 Ventajosamente, la concentración, cantidad total, del/de los material(es) curable(s) por radiación, del/de los silano(s) de fórmula (I) y del/de los otro(s) silano(s) puede ser generalmente de desde el 5% hasta el 99,8% en peso, preferiblemente desde el 10% hasta el 99,5% en peso, preferiblemente desde el 25% hasta el 98,5% en peso, preferiblemente desde el 30% hasta el 97,5% en peso, preferiblemente desde el 40% hasta el 95% en peso, preferiblemente desde el 48% o el 50% hasta el 95% en peso, preferiblemente desde el 58% hasta el 94,5% en peso, preferiblemente desde el 59% hasta el 91% en peso, preferiblemente desde el 60% hasta el 90% en peso, preferiblemente desde el 70% hasta el 80% en peso del peso total de la composición curable por radiación.

10 Intervalos específicos de dicha concentración total del/de los material(es) curable(s) por radiación, del/de los silano(s) de fórmula (I) y del/de los otro(s) silano(s) son del 90% al 99,5% en peso, del 95% al 99,5% en peso, del 97% al 99,5% en peso del peso total de la composición curable por radiación.

15 Valores específicos de dicha concentración total del/de los material(es) curable(s) por radiación, del/de los silano(s) de fórmula (I) y del/de los otro(s) silano(s) son del 92,3% en peso, el 98,7% en peso y el 96,8% en peso del peso total de la composición curable por radiación.

La cantidad, concentración, de fotoiniciador catiónico se especifica a continuación en el presente documento.

20 La cantidad, concentración total, en peso de todos los componentes de la composición es naturalmente del 100% en peso.

25 El experto en la técnica sabe cómo ajustar, especialmente dentro de los intervalos de concentración proporcionados en el presente documento, la concentración total del/de los material(es) curable(s) por radiación, del/de los silano(s) de fórmula (I) y del/de los otro(s) silano(s); la concentración del fotoiniciador catiónico; y la concentración de los otros agentes opcionales de la composición citada a continuación para alcanzar el 100% en peso.

30 Los grupos hidrocarbilo pueden ser cualquier tipo de grupo hidrocarbilo que comprende átomos de C y H y pueden incluir por ejemplo grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos alquenilo, grupos cicloalquenilo, grupos aromáticos; y pueden ser lineales o ramificados.

Preferiblemente, el silano de fórmula (I) es un organomono(trialcoxisilano) en el que:

35 - R' es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de C, preferiblemente R' es un grupo metilo o etilo, y

40 - R es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de C, preferiblemente de 4 a 16 átomos de C, más preferiblemente desde 8 hasta 12 átomos de C interrumpidos opcionalmente por al menos un heteroátomo, seleccionado entre átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno; un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de C, por ejemplo 6 átomos de C (ciclohexilo); un grupo alquenilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de C tal como un grupo vinilo; un grupo arilo que tiene de 3 a 20 átomos de C tal como un grupo fenilo; un grupo alquil (de 1 a 20 C)-arilo (de 3 a 20 C); o un grupo aril (de 3 a 20 C)-alquilo (de 1 a 20 C); y estando R opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en átomos de halógeno, grupos amino (NH₂) y grupos SH.

45 Todos los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados.

En particular, el grupo alquilo o cicloalquilo de R puede estar perfluorado.

50 Generalmente, el material curable por radiación es diferente del silano de fórmula (I), y del otro silano (silano de fórmula (II), de fórmula (III) y, generalmente, no es un silano.

El otro silano es diferente del silano de fórmula (I).

55 Al igual que las composiciones curables de la técnica anterior, las composiciones curables según la invención son líquidas a temperatura ambiente y están libres de disolvente orgánico y libres de agua.

60 Por libre de disolvente (o libre de agua) quiere decirse generalmente que la composición curable comprende menos del 5% en peso de disolvente orgánico (agua), preferiblemente menos del 1% en peso de disolvente (agua) del peso total de la composición, más preferiblemente el 0% en peso de disolvente orgánico (agua).

65 Las composiciones curables de la invención tienen por tanto las desventajas de ser formulaciones 1-K, coloreadas o no, pigmentadas o no, libres de disolvente y libres de agua, que son estables durante un largo periodo de tiempo, por ejemplo de al menos 6 meses, y preferiblemente al menos un año, hasta que se exponen a una radiación tal como una luz, preferiblemente una luz UV.

Las composiciones según la invención son estables durante un largo periodo de tiempo, es decir, no presentan

ningún deterioro de sus propiedades durante un periodo de tiempo por ejemplo de al menos 6 meses, y preferiblemente de al menos un año.

5 La composición curable según la invención comprende un material curable es decir, polimerizable y/o reticulable, por radiación tal como una resina, un fotoiniciador catiónico y un silano organofuncional (de fórmula (I) (también denominado simplemente silano de fórmula (I)) de igual forma que las composiciones curables de la técnica anterior.

10 Sin embargo, la composición curable según la invención es fundamentalmente diferente de la composición de la técnica anterior porque dicho silano de fórmula (I) no se usa solo sino en combinación con al menos otro silano (diferente del silano de fórmula (I)) específicamente seleccionado de entre poli(alcoxisilano) en el que el grupo alcoxilo tiene desde 1 hasta 20 C y un bisilano de fórmula (III), preferiblemente bis(trialcoxisilano) en el que el grupo alcoxilo tiene desde 1 hasta 20 C, y mezclas de los mismos.

15 Una combinación de este tipo de un silano de fórmula (I) con al menos otro silano específico, tal como se definió anteriormente, no se da a conocer ni se sugiere en la técnica anterior representada por ejemplo por los documentos citados anteriormente en el presente documento.

20 Las capas híbridas sol-gel preparadas sobre una superficie de un sustrato, especialmente un sustrato metálico, usando la composición curable según la invención tienen sorprendentemente una combinación única de propiedades beneficiosas que no se han obtenido nunca hasta ahora usando las composiciones curables según la técnica anterior que no contienen una combinación de un silano de fórmula (I) con al menos otro silano específico.

25 Las capas híbridas sol-gel preparadas sobre una superficie de un sustrato, especialmente un sustrato metálico, usando la composición curable según la invención tienen sorprendentemente al mismo tiempo propiedades destacadas de adhesión, resistencia a la corrosión y resistencia química, especialmente resistencia a disolventes, y también propiedades mecánicas destacadas.

30 En otras palabras, a diferencia de las composiciones de curado de la técnica anterior, las capas híbridas sol-gel preparadas sobre una superficie de un sustrato usando las composiciones curables según la invención tienen una resistencia a la corrosión destacada, y también tienen, sorprendentemente, a diferencia de las capas híbridas sol-gel de la técnica anterior, propiedades mecánicas destacadas, propiedades de adhesión y resistencia química excelente, especialmente resistencia a disolventes.

35 Específicamente, las capas híbridas sol-gel preparadas sobre una superficie de un sustrato, especialmente un sustrato metálico, por ejemplo un sustrato de aluminio o aleación de aluminio, usando la composición curable según la invención proporcionan una resistencia a la corrosión en el ensayo de pulverización neutra, según la norma NF EN ISO 9227:2007 mayor de 1000 horas, preferiblemente mayor de 2000 horas y más preferiblemente mayor de 3000 horas; y las capas híbridas sol-gel preparadas sobre una superficie de un sustrato, especialmente un sustrato metálico, por ejemplo un sustrato de aluminio o aleación de aluminio (tal como una aleación de aluminio 2024 T3), usando la composición curable según la invención también tienen al mismo tiempo una resistencia a disolventes determinada según la norma ISO 2812-1:1993 mayor de 2 horas, preferiblemente mayor de 24 horas.

45 Las capas híbridas sol-gel preparadas sobre una superficie de un sustrato, especialmente un sustrato metálico, por ejemplo un sustrato de aluminio o aleación de aluminio, usando la composición curable según la invención también tienen buenas propiedades de adhesión tal como se demuestra por el hecho de que pasan el ensayo de corte por enrejado según la norma ISO 2409:2003.

50 El material que constituye la capa híbrida sol-gel preparada mediante el curado de la composición curable de la invención comprende una red tridimensional orgánica que resulta de la polimerización y reticulación catiónicas del material curable, y una red tridimensional inorgánica que resulta de la polimerización sol-gel del silano de fórmula (I) y del otro silano tal como un poli(alcoxisiloxano)) y/o un bisilano de fórmula (III), preferiblemente bis(trialcoxisilano).

55 Cuando el otro silano es un poli(alcoxisilano) o un bisilano de fórmula (III), no hay unión covalente entre las redes orgánicas e inorgánicas que están simplemente interpenetradas.

60 Sin querer restringirse a la teoría, la resistencia a la corrosión se confiere a dicho material que constituye la capa híbrida sol-gel por el silano de fórmula (I), especialmente el grupo hidrocarbilo, por ejemplo grupos alquilo de la misma. Sin embargo cuando la red sol-gel inorgánica se basa sólo en tales silanos, la resistencia a disolventes y la resistencia mecánica de la capa son escasas.

Según la invención, la resistencia de la red sol-gel inorgánica se aumenta por la adición de un agente "de reticulación" o/y "de acoplamiento" tal como el poli(alcoxisilano) y/o el bisilano de fórmula (III), preferiblemente bis(trialcoxisilano).

65 Preferiblemente, la concentración del material curable por radiación es de desde el 20% hasta el 80% en peso, preferiblemente desde el 40% hasta el 70% en peso, más preferiblemente desde el 50% hasta el 60% en peso del

5 peso total del material curable por radiación, el silano de fórmula (I) y el/los otro(s) silano(s); la concentración del silano de fórmula (I) (por ejemplo el organo(trialcoxisilano)) es de desde el 10% hasta el 50% en peso, preferiblemente desde el 10% hasta el 40% en peso del peso total del material curable por radiación, el silano de fórmula (I) y el/los otro(s) silano(s); y la concentración total del/de los otro(s) silano(s) es de desde el 10% hasta el 50% en peso, preferiblemente desde el 10% hasta el 40% en peso del peso total del material curable por radiación, el silano de fórmula (I) y el/los otro(s) silano(s).

10 Otra ventaja de las composiciones según la invención es que posibilitan obtener películas híbridas sol-gel secas, curadas, que tienen un alto grosor que oscila generalmente entre 1 y 80 μm o incluso más, dependiendo de la formulación, preferiblemente entre 5 y 45 μm , más preferiblemente entre 10 y 30 μm .

El grosor se obtiene en una única capa mediante una deposición de una única etapa, mediante técnicas tales como recubrimiento con barra, recubrimiento con rodillo, inmersión, rociado o pulverización.

15 Las composiciones según la invención no se aplican usando baños, por lo que se ahorra energía, agua y mantenimiento. Este es también uno de los motivos por los que las composiciones de la invención pueden usarse no sólo para preparar y recubrir partes elementales, sino también partes ensambladas (por ejemplo alas, aeronaves) que pueden tener tamaños grandes y/ o formas complejas.

20 Las películas de este tipo sólo pueden prepararse con la mayoría de las composiciones o soles de la técnica anterior mediante tratamiento de superficie sucesivo y/o deposiciones de dos o más capas y en una pluralidad de operaciones de aplicación.

25 Además, las películas preparadas a partir de las composiciones curables según la invención son de excelente calidad y tienen en particular un grosor regular, sin combados.

30 En particular, en virtud del aumento en el grosor en seco depositado por capa, que oscila, por ejemplo, entre 1 y 80 μm o más, el rendimiento de protección frente a la corrosión intrínseco de las películas curadas obtenidas a partir de las composiciones según la invención se mejora significativamente en relación con el de las películas sol-gel e híbridas sol-gel obtenidas a partir de soles de la técnica anterior.

35 También se obtienen resultados excelentes para corrosión filiforme. En otras palabras, se demuestra que la película, capa, según la invención logra protección frente a la corrosión que se proporciona por un efecto de capa de barrera debido a la propia película, capa, y sorprendentemente lo hace así pese al hecho de que, generalmente, no se incorporan agentes anti-corrosión en la película, capa, según la invención.

