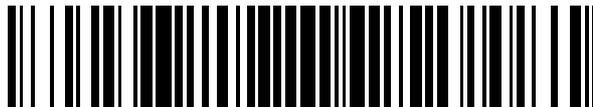


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 774**

51 Int. Cl.:

C09D 133/10 (2006.01)

C09D 133/12 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2014 PCT/IB2014/000978**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14140846**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2014 E 14744139 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2970706**

54 Título: **Recubrimientos compuestos inorgánicos que comprenden nuevos compuestos acrílicos funcionalizados**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201313833675

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

12.07.2017

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**BAMMEL, BRIAN, D.;
MCGEE, JOHN, D. y
DONALDSON, GREGORY, T.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 623 774 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

Recubrimientos compuestos inorgánicos que comprenden nuevos compuestos acrílicos funcionalizados

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere de manera general a recubrimientos protectores anticorrosión y, más particularmente, a composiciones de recubrimiento protector anticorrosión que son composiciones sol-gel que comprenden uno o más precursores silanol, un ácido promotor de la hidrólisis de silanos y un copolímero basado en compuestos acrílicos que comprende grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno y métodos de preparación y utilización de los mismos, así como metales recubiertos con las composiciones.

Antecedentes de la invención

15 Las superficies de metal no tratadas están sometidas a corrosión, que puede conducir al desarrollo de óxido, al debilitamiento, a la decoloración y a la rotura de la superficie. De esta manera, los sustratos metálicos típicamente se tratan mediante una diversidad de métodos para que la superficie resulte menos reactiva y más resistente a la corrosión. Además, las superficies metálicas con frecuencia se recubren posteriormente con recubrimientos protectores decorativos o adicionales, tales como recubrimientos de resina, imprimaciones, pinturas y otros tratamientos de superficie.

Un mecanismo común de la corrosión se produce galvánicamente, al oxidar el oxígeno atmosférico el