40 El nivel de adhesión y protección frente a la corrosión obtenido con la película, capa, híbrida sol-gel de la invención sola se logra con una capa cuyo grosor en seco es generalmente de desde 1 μm hasta 80 μm , preferiblemente desde 5 μm hasta 45 μm , más preferiblemente desde 10 hasta 30 μm , sobre una amplia variedad de soportes, sustratos, (tal como por ejemplo aluminio, titanio, acero inoxidable, materiales compuestos, plásticos, vidrios, etc.) que pueden haberse tratado previamente.

45 Por tanto, las composiciones según la invención pueden usarse no sólo para preparar recubrimientos híbridos sol-gel que sustituyen a recubrimientos de conversión de cromato, sino que también pueden usarse para preparar imprimadores híbridos sol-gel, pinturas híbridas sol-gel y recubrimientos híbridos sol-gel para aplicaciones específicas como un único recubrimiento para recubrimientos directos sobre metal (DTM) que tienen propiedades de protección y frente a la corrosión muy altas para fines industriales generales.

50 Por material curable por radiación quiere decirse un material que puede polimerizarse y/o reticularse por radiación, generalmente por luz (por ejemplo luz UV), es decir, un material que es polimerizable y/o reticularse por radiación.

Dicho material comprende al menos dos grupos funcionales polimerizables catiónicamente.

55 Preferiblemente, dicho material comprende desde 2 hasta 5 grupos funcionales polimerizables catiónicamente, por ejemplo 2, 3, 4 ó 5 grupos funcionales polimerizables catiónicamente, más preferiblemente 2 grupos funcionales.

60 Dichos grupos funcionales polimerizables catiónicamente pueden seleccionarse de entre grupos éter cíclicos tales como grupos epoxi y oxetaniolo, y grupos funcionales éter vinílico. Preferiblemente, dichos grupos epoxi forman parte de un grupo glicidilo o glicidiloxilo.

Dicho material curable por radiación se denomina habitualmente una resina, y puede ser un polímero, oligómero o pre-polímero. Dicho material curable por radiación puede seleccionarse por tanto del grupo que consiste en resinas epoxídicas y resinas oxetánicas.

65 Ventajosamente, el material curable por radiación, por ejemplo resina, se selecciona de entre el grupo que consiste

en diglicidil éter de 1,4-butanodiol, diepóxido de bisfenol A hidrogenado con alcohol cicloalifático, 3,4-epoxiciclohexilcarboxilato de (3,4-epoxiciclohexano)metilo, diglicidil éter de 1,4-ciclohexanodimetanol, éster diglicídico del ácido tetrahidrofáltico, diglicidil éter de resorcinol, bis[4-(glicidiloxi)fenil]metano, el producto de reacción de epiclorohidrina y bisfenol A (DER 331), N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina, éster diglicídico del ácido 4,5-epoxi-tetrahidrofáltico, triglicidil éter de tris(4-hidroxifenil)metano, tetraglicidil éter de pentaeritritol, 4,4'-metilenbis(N,N-diglicidil)anilina, vinil éter de 4-hidroxibutilo, divinil éter de trietilenglicol, 3-etil-3-hidroximetiloxetano, bis[1-etil(3-oxetanil)]metil éter, y mezclas de los mismos; preferiblemente el material curable por radiación, por ejemplo resina, se selecciona de entre el grupo que consiste en diepóxido de bisfenol A hidrogenado con alcohol cicloalifático, tetraglicidil éter de pentaeritritol, bis[1-etil(3-oxetanil)]metil éter, 3-etil-3-hidroximetiloxetano, y mezclas de los mismos.

El organomono(trialcoxisilano) (I) puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en feniltrimetoxisilano (fenil-TMS), ciclohexiltrimetoxisilano (ciclohexil-TMS), iso-butiltrimetoxisilano (iso-butil-TMS), iso-octiltrimetoxisilano (iso-octil-TMS), alquil lineal (de 1 a 20 C)-trimetoxisilanos (C_nTMS con $1 \leq n \leq 20$), preferiblemente alquil lineal (de 1 a 8 C)-trimetoxisilanos (C_nTMS con $1 \leq n \leq 8$), viniltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, y mezclas de los mismos; preferiblemente, el organomono(trialcoxisilano) puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en iso-octiltrimetoxisilano, alquil lineal (de 4 a 8 C)-trimetoxisilanos (de C_4TMS a C_8TMS), y mezclas de los mismos.

Se ha demostrado que se obtiene una protección frente a la corrosión óptima cuando se usa C_8TMS .

El poli(alcoxisiloxano) puede seleccionarse del grupo que consiste en poli(dimetoxisiloxano) (PDMOS), poli(dietoxisiloxano) (PDEOS), y mezclas de los mismos.

El bisilano de fórmula (III) es preferiblemente un organobis(trialcoxisilano) en el que:

- R' es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de C, preferiblemente R' es un grupo metilo o etilo, y

- R¹ es un grupo bivalente y es un grupo alquilo lineal o ramificado bivalente (es decir, grupo alquileo) que tiene de 1 a 20 átomos de C, preferiblemente de 4 a 16 átomos de C, más preferiblemente desde 8 hasta 12 átomos de C interrumpidos opcionalmente por al menos un heteroátomo, seleccionado de entre átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno; un grupo cicloalquilo bivalente que tiene de 3 a 20 átomos de C, por ejemplo 6 átomos de C (ciclohexilo); un grupo alqueno lineal o ramificado bivalente que tiene de 1 a 20 átomos de C tal como un grupo vinilo bivalente; un grupo arilo bivalente (es decir, grupo arileno) que tiene de 3 a 20 átomos de C tal como un grupo fenilo (es decir, grupo fenileno); un grupo alquilen (de 1 a 20 C)-arileno (de 3 a 20 C); o un grupo arilen (de 3 a 20 C)-alquileo (de 1 a 20 C); o un grupo alquilen (de 1 a 20 C)-arilen (de 3 a 20 C)-alquileo (de 1 a 20 C); y estando R opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en átomos de halógeno, grupos amino (NH_2) y grupos SH.

R¹ es un grupo bivalente, es decir, dicho grupo se une por una parte a un primer átomo de silicio y por otra parte a un segundo silicio átomo.

Por grupo alquilo, alqueno, arilo o cicloalquilo bivalente quiere decirse un grupo bivalente derivado del grupo alquilo, alqueno, arilo o cicloalquilo monovalente correspondiente.

Todos los grupos alquilo puede ser lineales o ramificados.

En particular, el grupo alquilo o cicloalquilo de R¹ puede estar perfluorado.

El organobis(trialcoxisilano) puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en 1,6-bis(trimetoxisilil)hexano, 1,8-bis(trimetoxisilil)octano, 1,2-bis(trimetoxisilil)decano, 1,4-bis(trimetoxisilil)etil)benceno; preferiblemente, el organobis(trialcoxisilano) es 1,2-bis(trimetoxisilil)decano.

La proporción relativa en peso del silano organofuncional de fórmula (I) con respecto al/los otro(s) silano(s) puede ser de entre el 50% en peso y el 150% en peso, preferiblemente desde el 100% en peso hasta 150% en peso, más preferiblemente el 100% en peso.

Preferiblemente, la concentración del fotoiniciador catiónico (s) es de desde el 0,5% hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 0,5% hasta el 5% en peso, más preferiblemente desde el 0,5% hasta el 3% en peso del peso total de la composición.

El fotoiniciador catiónico puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en sales de onio, complejos organometálicos y fotoácidos no iónicos.

Las sales de onio pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en sales de diarylodonio y derivados de las

- 5 mismas, sales de triarilsulfonio y derivados de las mismas, y mezclas de las mismas. Dichas sales de onio tienen preferiblemente aniones de hexafluoroantimoniato, hexafluorofosfato o tetrafluoroborato. Preferiblemente, las sales de onio pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en hexafluorofosfato de (4-metilfenil)[4-(2-metilpropil)fenil]yodonio, hexafluorofosfato de bis-(4-metil-fenil)yodonio, hexafluorofosfato de bis(dodecilfenil)yodonio, hexafluorofosfato de 9-(4-hidroxietoxifenil)tiantrenio, triflato de difenilyodonio, y mezclas de los mismos.
- 10 Los complejos organometálicos pueden seleccionarse de entre sales de metaloceno, preferiblemente de entre sales de ferroceno tales como hexafluorofosfato de ciclopentadienilcumeno-hierro.
- 15 Los fotoácidos no iónicos pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en ácido alquil/aryl-sulfónico, ácidos sulfónicos fluorados, sulfonimidias, ácidos tetra-aryl-borónicos, y mezclas de los mismos.
- Ejemplos de tales fotoácidos no iónicos son los productos conocidos con los nombres comerciales de PAG 103 y PAG 121.
- El fotoiniciador catiónico puede combinarse con un sensibilizador.
- 20 Cuando la composición es una composición que contiene una alta cantidad de pigmento(s), por ejemplo desde el 10% hasta el 50% en peso, preferiblemente desde el 20% hasta el 30% en peso del peso total de la composición, entonces deben usarse fotoiniciadores catiónicos tales como sales de triarilsulfonio sustituidas.
- 25 Puede obtenerse absorción a longitud de onda más larga mediante sensibilización con sensibilizadores tales como tioxantonas o antracenos.
- Tales composiciones, y especialmente las composiciones que contienen una alta cantidad de pigmentos, pueden usarse para preparar recubrimientos "DTM" es decir, directos sobre metal que comprenden una única capa híbrida sol-gel según la invención depositada directamente sobre una superficie de metal o aleación metálica.
- 30 La composición según la invención puede comprender además al menos un inhibidor de la corrosión. Sin embargo, debe señalarse que, sorprendentemente, se obtiene una resistencia a la corrosión destacada incluso en ausencia de cualquier inhibidor de la corrosión en la composición de la invención.
- 35 No hay ninguna limitación en cuanto a los inhibidores de la corrosión que pueden usarse en las composiciones según la invención.
- Puede usarse cualquiera de los inhibidores de la corrosión conocidos en la bibliografía en las composiciones según la invención.
- 40 Dicho inhibidor de la corrosión puede seleccionarse de entre inhibidores de la corrosión en forma de pigmentos (es decir, pigmentos que también tienen una acción de inhibición de la corrosión o pigmentos que inhiben la corrosión), sales orgánicas, y mezclas de los mismos.
- 45 Preferiblemente, dicho inhibidor de la corrosión puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en óxido de praseodimio (III), sílice amorfa sintética de intercambio de iones de calcio, polifosfato de estroncio y aluminio hidratado, sulfato de bario, nitroisofalato de zinc, óxido de antimonio y estaño, fosfosilicato de calcio y estroncio organofilizado, fosfato de zinc organofilizado, molibdato de zinc, polifosfato de aluminio modificado, nanopartículas de molibdeno, β-ciclodextrina, 2-mercaptobenzotiazol, y mezclas de los mismos; más preferiblemente el inhibidor de la corrosión puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en óxido de praseodimio (III), sílice amorfa sintética de intercambio de iones de calcio, polifosfato de estroncio y aluminio hidratado, y mezclas de los mismos.
- 50 La concentración del inhibidor de la corrosión puede ser de desde el 1% hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 5% hasta el 10% en peso del peso total de la composición.
- 55 La composición según la invención puede comprender además al menos un agente humectante.
- Dicho agente humectante puede estar presente en un cantidad de desde el 0,03% hasta el 5% en peso, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 0,7% en peso.
- 60 El agente humectante puede seleccionarse de entre aditivos de superficie con silicio; preferiblemente, el agente humectante es un polidimetilsiloxano modificado con poliéter.
- La composición según la invención puede comprender además al menos una carga.
- 65 La composición según la invención puede comprender además al menos un colorante y/o pigmento.

En una realización específica, la invención se refiere a una composición para obtener una capa híbrida sol-gel sobre una superficie de sustrato que comprende:

(i) una resina catiónica curable por radiación, preferiblemente una resina epoxídica u oxetánica,

(ii) una combinación de al menos un trialcoxisilano organomonosililado de fórmula IA:



siendo R' preferiblemente un grupo metilo o etilo,

siendo R una cadena de alquilo lineal o ramificada, un cicloalquilo o un grupo fenilo, que puede portar una función epoxi, glicidilo y al menos un poli(alcoxisiloxano) y/o un bis-trialcoxisilano, y

(iii) un fotoiniciador catiónico.

Una composición preferida, según la invención, para preparar una capa híbrida sol-gel sobre una superficie de un sustrato comprende:

(i) el 2,7% en peso de hexafluorofosfato de (4-metilfenil)[4-(2-metilpropil)fenil]yodonio;

(ii) el 0,5% en peso de polidimetilsiloxano modificado con poliéter;

(iii) el resto hasta el 100% en peso de diepóxido del bisfenol A hidrogenado con alcohol cicloalifático y C₈TMS (n-octiltrimetoxisilano) y poli(dimetoxi)siloxano en una razón en peso de 60/20/20 (p/p/p).

La invención proporciona además un método según las reivindicaciones 12 a 15 para preparar una capa híbrida sol-gel sobre una superficie de un sustrato en el que:

- se deposita una composición curable tal como se dio a conocer anteriormente sobre la superficie para dar una capa de la composición sobre la superficie del sustrato;

- se cura dicha capa de la composición mediante exposición a una radiación, preferiblemente a luz UV, y a humedad atmosférica ambiental, por lo que se obtiene una capa híbrida sol-gel sobre la superficie del sustrato.

Ventajosamente, en una única operación, se deposita una capa de la composición para dar una capa híbrida sol-gel con un grosor en seco de desde 1 μm hasta 80 μm, preferiblemente desde 5 hasta 45 μm, más preferiblemente desde 10 hasta 30 μm.

La composición curable puede depositarse mediante cualquier procedimiento de deposición conocido, por ejemplo mediante recubrimiento con barra, recubrimiento con rodillo, pulverización, rociado o inmersión.

Preferiblemente, la composición se aplica mediante pulverización o recubrimiento con rodillo en una forma muy sencilla similar a la aplicación de una pintura o barniz.

El método según la invención presenta todas las ventajas que resultan del uso de la composición curable según la invención, tal como se describió anteriormente. En particular, el método según la invención permite la preparación de capas con un alto grosor en seco, en una única etapa, de una única vez (un único paso) para reemplazar las capas y recubrimientos de conversión.

El resultado es una ganancia sustancial de tiempo. A modo de ejemplo, puede aplicarse una película con un grosor en seco de desde 1 μm hasta 80 μm, preferiblemente desde 5 μm hasta 45 μm, más preferiblemente desde 10 μm hasta 30 μm de una manera similar a la aplicación de un barniz o pintura pero con un tiempo de secado de algunos segundos en lugar de varias horas para los sistemas de imprimador y pintura convencionales. Esto permitirá reducir drásticamente los ciclos de producción.

De manera similar, con el método de la invención no es necesario llevar a cabo goteo o rociado prolongado en la forma descrita en determinados documentos de la técnica anterior con el fin de obtener la deposición de una capa de igual grosor. El grosor en seco deseado de la capa depositada puede obtenerse fácilmente modificando, por ejemplo, los ajustes de la pistola o pistolas, el tipo de pistola, el número de estas pistolas y la distancia de aplicación.

Se obtiene rápidamente una capa gruesa sin contacto o goteo prolongado. La capa gruesa de desde 1 μm hasta 80 μm, preferiblemente desde 5 μm hasta 45 μm, y más preferiblemente desde 10 μm hasta 30 μm obtenida es de excelente calidad, uniforme y sin combados.

Este método para preparar y aplicar una capa híbrida sol-gel según la invención puede integrarse fácilmente en una

línea existente convencional que incluye otros tratamientos del sustrato antes o después de la preparación de la capa híbrida sol-gel, con ganancias sustanciales en la productividad.

5 El curado de la capa aplicada se logra sin ningún calentamiento, simplemente mediante la exposición a una radiación tal como luz UV, por tanto ahorrando energía. Este es también uno de los motivos por el que las composiciones de la invención pueden usarse no sólo para recubrir partes elementales sino también partes ensambladas (por ejemplo alas, aeronaves) que pueden tener tamaños grandes y/ o formas complejas. La composición aplicada a tales partes ensambladas puede curarse y secarse fácilmente mediante exposición a una radiación, mientras que un curado y secado de este tipo no habría sido posible mediante calentamiento.

10 Finalmente, el método según la invención es medioambientalmente compatible y cumple las directivas más recientes en relación con la protección del medio ambiente, debido al hecho de que la composición curable está libre de disolvente orgánico.

15 Ventajosamente, dicha superficie se recubre sólo con dicha capa híbrida sol-gel, que contiene preferiblemente un colorante y/o pigmento, formando así un único recubrimiento sobre dicha superficie (sin prepararse ninguna otra capa de recubrimiento sobre dicha superficie y sin prepararse ninguna otra capa, depositada sobre dicha capa híbrida sol-gel), preferiblemente el sustrato está compuesto por un metal o aleación metálica y dicho único recubrimiento es un recubrimiento denominado directo sobre metal "DTM".

20 La invención también se refiere a una capa híbrida sol-gel según la reivindicación 16 preparada mediante el método anterior.

25 Dicha capa híbrida sol-gel generalmente tiene una resistencia a disolventes determinada según la norma ISO 2812-1:1993 de más de 2 horas, preferiblemente de más de 24 horas y buenas propiedades de adhesión (véase anteriormente).

30 La invención también se refiere a un sustrato según las reivindicaciones 17 y 18 que comprende al menos una superficie recubierta con al menos una capa híbrida sol-gel de este tipo tal como se dio a conocer anteriormente.

Ventajosamente, dicha superficie se recubre sólo con dicha capa híbrida sol-gel (sin estar presente otra capa de recubrimiento) que contiene preferiblemente al menos un colorante y/o pigmento.

35 En otras palabras, preferiblemente puede aplicarse una capa híbrida sol-gel como un único recubrimiento, coloreado o no, pigmentado o no, sobre la superficie del sustrato.

40 En este caso, dicha capa híbrida sol-gel puede reemplazar a 2, 3 o incluso 4 capas o recubrimientos, por ejemplo, anodización o conversión de capas o recubrimientos de cromato, imprimadores anti-corrosión e incluso recubrimientos con pintura decorativa.

En otras palabras una única capa híbrida sol-gel de este tipo puede usarse sola como recubrimientos anti-corrosión, protectores y posiblemente decorativos.

45 Una única capa híbrida sol-gel de este tipo forma por tanto un único recubrimiento sobre la superficie del sustrato, más preferiblemente compuesto por un metal o una aleación metálica, siendo dicho único recubrimiento un recubrimiento denominado directo sobre metal o DTM.

50 Dichos sustratos pueden ser, o pueden formar parte de, una aeronave, tal como un avión, un hidroavión, un hidroavión de canoa, un helicóptero; un vehículo aeroespacial; una embarcación marítima; una plataforma en alta mar; un vehículo de motor tal como un coche.

55 La invención se refiere además al uso según las reivindicaciones 19 y 20 de dicha capa híbrida sol-gel preparada mediante el método según la invención para conferir resistencia a la corrosión a una superficie de un sustrato, en particular a una superficie de un sustrato compuesto por un material seleccionado de metales tales como aluminio, aleaciones metálicas tales como aleaciones de aluminio, y materiales compuestos que comprenden un metal o una aleación metálica.

60 Preferiblemente, el sustrato está compuesto por aluminio o por una aleación de aluminio y la capa híbrida sol-gel confiere una resistencia a la corrosión a la superficie en el ensayo de pulverización de sal, según la norma NF EN ISO 9227:2007, de más de 1000 horas, preferiblemente de más de 2000 horas, y más preferiblemente de más de 3000 horas.

65 Ventajosamente, dicha superficie se recubre sólo con dicha capa híbrida sol-gel curada; en otras palabras, dicha capa híbrida sol-gel se usa sola, como una única capa (un único recubrimiento), sobre la superficie.

En otras palabras, dicha única capa híbrida sol-gel forma un denominado "único recubrimiento" sobre dicha

superficie.

Cuando dicha superficie es una superficie de metal o aleación metálica, un único recubrimiento de este tipo se denomina un recubrimiento "DTM" (directo sobre metal).

5 Dicho recubrimiento híbrido sol-gel "DTM" proporciona propiedades de protección y frente a la corrosión muy altas y posiblemente propiedades decorativas (por ejemplo cuando la capa comprende un pigmento o colorante) al sustrato.

10 El motivo para esto es que se ha encontrado que la capa híbrida sol-gel según la invención, o preparada mediante el método según la invención, posibilita sorprendentemente ella sola por sí misma (sin usarse ninguna otra capa tal como una capa de imprimador o pintura) conferir al mismo tiempo resistencia a la corrosión, protección contra tensión química y de rayado o/y función decorativa a dicha superficie tal como una superficie de metal o aleación metálica.

15 Esto posibilita evitar la deposición de capas adicionales además de la capa híbrida sol gel, y da como resultado ahorro de dinero, tiempo y peso, lo que es de particular interés, por ejemplo, en el campo aeroespacial.

20 Finalmente, el método según la invención es por tanto sencillo, fiable, rápido y menos costoso que los métodos de la técnica anterior porque una única etapa de recubrimiento y un único recubrimiento pueden reemplazar a varios.

Sin embargo, la invención también proporciona además un método según las reivindicaciones 21 a 22 para preparar un recubrimiento que comprende dos o más capas sobre una superficie de un sustrato, siendo al menos una de esas capas una capa híbrida sol-gel preparada mediante el método tal como se describió anteriormente.

25 En particular, la invención proporciona adicionalmente un método para preparar un recubrimiento que comprende dos o más capas sobre una superficie de un sustrato, en el que:

- se prepara una primera capa híbrida sol gel sobre dicha superficie; entonces

30 - se aplican una o más capa(s) (también denominadas "recubrimientos exteriores") a dicha capa híbrida sol-gel, dichas otras capas, por ejemplo, de capas de imprimador anti-corrosivo, de pintura decorativa, de recubrimiento superior, de recubrimiento transparente, sellantes, adhesivas y de resina.

35 Dicha capa o capas distintas de la primera capa híbrida sol-gel puede(n) aplicarse a la primera capa híbrida sol-gel inmediatamente tras su preparación, es decir, inmediatamente tras las etapas de aplicación y curado, o de lo contrario dicha capa o capas puede(n) aplicarse a la capa híbrida sol-gel en el plazo de un determinado tiempo tras su preparación, por ejemplo un tiempo de varios días (por ejemplo 2, 3, 4, 5, 10) o meses (por ejemplo 2, 3, 4, 5, 10), a diez años.

40 El motivo para esto es que, puesto que la primera capa híbrida sol-gel posee por sí misma propiedades anti-corrosión, no es necesario dotarla de otras capas inmediatamente.

El recubrimiento híbrido sol-gel protege al sustrato de cualquier corrosión que pudiera producirse durante el ciclo de fabricación de partes elementales o de partes ensambladas tales como un avión, antes de la pintura.

45 Además, debido a su resistencia mecánica, la capa, película, híbrida sol-gel, también protege al sustrato del rayado.

En el caso de operaciones de reparación local, la composición curable según la invención puede aplicarse a la zona que va a recubrirse (repararse) y luego exponerse a una lámpara UV.

50 Puede proporcionarse opcionalmente una capa intermedia o "recubrimiento intermedio" sobre la primera capa híbrida sol-gel para adaptar y optimizar la compatibilidad de la capa híbrida sol-gel con la(s) otra(s) capa(s), recubrimiento(s) exterior(es).

55 Por tanto, puede aplicarse posiblemente un recubrimiento intermedio reactivo a la capa híbrida sol-gel para permitir una buena adhesión/humectabilidad de la(s) otra(s) capa(s) tales como recubrimientos de imprimadores o pinturas incluso tras un periodo de tiempo más o menos largo entre el curado del sol-gel y el recubrimiento exterior posterior mediante sistemas de imprimadores o pinturas. Dicha(s) otra(s) capa(s) también es(son) preferiblemente capa(s) híbrida(s) sol-gel preparada(s) mediante el método según la invención.

60 Por tanto, también es posible depositar dos o más capas híbridas sol-gel para formar un recubrimiento de múltiples capas, teniendo cada capa una composición diferente de la capa anterior y de la capa siguiente, y presentando cada capa depositada propiedades diferentes, seleccionadas de las propiedades expuestas a continuación.

65 En términos generales, es posible depositar por ejemplo desde 1 hasta 5 capas híbridas sol-gel, preferiblemente desde 2 hasta 3 capas híbridas sol-gel.

5 El recubrimiento puede comprender por tanto, preferiblemente consistir en, dos o más capas híbridas sol-gel idénticas o diferentes según la invención seleccionadas, por ejemplo, de las capas híbridas sol-gel que tienen las propiedades particulares descritas más adelante a continuación, y opcionalmente una o más de otras capas seleccionadas, por ejemplo, de capas de pintura, de imprimador, de masilla, de adhesivo o de resina.

10 La invención se entenderá mejor a partir de una lectura de la descripción detallada a continuación, que se facilita esencialmente en relación con el procedimiento de preparar una capa híbrida sol-gel sobre una superficie de un sustrato.

Descripción detallada de la invención

15 Este procedimiento comprende en primer lugar la deposición sobre dicha superficie de una composición curable con el fin de obtener una capa híbrida sol-gel sobre la superficie del sustrato.

20 El sustrato según la invención puede ser cualquier material que pueda recibir una capa híbrida sol-gel. El procedimiento según la invención se aplica a materiales muy diversos con resultados excelentes en lo que se refiere a las propiedades de la capa resultante.

25 El sustrato está compuesto generalmente por un material seleccionado de metales; aleaciones metálicas; vidrios orgánicos o inorgánicos; polímeros orgánicos tales como plásticos; madera; cerámicas; materiales textiles; hormigones; papeles; piedra; fibras de carbono y materiales compuestos de fibras de carbono; y materiales compuestos que comprenden dos o más de los materiales mencionados anteriormente; estando estos materiales opcionalmente metalizados y/o tratados en superficie y/o recubiertos, por ejemplo pintados.

30 El material del sustrato puede seleccionarse en particular de aluminio; titanio; cobre; hierro; magnesio; y aleaciones de los mismos, tal como aceros, por ejemplo aceros inoxidable, aleaciones de aluminio e Inconel; estando la superficie del sustrato opcionalmente metalizada y/o tratada en superficie y/o recubierta, por ejemplo pintada.

35 Las aleaciones de aluminio incluyen las calidades 6056, 2024 y 7075.

Las aleaciones de titanio incluyen las aleaciones Ti6-4, Ti-15-3-3-3, Ti-6-2-2-2-2 y Ti-3-2,5.

40 El sustrato puede adoptar cualquier forma que sea, pero generalmente adopta la forma de una placa, hoja, panel o lámina metálica. Sin embargo, el procedimiento según la invención permite que se depositen capas sobre superficies incluso de geometría sumamente compleja. La superficie sobre la que se deposita la capa puede ser sólo parte de la superficie total del sustrato, pero también puede ser la totalidad de dicha superficie; por ejemplo, con el procedimiento según la invención, puede depositarse una capa sobre ambas caras de un sustrato de lámina metálica.

45 Antes de la deposición de la composición sobre la superficie, generalmente es preferible limpiar y/o activar y/o decapar la superficie, por ejemplo mediante un tratamiento químico y/o físico y/o mecánico.

50 Esto se debe a que una limpieza de este tipo es importante con el fin de obtener adhesión eficaz de la capa que se deposita. El experto conoce estos procedimientos de limpieza: pueden implicar limpiar mediante un método en húmedo, por ejemplo, mediante disoluciones ácidas o básicas, o desengrasar con disolvente o compuesto alcalino, o de lo contrario limpiar mediante un método en seco, por ejemplo mediante chorro de granalla y/o chorro de arena y/o llameado (tratamiento con llama).

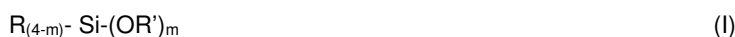
55 Para determinados soportes, puede añadirse un tratamiento particular del tipo que promueve la adhesión.

El experto conoce tratamientos de limpieza y/o activación de este tipo y se describen ampliamente en la técnica anterior.

60 Sobre la superficie, preferiblemente limpia y activada, se deposita una composición curable que es, según la invención, una composición curable que comprende:

(i) al menos un material curable (es decir, polimerizable y/o reticulable) por radiación que puede polimerizarse y/o reticularse mediante una reacción de polimerización catiónica tras la exposición a radiación, comprendiendo dicho componente polimerizable por radiación al menos dos, preferiblemente dos, grupos funcionales polimerizables catiónicamente;

(ii) una combinación de al menos un silano organofuncional de fórmula (I):



en la que:

- m es un número entre 1 y 3;

- OR' es un grupo hidrolizable, y

- R es un grupo hidrocarbilo que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, seleccionado de entre átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno;

y de al menos otro silano seleccionado de entre el grupo que consiste en poli(alcoxilano) (II) en el que el grupo alcoxilo tiene desde 1 hasta 20 C y un bisilano de fórmula (III):



en la que:

- OR' es un grupo hidrolizable, y

- R¹ es un grupo hidrocarbilo divalente que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, seleccionado de entre átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno,

y mezclas de los mismos; y

(iii) al menos un fotoiniciador catiónico.

El primer componente esencial de la composición curable según la invención es un material curable por radiación (material que puede polimerizarse y/o reticularse mediante una reacción de polimerización catiónica tras la exposición a radiación, o de manera más simple un "material curable catiónicamente por radiación").

Por material curable por radiación quiere decirse un material tal como una resina que es un material polimerizable y reticulable por radiación es decir, un material que se polimeriza y/o se reticula tras la exposición a radiación.

Dicha radiación es preferiblemente una luz UV, y dicho material se denomina entonces un material fotopolimerizable, por ejemplo resina.

Dicho material polimerizable y/o reticulable por radiación, tal como una resina, comprende al menos dos grupos funcionales polimerizables catiónicamente, preferiblemente dicho material comprende desde 2 hasta 5 grupos funcionales polimerizables catiónicamente, por ejemplo 2, 3, 4 ó 5 grupos funcionales polimerizables catiónicamente, más preferiblemente 2 grupos funcionales.

Dichos grupos funcionales polimerizables catiónicamente pueden seleccionarse de entre grupos éter cíclicos tales como grupos epoxi y oxetánico, y grupos funcionales éter vinílico. Preferiblemente, dichos grupos epoxi forman parte de un grupo glicídilo o glicidiloxilo.

Dicho material curable por radiación se denomina habitualmente una resina, y puede ser un polímero, oligómero o pre-polímero.

Tal como se mencionó anteriormente, dicha resina curable por radiación puede seleccionarse del grupo que consiste en resinas epoxídicas curables catiónicamente y resinas oxetánicas curables oxetánicamente.

Por resina epoxídica curable catiónicamente por radiación quiere decirse generalmente una resina que está constituida por monómeros u oligómeros que portan al menos un grupo reactivo epóxido.

Por resina oxetánica curable catiónicamente por radiación, u óxido de 1,3-propileno, quiere decirse generalmente un compuesto orgánico heterocíclico con la fórmula molecular C₃H₆O, que tiene un anillo de cuatro miembros con tres átomos de carbono y un átomo de oxígeno.

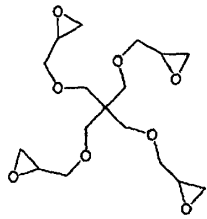
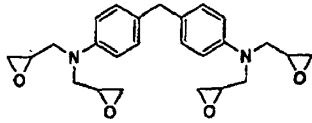
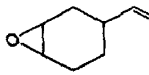


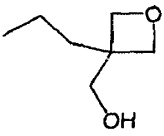
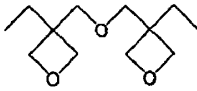
El término oxetano también puede referirse más generalmente a cualquier compuesto orgánico que contiene un anillo de oxetano.

La resina oxetánica puede ser pero sin limitarse a 1,3-epoxipropano, oxaciclobutano, óxido de trimetileno.

En la tabla I a continuación se facilitan ejemplos de resinas epoxídicas y oxetánicas curables por radiación:

TABLA I.

Nombre comercial	Nombre químico	Estructura química
Aldrich 220892	Diglicidil éter de 1,4-butanodiol	
Epalloy 5000	Diepóxido del bisfenol A hidrogenado con alcohol cicloalifático	
UVACURE1500	3,4-Epoxiciclohexilcarboxilato de (3,4-epoxiciclohexano)metilo	
Aldrich 338028	Diglicidil éter de 1,4-ciclohexanodimetanol	
S182	Éster diglicídico del ácido tetrahidroftálico	
Aldrich 470945	Diglicidil éter de resorcinol	
Aldrich 703672	Bis[4-(glicidiloxi)fenil]metano	
DER 331	Producto de reacción de epíclorhidrina y bisfenol A	
S500	N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina	
S186	Éster diglicídico del ácido 4,5-epoxi-tetrahidroftálico	
Aldrich 413305	Triglicidil éter de tris(4-hidroxifenil)metano	

S400	Tetraglicidil éter de pentaeritritol	
Aldrich 412805	4,4'-Metilenbis(N,N-diglicidilalanina)	
VCMX		
Rapi-cure HBVE	Vinil éter de 4-hidroxibutilo	
Rapi-cure DVE3	Divinil éter de trietilenglicol	
TMPO	3-Etil-3-hidroximetiloxetano	
DOX	Bis[1-etil(3-oxetani)]metil éter	

Epalloy[®] 5000, S 400, DOX y TMPO dan los mejores resultados teniendo en cuenta la resistencia a la corrosión de la capa híbrida sol-gel (SST).

5 El segundo componente esencial de la composición curable según la invención es un silano de fórmula (I):



en la que:

10 - m es un número entre 1 y 3;

- OR' es un grupo hidrolizable; y

15 - R es un grupo hidrocarbilo que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, seleccionado de entre átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno.

En el silano de fórmula (I) m puede ser cualquier número de desde 1 hasta 3, por ejemplo 1, 2 ó 3. Aunque se apreciará que, en cualquier molécula individual, el número debe ser un número entero, en la práctica, a menos que el material usado sea un compuesto individual puro, el número puede ser no entero. Preferiblemente m es 3.

20 En el silano de fórmula (I), OR' representa un grupo hidrolizable, preferiblemente un grupo alcoxilo y más preferiblemente un grupo alcoxilo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono y el silano de fórmula (I) se denomina entonces por ejemplo organomono(trialcoxisilano) cuando m es 3.

25 Todavía más preferiblemente el grupo alcoxilo es un grupo lineal.

Un grupo hidrolizable es un grupo que experimenta separación o se retira del átomo de Si cuando el silano se pone en contacto con agua (hidrólisis), y que no permanece unido al átomo de metal. Dicha agua no es agua añadida sino simplemente humedad que está presente en la atmósfera ambiental.

30 Los ejemplos de grupos alcoxilo OR' adecuados incluyen los grupos metoxilo, etoxilo, propoxilo, isopropoxilo, butoxilo, isobutoxilo, t-butoxilo, pentiloxilo y hexiloxilo. Entre dichos grupos alcoxilo, se prefiere el grupo metoxilo o

etoxilo, puesto que los alcóxidos más largos tienen reactividad muy baja para las reacciones de hidrólisis. El grupo metoxilo es el grupo alcoxilo más preferido porque los metoxisilanos son más reactivos que los etoxisilanos.

5 En el silano de fórmula (I), R es un grupo hidrocarbilo que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, seleccionado entre átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno.

10 R es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de C, preferiblemente de 4 a 16 átomos de C, más preferiblemente desde 8 hasta 12 átomos de C interrumpidos opcionalmente por al menos un heteroátomo, seleccionado entre átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de C, por ejemplo 6 átomos de C, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de C tal como un grupo vinilo, un grupo arilo que tiene de 3 a 20 átomos de C tal como un grupo fenilo, un grupo alquil (de 1 a 20 C)-arilo (de 3 a 20 C), o un grupo aril (de 3 a 20 C)-alquilo (de 1 a 20 C), y estando R opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en átomos de halógeno, grupos amino y grupos SH.

15 En particular, el grupo alquilo o cicloalquilo de R puede estar perfluorado. En la tabla II a continuación se facilitan ejemplos de organomono(trialcoxisilano) de fórmula (I) (siendo OR' un grupo alcoxilo):

TABLA II.

Nombre químico	Estructura química
Feniltrimetoxisilano	
Ciclohexiltrimetoxisilano	
Iso-butiltrimetoxisilano	
Iso-octiltrimetoxisilano	
Alquiltrimetoxisilano lineal de desde C1 hasta C18 (CnTMS)	
Viniltrimetoxisilano	
3-Aminopropiltrimetoxisilano	
3-Mercaptopropiltrimetoxisilano	

20 Los alquiltrimetoxisilanos lineales C₈TMS, C₁₀TMS y C₁₂TMS dan los mejores resultados teniendo en cuenta la resistencia a la corrosión de la capa híbrida sol-gel (ensayo SST), siendo el más preferido C₈TMS.

El tercer componente esencial de la composición curable según la invención es otro silano (es decir, un silano que es diferente del silano de fórmula (I)).

25 Dicho otro silano se selecciona de entre el grupo que consiste en poli(alcoxisilano) (II) en el que el grupo alcoxilo tiene desde 1 hasta 20 C, y un bisilano de fórmula (III):



30 en la que:

- OR' es un grupo hidrolizable; y

- R¹ es un grupo hidrocarbilo bivalente que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, seleccionado de entre átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno;

5 y mezclas de los mismos.

El poli(alcoxisilano) y el bis(trialcoxisilano) pueden denominarse "agentes de reticulación".

10 El poli(alcoxisiloxano) puede seleccionarse del grupo que consiste en poli(dialcoxisiloxano), teniendo el grupo alcoxilo generalmente desde 1 C hasta 4 C tal como poli(dimetoxisiloxano) (PDMOS) y poli(dietoxisiloxano) (PDEOS); y mezclas de los mismos.

Dicho poli(alcoxisiloxano) se selecciona generalmente de entre los oligómeros de poli(alcoxisiloxano).

15 El bisilano de fórmula (III) es preferiblemente un organobis(trialcoxisilano) en el que:

- R' es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de C, preferiblemente R' es un grupo metilo o etilo, y

20 - R¹ (grupo bivalente) es un grupo alquilo lineal o ramificado (es decir, grupo alquileo) que tiene de 1 a 20 átomos de C, preferiblemente de 4 a 16 átomos de C, más preferiblemente desde 8 hasta 12 átomos de C interrumpidos opcionalmente por al menos un heteroátomo, seleccionado de entre átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno; un grupo cicloalquilo bivalente que tiene de 3 a 20 átomos de C, por ejemplo 6 átomos de C (ciclohexilo); un grupo alqueno lineal o ramificado bivalente que tiene de 1 a 20 átomos de C tal como un grupo vinilo bivalente; un grupo arilo bivalente (es decir, grupo arileno) que tiene de 3 a 20 átomos de C tal como un grupo fenilo (es decir, grupo fenileno); un grupo alquilen (de 1 a 20 C)-arileno (de 3 a 20 C); o un grupo arilen (de 3 a 20 C)-alquileo (de 1 a 20 C); o un grupo alquilen (de 1 a 20 C)-arilen (de 3 a 20 C)-alquileo (de 1 a 20 C); y estando R opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en átomos de halógeno, grupos amino (NH₂) y grupos SH.

30 En particular, el grupo alquilo o cicloalquilo de R¹ puede estar perfluorado.

En la tabla III a continuación se facilitan ejemplos de polialcoxisilanos:

35 TABLA III.

Nombre comercial	Nombre químico	Estructura química
PDMOS	Poli(dimetoxisiloxano)	
PDEOS	Poli(dietoxisiloxano)	

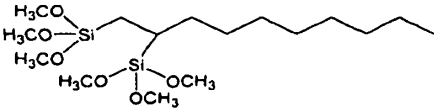
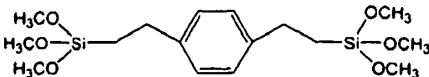
En la fórmula de PDMOS y PDEOS n es preferiblemente un número entero de desde 1 hasta 5, es decir, dichos PDMOS y PDEOS son oligómeros, más preferiblemente n =5.

40 PDMOS, especialmente con n = 5, da los mejores resultados teniendo en cuenta la resistencia a la corrosión (SST) y la resistencia a disolventes.

En la tabla IV a continuación se facilitan ejemplos de bis(silanos):

45 TABLA IV.

Nombre químico	Estructura química
1,6-Bis(trimetoxisilil)hexano	

1,2-Bis(trimetoxisilil)decano	
1,4-Bis(trimetoxisililetil)benceno	

Otros bisilanos son 1,8-bis(trimetoxisilil)octano (bis-C₈TMS) y 1,8-bis(trietoxisilil)octano (bis-C₈TES).

5 1,2-Bis(trimetoxisilil)decano (bis-C₁₀TMS) da los mejores resultados teniendo en cuenta la resistencia a la corrosión y a disolventes.

El cuarto componente esencial de la composición curable según la invención es un fotoiniciador catiónico.

10 Por fotoiniciador catiónico quiere decirse generalmente un compuesto que tras irradiación, por ejemplo irradiación UV, se disocia en dos o más componentes, uno de los cuales es un ácido fuerte que puede iniciar la polimerización tanto de los silanos como de la resina curable por radiación.

15 Ejemplos de fotoiniciadores catiónicos son las denominadas sales de onio tales como las sales de diazonio, yodonio y sulfonio.

Otros ejemplos de fotoiniciadores catiónicos son los complejos organometálicos tales como las sales de metaloceno, por ejemplo las sales de ferrocenio.

20 Dichas sales también contienen un contraión cargado negativamente tal como BF₄⁻, PF₆⁻, SBF₆⁻, AsF₆⁻, etc.

Podría ser necesario usar moléculas de sensibilización para potenciar la sensibilidad del fotoiniciador a las longitudes de onda UV emitidas por la lámpara UV.

25 El fotoiniciador catiónico también puede seleccionarse de entre los fotoácidos no iónicos.

Las sales de onio pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en sales de diariliodonio y derivados de las mismas, sales de triarilsulfonio y derivados de las mismas, y mezclas de las mismas.

30 Dichas sales de onio tienen preferiblemente aniones de hexafluoroantimoniato, hexafluorofosfato o tetrafluoroborato.

35 Preferiblemente, las sales de onio pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en hexafluorofosfato de (4-metilfenil)[4-(2-metilpropil)fenil]yodonio, hexafluorofosfato de bis-(4-metilfenil)yodonio, hexafluorofosfato de bis(dodecilfenil)yodonio, hexafluorofosfato de 9-(4-hidroxi-etoxifenil)tiantrenio, triflato de difenilyodonio, y mezclas de los mismos.

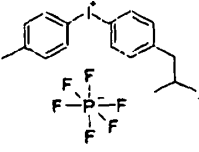
Los complejos organometálicos pueden seleccionarse de las sales de metaloceno, preferiblemente sales de ferrocenio tales como hexafluorofosfato de ciclopentadienilcumeno-hierro.

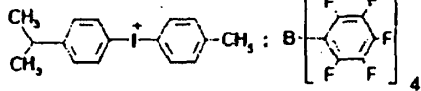
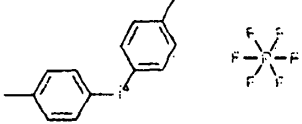
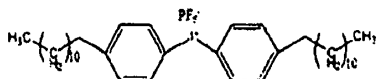
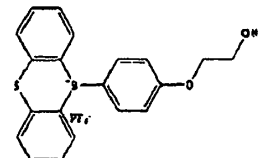

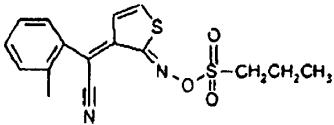
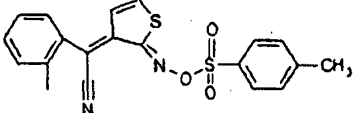
40 Los fotoácidos no iónicos pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en ácido alquil/aril-sulfónico, ácidos sulfónicos fluorados, sulfonimidias, ácidos tetra-aril-borónicos, y mezclas de los mismos.

Ejemplos de tales fotoácidos no iónicos son los productos conocidos con los nombres comerciales de PAG 103 y PAG 121.

45 En la tabla V a continuación se facilitan ejemplos de fotoiniciadores catiónicos:

TABLA V.

Nombre comercial	Nombre químico	Estructura química
IRGACURE 250	Hexafluorofosfato de (4-metilfenil)[4-(2-metilpropil)fenil]yodonio	 <p>75% en peso en carbonato de propileno</p>

Bluesil PI 2074	Tetrakis(pentafluorofenil)borato de metiletilfenil(4-metilfenil)yodonio (1-)	(4-(1- 
DEUTERON UV 2257	Hexafluorofosfato de bis-(4-metil-fenil)yodonio	 50% en peso en carbonato de propileno
UV 1241	Hexafluorofosfato de bis(dodecilfenil)yodonio	 50% en peso en glicidil éter C ₁₂ /C ₁₄
Esacure 1187	Hexafluorofosfato de 9-(4-hidroxi-etoxifenil)tiatrenio	 75% en peso en carbonato de propileno
Sigma Aldrich 530972	Triflato de difenilyodonio	
PAG 103	Fotoácido no iónico	
PAG 121	Fotoácido no iónico	

Irgacure® 250, BLUESIL® PI2074, DEUTERON® UV 2257 y DEUTERON® UV 1241 dan los mejores resultados teniendo en cuenta la protección frente a la corrosión (SST).

- 5 Los cuatro componentes enumerados anteriormente son los componentes esenciales del sol según la invención, y forman una composición de base a la que, dependiendo de los requisitos y las propiedades deseadas, es posible añadir uno o más componentes opcionales adicionales, que se describen a continuación.

10 La capa híbrida sol-gel preparada usando la composición curable según la invención tiene propiedades de resistencia a la corrosión destacadas incluso sin incluir ningún aditivo anti-corrosión o inhibidor de la corrosión.

En otras palabras, una capa híbrida sol-gel preparada a partir de una composición según la invención libre de cualquier inhibidor de la corrosión tiene ya propiedades excelentes de resistencia a la corrosión tal como se evalúa mediante el ensayo de pulverización de sal según la norma NF EN ISO 9227:2007.

15 Sin embargo, la composición curable según la invención puede comprender además al menos un inhibidor de la corrosión para mejorar adicionalmente la resistencia a la corrosión de la capa híbrida sol-gel preparada a partir de la composición.

20 Por inhibición de la corrosión en el contexto de la presente invención, quiere decirse un compuesto químico que disminuye la tasa corrosión de un material por ejemplo en el ensayo de pulverización de sal según la norma NF EN ISO 9227:2007.

25 Dicho inhibidor de la corrosión puede seleccionarse de entre inhibidores de la corrosión en forma de pigmentos (es decir, pigmentos que también tienen una acción de inhibición de la corrosión o pigmentos que inhiben la corrosión) y sales orgánicas. Se prefieren los pigmentos que inhiben la corrosión.

En las tablas VI y VII a continuación se facilitan ejemplos de inhibidores de la corrosión en forma de pigmentos y de

sales orgánicas.

TABLA VI.

Nombre comercial de los inhibidores de corrosión en forma de pigmentos	Fabricante	Naturaleza química
Shieldex AC5, Shieldex AC3	GRACE	Sílice amorfa sintética, de intercambio de iones de calcio
Novinox PAS	SNCZ	Polifosfato de aluminio modificado
Nubirox 106	NUBIOLA	Fosfato de zinc organofilizado y molibdato de zinc
Nubirox 302	NUBIOLA	Fosfosilicato de calcio y estroncio organofilizado
Zelec 1410T, Zelec 3410T	MILLIKEN	Complejo de óxido de antimonio y estaño (ATO)
Pr ₂ O ₃	SIGMA ALDRICH	Óxido de praseodimio (III)
Heucophos SRPP	HEUBACH	Polifosfato de estroncio y aluminio hidratado
Heucorine RZ	HEUBACH	5-Nitroisofталato de zinc
Heucophos SAPP	HEUBACH	Polifosfato de estroncio y aluminio hidratado
Albawhite 70	SACHTLEBEN	Sulfato de bario
SrTiO ₃	SIGMA ALDRICH	Titanato de estroncio
Mo	SIGMA ALDRICH	Nanopartículas de molibdeno

5 TABLA VII.

Inhibidores de la corrosión orgánicos		
Nombre comercial	Fabricante	Naturaleza química
β-ciclodextrina	SIGMA ALDRICH	β-ciclodextrina
		2-Mercaptobenzotiazol

Sorprendentemente algunos de dichos inhibidores de la corrosión tales como Shieldex[®] AC3 y ZELEC[®] 1410T muestran una especie de efecto sinérgico y mejoran de una manera inesperada las propiedades de la resistencia a la corrosión.

10 La concentración del inhibidor de la corrosión puede ser de desde el 1% hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 2,5% hasta el 10% en peso, más preferiblemente desde el 5% hasta el 10% en peso del peso total de la composición curable.

15 La composición según la invención puede comprender además al menos un agente humectante.

El agente humectante puede estar presente en una cantidad de desde el 0,03% hasta el 5% en peso, preferiblemente desde el 0,1% hasta el 0,7% en peso del peso total de la composición curable.

20 El agente humectante puede seleccionarse de entre aditivos de superficie con silicio; preferiblemente, el agente humectante es un polidimetilsiloxano modificado con poliéter.

Un ejemplo de un agente humectante de este tipo es BYK[®] 333.

25 Por agente humectante quiere decirse un tensioactivo que reduce la tensión superficial de la composición curable líquida según la invención, más que la tensión interfacial entre la composición curable y la superficie de sustrato.

El agente humectante mejora el mezclado de los diversos componentes de la composición y la adherencia del

recubrimiento híbrido sol-gel a una superficie metálica o a cualquier otra superficie lisa.

El agente humectante potencia las propiedades de humectación y extensión sobre diversos sustratos, pero también la calidad de la red formada y las propiedades anti-corrosión intrínsecas de la película híbrida sol-gel.

5 La mejora en la humectación mediante la adición de agentes humectantes adecuados permite que se obtengan películas uniformes sin fenómenos de desconchado ni fenómenos de encogimiento con el secado, en superficies preparadas correctamente. Las posibles propiedades anti-corrosión del agente humectante pueden reforzar entonces la calidad de la protección. La composición puede comprender además al menos una carga seleccionada
10 preferiblemente de micas, sílices, talcos, arcillas, polvos de PTFE, etc. que en virtud de su estructura, por ejemplo su estructura lamelar o nodular, y/o de su tamaño, por ejemplo tamaño micrométrico o nanométrico, puede optimizar determinadas propiedades, tales como las propiedades de anti-combado, dureza, resistencia a la prueba de rayado, anti-corrosión, de la película híbrida sol-gel.

15 La carga tal como un talco, mica, sílice o arcilla generalmente está en forma de partículas o nanopartículas cuya superficie puede modificarse.

La carga puede estar presente en una cantidad del 1% al 20% en peso, preferiblemente del 3% al 10% en peso del peso total de la composición curable.

20 La composición curable según la invención puede comprender además uno o más materiales conductores seleccionados, por ejemplo, de sales, electrolitos, pares redox, pigmentos conductores y polímeros conductores por ejemplo de tipo polianilina, ferrocenos, poliestireno sulfurado, negros de carbono, y el resto de los productos compatibles que tienen la característica de conducir cargas eléctricas.

25 La composición curable según la invención puede comprender además al menos un colorante y/o al menos un pigmento. Los pigmentos también incluyen nácares, lacas y mezclas de los mismos.

30 El colorante puede usarse como indicador de la aplicación adecuada de la capa húmeda y/o del curado adecuado tras el blanqueo completo con el curado con luz.

Los pigmentos pueden seleccionarse de pigmentos decorativos y pigmentos usados para potenciar la conductividad y/o reflexividad de la película.

35 Tal como se mencionó anteriormente, algunos pigmentos también pueden desempeñar el papel de agentes de inhibición de la corrosión.

Dicho(s) colorante(s) y/o pigmento(s) puede(n) estar presente(s) en una cantidad del 0,01% al 40% en peso, preferiblemente del 0,05 al 20% en peso del peso total de la composición.

40 La composición según la invención es una formulación 1-K. En otras palabras, los componentes que constituyen la composición no se almacenan por separado y sólo se mezclan brevemente antes de su uso. La composición puede almacenarse durante un largo periodo de tiempo sin exponerse naturalmente a una radiación tal como una luz UV.

45 La deposición de la composición curable sobre la superficie, que preferiblemente se ha limpiado y/o activado de antemano, puede llevarse a cabo mediante cualquier técnica conocida por el experto, tal como recubrimiento con barra, recubrimiento con rodillo, pulverización, rociado o inmersión. Las técnicas preferidas son las técnicas de pulverización o recubrimiento con rodillo.

50 La operación de depositar, aplicar, la composición curable en la superficie se lleva a cabo generalmente a temperatura ambiente, ambiental, por ejemplo de desde 10°C hasta 30°C, preferiblemente desde 15°C hasta 25°C, más preferiblemente desde 20°C hasta 23°C.

Tras la deposición, se obtiene un sustrato cuya superficie está recubierta con una capa de la composición curable.

55 Esta capa híbrida se cura posteriormente mediante exposición a una radiación, preferiblemente a luz UV de una manera conocida en este campo de la técnica, por ejemplo usando una lámpara UV y un transportador UV. Al mismo tiempo, la reacción sol-gel continúa debido a la humedad atmosférica ambiental.

60 La intensidad de la luz es generalmente de desde 2 hasta 20 J/cm²

Es posible depositar sólo una única capa híbrida sol-gel mediante el método según la invención; esta capa sol-gel generalmente tiene un grosor en seco de desde 1 µm hasta 80 µm, preferiblemente desde 5 hasta 45 µm, más preferiblemente desde 10 hasta 25 ó 30 µm.

65 Esta capa tiene generalmente un grosor mayor que el de las capas sol-gel de la técnica anterior preparadas a partir

de soles diluidos, concretamente un grosor en seco de 0,1 a 0,4 μm , preferiblemente de 0,2 a 0,3 μm .

5 También es posible depositar dos o más capas híbridas sol-gel según la invención para formar un recubrimiento de múltiples capas, teniendo cada capa una composición diferente de la capa anterior y de la capa siguiente, y presentando cada capa depositada propiedades diferentes, seleccionadas de las propiedades expuestas a continuación.

En términos generales, es posible depositar desde 1 hasta 5 capas, preferiblemente desde 2 hasta 3 capas.

10 Según los diversos aditivos incorporados en la composición curable, la capa híbrida sol-gel depositada podrá poseer una variedad de propiedades.

15 El experto podrá determinar fácilmente qué aditivo o aditivos deben incorporarse, según sea apropiado, en la composición según la invención, que comprende obligatoriamente los componentes mencionados anteriormente, con el fin de obtener capas híbridas sol-gel que poseen las propiedades a continuación. Por tanto, será posible preparar capas híbridas sol-gel anti-rayado; anti-abrasión; anti-fricción; anti-niebla; anti-estáticas; anti-reflexión; electroluminiscentes; fotovariables; conductoras (de alta y baja K); superconductoras; ferroeléctricas(piezoeléctricas y piroeléctricas); de barrera (a gases; a bases, a ácidos, a diversos productos químicos, incluyendo separadores, fluidos hidráulicos tales como "Skydrol"); repelentes de suciedad; termocrómicas; luminiscentes; ópticas no lineales; retardadoras de la llama; de recubrimiento sol-gel para materiales compuestos; anti-adherentes (resistentes al adhesivo); aislantes; anti-incrustación; de imprimador; de pintura; hidrófobas; hidrófilas; porosas; biocidas; anti-olor; de agente de desmoldeo y anti-desgaste, etc.. Según la invención, también es posible preparar un recubrimiento de múltiples capas que presenta cualquier combinación de propiedades de entre las expuestas anteriormente.

25 Ahora se describirá la invención con referencia a los ejemplos que siguen, y que se facilitan a modo de ilustración y no de limitación.

Ejemplos

30 En los siguientes ejemplos experimentales, se preparan formulaciones, composiciones curables por radiación, según la invención, dichas composiciones se depositan como películas, sobre una superficie de sustratos, concretamente la superficie de paneles de aluminio, entonces se curan dichas películas y se evalúan las propiedades de las películas híbridas sol-gel según la invención así preparadas.

35 1. Preparación de las composiciones curables por radiación

Las formulaciones curables por radiación se preparan mezclando la(s) resina(s) catiónica(s) curable(s) por radiación con el compuesto de silano de fórmula (I), el poli(alcoxisilano) y/o el bis(trialcoxisilano).

40 Se agita la disolución durante aproximadamente 10 minutos, luego se añaden el fotoiniciador catiónico y, si se requiere, el agente humectante.

Se agita la disolución, al menos, durante 30 minutos.

45 Cuando se usa(n) inhibidor(es) de la corrosión, las formulaciones se preparan mezclando en primer lugar la resina con el/los inhibidor(es) de la corrosión. Se agita magnéticamente la disolución al menos 30 min. Entonces se añaden el compuesto de silano de fórmula (I), el poli(alcoxisilano) y/o el bis(trialcoxisilano) y se agita la disolución durante 10 min, entonces se añaden el fotoiniciador catiónico y, si se requiere, el agente humectante. Se agita la disolución, al menos, durante 30 minutos.

50 Tras la finalización del mezclado de los componentes, la formulación podría aplicarse en el plazo de 30 minutos.

2. Sustratos.

55 Los sustratos son paneles de aleaciones de aluminio 2024 T3.

3. Preparación del sustrato.

60 El cobre añadido en la aleación de aluminio 2024 tiene a deteriorar la capa protectora de la capa de óxido natural. Por consiguiente, es crucial preparar la superficie de los paneles de aluminio para eliminar los contaminantes superficiales, para eliminar óxidos que podrían interferir con las etapas de acabado.

65 Por tanto, los paneles de aleación de aluminio (2024 T3) se limpian en primer lugar del polvo superficial con DIESTONE DLS. Entonces, se desengrasan los paneles en un baño de SOCOCLEAN A 3431 al 10% en volumen a pH 9 con agitación durante 15 min a 45°C. Entonces se aclaran los paneles dos veces. El primer aclarado se realiza en agua corriente durante dos minutos y el segundo aclarado se realiza en agua destilada durante dos minutos.

5 El segundo tratamiento de superficie es un tratamiento de ataque químico en un baño de SOCOSURFA1858/SOCOSURF A1858 (40/10% en volumen/% en volumen) con agitación. Se sumergen los paneles en el baño durante 10 min a 52°C. Se aclaran los paneles dos veces en agua destilada y se secan durante algunos minutos a 60°C. Los paneles tienen que usarse en el plazo de las siguientes 24 horas.

4. Aplicación de las formulaciones a los sustratos de aleación de aluminio.

10 Se prepararon las películas aplicando las formulaciones sobre los sustratos de aleación de aluminio usando un aplicador de película automático equipado con una barra bobinada de alambre de 26 µm.

5. Fotopolimerización.

15 El procedimiento de fotocurado, curado con UV, se realiza en un transportador de ultravioleta con una velocidad de cinta de 10 m/min durante 5 pases sucesivos usando una lámpara de fusión (lámpara de H, intensidad de luz: aproximadamente 10 J/ cm²).

El grosor de la película curada podría variar entre 1 y 80 micrómetros, preferiblemente entre 5 y 45 micrómetros.

20 Las muestras, es decir, los paneles de aleación de aluminio recubiertos con una capa híbrida sol-gel curada están entonces listos para una caracterización técnica.

6. Caracterización de las muestras.

25 - Grosor:

Se mide el grosor depositado promedio de la película, capa curada, según la norma ISO 2360:2003 usando un aparato ELCOMETER[®] 355 dotado de la sonda N4 para paneles de aluminio (mediciones basadas en corriente parásita).

30 Se realizan tres mediciones, concretamente en la parte superior, la parte media y la parte inferior de los paneles. Se anota el grosor promedio.

35 - Resistencia a disolventes:

Se evalúa la resistencia a disolventes según la norma ISO 2812-1:1993. Se expone el panel recubierto a disolventes a temperatura ambiente mediante inmersión completa.

40 El disolvente usado para esta prueba es una mezcla de tolueno, acetato de butilo y metil etil cetona en proporción 1/3, 1/3 y 1/3 respectivamente.

La resistencia química es alta si no se observa formación de burbujas, agrietamiento, destrucción del recubrimiento tras 2 horas.

45 - Ensayo de pulverización de sal ("SST"):

El ensayo de pulverización de sal (SST) se usa para la evaluación de la resistencia a la corrosión de materiales metálicos. Este ensayo se realiza según la norma NF EN ISO 9227:2007.

50 Los paneles de aleación de aluminio recubiertos que van a someterse a ensayo se colocan en el interior de una cabina (una cámara climática de ensayo de corrosión cíclica Q-FOG Cyclic de Q-Panel) a 35°C ± 2°C en rejillas con un ángulo de 20° ± 5° con respecto a la vertical. Se exponen a una niebla artificial compuesta por una disolución de cloruro de sodio. Esta disolución tiene que contener 50 g/l ± 5 g/l de cloruro de sodio y su pH será de 6,5 a 7,2 a 25°C ± 5°C. Todos los ensayos se realizaron en un aparato de SST conforme a la norma NF EN ISO 9227:2007.

55 Los paneles se observaron regularmente y se anotó cada aparición de corrosión (corrosión uniforme, picaduras, "serpientes"...). El requisito final para la resistencia a SST es exposición durante 3000 h.

- Ensayo de corte por enrejado:

60 El ensayo de corte por enrejado (SST) se realiza según la norma ISO 2409:2007.

Ejemplo 1

65 En este ejemplo, se preparan paneles de aleación de aluminio recubiertos con una capa híbrida sol-gel curada mediante el procedimiento explicado resumidamente antes en el presente documento usando la siguiente

ES 2 595 503 T3

formulación curable por radiación inventiva (formulación 1):

Formulación 1:

- 5 - Resina curable catiónica: Epalloy[®] 5000 / Diepóxido del alcohol cicloalifático
- Bisfenol A hidrogenado (55,30% en peso);
- 10 - Organomono(trialcoxisilano): C8TMS (n-octiltrimetoxisilano) (18,5% en peso);
- Poli(alcoxisiloxano): PDMOS / poli(dimetoxisiloxano) con n = 5 (18,5% en peso);
- Fotoiniciador catiónico: 1250 / hexafluorofosfato de (4-metilfenil)[4-(2-metilpropil)fenil]yodonio (2,7% en peso);
- 15 - Inhibidor de la corrosión: 5% en peso de Shieldex[®] AC3.

Se obtienen los mismos resultados cuando se cambia Shieldex[®] AC3 por Pr₂O₃.

Resultados de caracterización de las muestras preparadas usando esta formulación 1:

- 20 - Grosor (norma ISO 2360:2003): 20-28 µm;
- Resistencia a disolventes (norma ISO 2812-1:1993): > 2 horas;
- 25 - Ensayos SST (norma NF EN ISO 9227:2007): > 2000 horas;
- Ensayo de corte por enrejado (norma ISO 2409:2007): Pasa (Clase 0).

Ejemplo 2

- 30 En este ejemplo, se preparan paneles de aleación de aluminio recubiertos con una capa híbrida sol-gel curada mediante el procedimiento explicado resumidamente antes en el presente documento usando la siguiente formulación curable por radiación inventiva (formulación 2):

Formulación 2:

- 35 - Resina curable catiónica: Epalloy[®] 5000 Diepóxido del alcohol cicloalifático
- Bisfenol A hidrogenado (49,4% en peso);
- 40 - Organomono(trialcoxisilano): C8TMS (n-octiltrimetoxisilano) (19,7% en peso)
- Organobis(trialcoxisilano): 1,2-bis(trimetoxisilil)decano: 29,6% en peso
- 45 - Fotoiniciador catiónico: 1250 / (4-metilfenil)[4-(2 metilpropil)fenil]yodonio
- Hexafluorofosfato (1,3% en peso);

Resultados de caracterización de las muestras preparadas usando esta formulación 2:

- 50 - Grosor (norma ISO 2360:2003): 20-28 µm;
- Resistencia a disolventes (norma ISO 2812-1:1993): > 2 horas;
- 55 - Ensayos SST (norma NF EN ISO 9227:2007): > 3000 horas;
- Ensayo de corte por enrejado (norma ISO 2409:2007): Pasa (Clase 0).

Ejemplo 3

- 60 En este ejemplo, se preparan paneles de aleación de aluminio recubiertos con una capa híbrida sol-gel curada mediante el procedimiento explicado resumidamente antes en el presente documento usando la siguiente formulación curable por radiación comparativa (formulación 3):

Formulación 3:

(i) 2,7% en peso de hexafluorofosfato de (4-metilfenil)[4-(2-metilpropil)fenil]yodonio.

(ii) Siendo el resto hasta el 100% en peso diepóxido del bisfenol A hidrogenado con alcohol cicloalifático y C8TMS (n-octiltrimetoxisilano) en una razón 60/40 (p/p).

5

Resultados de caracterización de las muestras preparadas usando esta formulación 3:

- Grosor (norma ISO 2360:2003): 20-28 μm ;

10 - Resistencia a disolventes (norma ISO 2812-1:1993): < 20 segundos;

- Ensayos SST (norma NF EN ISO 9227:2007): ~ 1500 horas;

- Ensayo de corte por enrejado (norma ISO 2409:2007): Pasa (Clase 0).

15

Ejemplo 4

En este ejemplo, se preparan paneles de aleación de aluminio recubiertos con una capa híbrida sol-gel curada mediante el procedimiento explicado resumidamente antes en el presente documento usando la siguiente formulación curable por radiación inventiva (formulación 4):

20

Formulación 4:

(i) 2,7% en peso hexafluorofosfato de (4-metilfenil)[4-(2-metilpropil)fenil]yodonio;

25

(ii) 0,5% en peso de polidimetilsiloxano modificado con poliéter;

(iii) siendo el material restante diepóxido del bisfenol A hidrogenado con alcohol cicloalifático y C8TMS (n-octiltrimetoxisilano) y poli(dimetoxi)siloxano en una razón 60/20/20 (p/p/p). La formulación 4 es la formulación 1 que comprende además un agente humectante.

30

Resultados de caracterización de las muestras preparadas usando esta formulación 4:

- Grosor (norma ISO 2360:2003): 20-25 μm ;

35

- Resistencia a disolventes (norma ISO 2812-1:1993): > 2 horas;

- Ensayos SST (norma NF EN ISO 9227:2007): > 2000 horas;

40 - Ensayo de corte por enrejado (norma ISO 2409:2007): Pasa (Clase 0).

Los resultados son bastante similares a los resultados obtenidos con la formulación 1. Sin embargo, el agente humectante hace que la aplicación sea más fácil.

REIVINDICACIONES

1. Composición curable por radiación para preparar una capa híbrida sol-gel sobre una superficie de un sustrato, en el que dicha composición comprende:

5 (i) al menos un material curable (es decir, polimerizable y/o reticulable) por radiación que puede polimerizarse y/o reticularse mediante una reacción de polimerización catiónica tras la exposición a radiación, comprendiendo dicho material curable por radiación al menos dos grupos funcionales polimerizables catiónicamente; seleccionados preferiblemente de entre grupos éter cíclicos tales como grupos epoxi y oxetanilo, y grupos funcionales éter vinílico; preferiblemente, dichos grupos epoxi forman parte de un grupo glicidilo o glicidiloxilo;

(ii) una combinación de al menos un silano organofuncional de fórmula (I):



15 en la que:

- m es un número de entre 1 y 3, preferiblemente m es 3;

- OR' es un grupo hidrolizable; y

20 - R es un grupo hidrocarbilo que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, seleccionado de entre átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno;

25 y de al menos otro silano seleccionado de entre el grupo que consiste en un poli(alcoxisiloxano) (II) en el que el grupo alcoxilo tiene desde 1 hasta 20 C, y un bisilano de fórmula (III)



en la que:

30 - OR' es un grupo hidrolizable, y

- R¹ es un grupo hidrocarbilo bivalente que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, seleccionado de entre átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno,

35 y mezclas de los mismos; y

(iii) al menos un fotoiniciador catiónico; preferiblemente el fotoiniciador catiónico se combina con un sensibilizador.

40 2. Composición según la reivindicación 1, en la que el silano organofuncional de fórmula (I) es un organomono(trialcoxisilano) en el que:

- R' es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de C, preferiblemente R' es un grupo metilo o etilo, y

45 - R es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de C, preferiblemente de 4 a 16 átomos de C, más preferiblemente desde 8 hasta 12 átomos de C interrumpidos opcionalmente por al menos un heteroátomo, seleccionado entre átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno; un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de C, por ejemplo 6 átomos de C; un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de C tal como un grupo vinilo; un grupo arilo que tiene de 3 a 20 átomos de C tal como un grupo fenilo; un grupo alquil (de 1 a 20 C)-arilo (de 3 a 20 C); o un grupo aril (de 3 a 20 C)-alquilo (de 1 a 20 C); y estando R opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en átomos de halógeno, grupos amino y grupos SH; preferiblemente el organomono(trialcoxisilano) se selecciona de entre el grupo que consiste en feniltrimetoxisilano (fenil-TMS), ciclohexiltrimetoxisilano (ciclohexil-TMS), iso-butiltrimetoxisilano (iso-butil-TMS), iso-octiltrimetoxisilano (iso-octil-TMS); alquil lineal (de 1 a 20 C)-trimetoxisilanos (C_nTMS con 1 ≤ n ≤ 20), preferiblemente alquil lineal (de 1 a 8 C)-trimetoxisilanos (C_nTMS con 1 ≤ n ≤ 8); viniltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, y mezclas de los mismos; preferiblemente, el organomono(trialcoxisilano) se selecciona de entre el grupo que consiste en iso-octiltrimetoxisilano, alquil lineal (de 4 a 8 C)-trimetoxisilanos (de C₄TMS a C₈TMS), y mezclas de los mismos.

60 3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que la concentración del material curable por radiación es de desde el 20% hasta el 80% en peso, preferiblemente desde el 40% hasta el 70% en peso, más preferiblemente desde el 50% hasta el 60% en peso del peso total del material curable por radiación, el silano de fórmula (I) y el/los otro(s) silano(s); la concentración del silano de fórmula (I) es de desde el 10% hasta el 50% en peso,

preferiblemente desde el 10% hasta el 40% en peso del peso total del material curable por radiación, el silano de fórmula (I) y el/los otro(s) silano(s); y la concentración total del/de los otro(s) silano(s) es de desde el 10% hasta el 50% en peso, preferiblemente desde el 10% hasta el 40% en peso del peso total del material curable por radiación, el silano de fórmula (I) y el/los otro(s) silano(s).

5 4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho material curable por radiación se selecciona del grupo que consiste en resinas epoxídicas y resinas oxetánicas en la que el poli(alcoxisiloxano) (II) se selecciona del grupo que consiste en poli(dimetoxisiloxano) (PDMOS), poli(dietoxisiloxano) (PDEOS), y mezclas de los mismos; y en la que el bisilano de fórmula (III) es un organobis(trialcoxisilano) en el que:

10 - R' es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de C, preferiblemente R' es un grupo metilo o etilo, y

15 - R¹ es un grupo bivalente y es un grupo alquilo lineal o ramificado bivalente (es decir, grupo alquileo) que tiene de 1 a 20 átomos de C, preferiblemente de 4 a 16 átomos de C, más preferiblemente desde 8 hasta 12 átomos de C interrumpidos opcionalmente por al menos un heteroátomo, seleccionado de entre átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno; un grupo cicloalquilo bivalente que tiene de 3 a 20 átomos de C, por ejemplo 6 átomos de C (ciclohexilo); un grupo alqueno lineal o ramificado bivalente que tiene de 1 a 20 átomos de C tal como un grupo vinilo bivalente; un grupo arilo bivalente (es decir, grupo arileno) que tiene de 3 a 20 átomos de C tal como un grupo fenilo (es decir, grupo fenileno); un grupo alquilen (de 1 a 20 C)-arileno (de 3 a 20 C); o un grupo arilen (de 3 a 20 C)-alquileo (de 1 a 20 C); o un grupo alquilen (de 1 a 20 C)-arilen (de 3 a 20 C)-alquileo (de 1 a 20 C); y estando R opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en átomos de halógeno, grupos amino (NH₂) y grupos SH; preferiblemente el organobis(trialcoxisilano) se selecciona de entre el grupo que consiste en 1,6-bis(trimetoxisilil)hexano, 1,8-bis(trimetoxisilil)octano, 1,2-bis(trimetoxisilil)decano, 1,4-bis(trimetoxisilil)etil)benzeno; todavía preferiblemente, el organobis(trialcoxisilano) es 1,2-bis(trimetoxisilil)decano.

30 5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material curable por radiación se selecciona de entre el grupo que consiste en diglicidil éter de 1,4-butanodiol, diepóxido de bisfenol A hidrogenado con alcohol cicloalifático, 3,4-epoxiciclohexilcarboxilato de (3,4-epoxiciclohexano)metilo, diglicidil éter de 1,4-ciclohexanodimetanol, éster diglicidílico del ácido tetrahidroftálico, diglicidil éter de resorcinol, bis[4-(glicidilo)fenil]metano, el producto de reacción de epíclorohidrina y bisfenol A (DER 331), N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina, éster diglicidílico del ácido 4,5-epoxi-tetrahidroftálico, triglicidil éter de tris(4-hidroxi)fenil)metano, tetraglicidil éter de pentaeritritol, 4,4'-metilbis(N,N-diglicidil)anilina, vinil éter de 4-hidroxi)butilo, divinil éter de trietilenglicol, 3-etil-3-hidroximetiloxetano, bis[1-etil(3-oxetanil)]metil éter, y mezclas de los mismos; preferiblemente el material curable por radiación se selecciona de entre el grupo que consiste en diepóxido de bisfenol A hidrogenado con alcohol cicloalifático, tetraglicidil éter de pentaeritritol, bis[1-etil(3-oxetanil)]metil éter, 3-etil-3-hidroximetiloxetano, y mezclas de los mismos.

40 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la concentración del/de los del fotoiniciador(es) catiónico(s) es de desde el 0,5% hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 0,5% hasta el 5% en peso, más preferiblemente desde el 0,5% hasta el 3% en peso del peso total de la composición.

45 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el fotoiniciador catiónico se selecciona de entre el grupo que consiste en sales de onio, complejos organometálicos, fotoácidos no iónicos, y mezclas de los mismos; preferiblemente las sales de onio se seleccionan de entre el grupo que consiste en sales de diariliodonio y derivados de las mismas, sales de triarilsulfonio y derivados de las mismas, y mezclas de las mismas, teniendo dichas sales de onio preferiblemente aniones de hexafluoroantimoniato, hexafluorofosfato o tetrafluoroborato, más preferiblemente las sales de onio se seleccionan de entre el grupo que consiste en hexafluorofosfato de (4-metilfenil)[4-(2-metilpropil)fenil]yodonio, hexafluorofosfato de bis-(4-metilfenil)yodonio, hexafluorofosfato de bis(dodecilfenil)yodonio, hexafluorofosfato de 9-(4-hidroxietoxifenil)tiatrenio, triflato de difeniliodonio, y mezclas de los mismos; los complejos organometálicos se seleccionan de entre sales de metaloceno, preferiblemente de entre sales de ferroceno tales como hexafluorofosfato de ciclopentadienilcumenohierro; los fotoácidos no iónicos se seleccionan de entre el grupo que consiste en ácido alquil/aril-sulfónico, ácidos sulfónicos fluorados, sulfonimidaz, ácidos tetra-aril-borónicos, y mezclas de los mismos.

55 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos un inhibidor de la corrosión; preferiblemente el inhibidor de la corrosión se selecciona de entre pigmentos que inhiben la corrosión, sales orgánicas, y mezclas de los mismos, más preferiblemente, el inhibidor de la corrosión se selecciona de entre el grupo que consiste en óxido de praseodimio (III), sílice amorfa sintética de intercambio de iones de calcio, polifosfato de estroncio y aluminio hidratado, sulfato de bario, nitroisofalato de zinc, óxido de antimonio y estaño, fosfosilicato de calcio y estroncio organofilizado, fosfato de zinc organofilizado, molibdato de zinc, polifosfato de aluminio modificado, nanopartículas de molibdeno, β-ciclodextrina, 2-mercaptobenzotiazol, y mezclas de los mismos; incluso más preferiblemente el inhibidor de la corrosión se selecciona de entre el grupo que consiste en óxido de praseodimio (III), sílice amorfa sintética de intercambio de iones de calcio, polifosfato de estroncio y aluminio hidratado, y mezclas de los mismos.

9. Composición según la reivindicación 8, en la que la concentración del inhibidor de la corrosión es de desde el 1% hasta el 20% en peso, preferiblemente desde el 5% hasta el 10% en peso del peso total de la composición.

10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos un agente humectante; preferiblemente el agente humectante se selecciona de entre aditivos de superficie con silicio; preferiblemente, el agente humectante es un polidimetilsiloxano modificado con poliéter.

11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos una carga; y/o al menos un colorante y/o pigmento.

12. Método para preparar una capa híbrida sol-gel sobre una superficie de un sustrato en el que:

- se deposita una composición curable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, sobre la superficie para dar una capa de la composición sobre la superficie del sustrato;

- se cura dicha capa de la composición mediante exposición a una radiación, preferiblemente a luz UV, y a humedad atmosférica ambiental por lo que se obtiene una capa híbrida sol-gel sobre la superficie del sustrato; preferiblemente, en una única operación, se deposita una capa de la composición para dar una capa híbrida sol-gel con un grosor en seco de desde 1 μm hasta 80 μm , preferiblemente desde 5 hasta 45 μm , más preferiblemente desde 10 hasta 30 μm .

13. Método según la reivindicación 12, en el que el sustrato está compuesto por un material seleccionado del grupo que consiste en metales; aleaciones metálicas; vidrios orgánicos o inorgánicos; polímeros orgánicos tales como plásticos; madera; cerámicas; materiales textiles; hormigones; papeles; piedra; fibras de carbono y materiales compuestos de fibras de carbono; y materiales compuestos que comprenden dos o más de los materiales mencionados anteriormente; estando estos materiales opcionalmente metalizados y/o tratados en superficie y/o recubiertos, por ejemplo pintados; preferiblemente el sustrato está compuesto por un material seleccionado de aluminio; titanio; cobre; hierro; magnesio; y aleaciones de los mismos, tal como aceros, por ejemplo aceros inoxidables, aleaciones de aluminio tales como aleaciones de aluminio 2024 T3 e Inconel; estando la superficie del sustrato opcionalmente metalizada y/o tratada en superficie y/o recubierta, por ejemplo pintada.

14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13, en el que dicha capa híbrida sol-gel es una capa seleccionada de capas híbridas sol-gel anti-rayado; anti-abrasión; anti-fricción; anti-niebla; anti-estáticas; anti-reflexión; electroluminiscentes; fotov variables; conductoras (de alta y baja K); superconductoras; ferroeléctricas (piezoeléctricas y piroeléctricas); de barrera (a gases; a bases, a ácidos, a diversos productos químicos, incluyendo separadores, fluidos hidráulicos tales como "Skydrol"); repelentes de suciedad; termocrómicas; luminiscentes; ópticas no lineales; retardadoras de la llama; de recubrimiento sol-gel para materiales compuestos; anti-adherentes (resistentes al adhesivo); aislantes; anti-incrustación; de imprimador; de pintura; hidrófobas; hidrófilas; porosas; biocidas; de agente de desmoldeo y anti-desgaste.

15. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que dicha superficie se recubre sólo con dicha capa híbrida sol-gel, que contiene preferiblemente un colorante y/o pigmento, formando así un único recubrimiento sobre dicha superficie, preferiblemente el sustrato está compuesto por un metal o aleación metálica y dicho único recubrimiento es un recubrimiento denominado directo sobre metal "DTM".

16. Capa híbrida sol-gel preparada mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15; preferiblemente dicha capa híbrida sol-gel tiene una resistencia a disolventes determinada según la norma ISO 2812-1:1993 de más de 2 horas, preferiblemente de más de 24 horas y tiene buenas propiedades de adhesión tal como se demuestra por el hecho de que pasa el ensayo de corte por enrejado según la norma ISO 2409:2003.

17. Sustrato que comprende al menos una superficie recubierta con al menos una capa híbrida sol-gel según la reivindicación 16; preferiblemente, dicha al menos una superficie se recubre sólo con dicha capa híbrida sol-gel, que contiene preferiblemente un colorante y/o pigmento, formando así un único recubrimiento sobre dicha superficie, preferiblemente el sustrato está compuesto por un metal o aleación metálica y dicho único recubrimiento es un recubrimiento denominado directo sobre metal o "DTM".

18. Sustrato según la reivindicación 17 que es, o forma parte de, una aeronave tal como un avión, un hidroavión, un hidroavión de canoa, un helicóptero; un vehículo aeroespacial; una embarcación marítima; una plataforma en alta mar; un vehículo de motor tal como un coche.

19. Uso de la capa híbrida sol-gel según la reivindicación 16 para conferir resistencia a la corrosión a una superficie de un sustrato, en particular a una superficie compuesta por un material seleccionado de metales tales como aluminio, aleaciones metálicas tales como aleaciones de aluminio, y materiales compuestos que comprenden un metal o una aleación metálica; preferiblemente el sustrato está compuesto por aluminio o por una aleación de aluminio y la capa híbrida sol-gel confiere una resistencia a la corrosión a la superficie en el ensayo de pulverización de sal, según la norma NF EN ISO 9227:2007, de más de 1000 horas, preferiblemente de más de 2000 horas, y más

preferiblemente de más de 3000 horas.

20. Uso según la reivindicación 19, en el que dicha superficie se recubre sólo con dicha capa híbrida sol-gel.

5 21. Método para preparar un recubrimiento que comprende dos o más capas sobre una superficie de un sustrato, siendo al menos una de esas capas una capa híbrida sol-gel preparada mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15.

10 22. Método según la reivindicación 21, para preparar un recubrimiento que comprende dos o más capas sobre una superficie de un sustrato, en el que:

- se prepara una primera capa híbrida sol-gel sobre dichas superficies; entonces

15 - se aplican una o más capas (también denominadas "recubrimientos exteriores") a dicha capa híbrida sol-gel, seleccionándose dichas otras capas, por ejemplo, de capas de imprimador anti-corrosivo, de pintura decorativa, de recubrimiento superior, de recubrimiento transparente, sellantes, adhesivas y de resina; preferiblemente dicha(s) otra(s) capa(s) es/son capa(s) híbrida(s) sol-gel preparada(s) mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15.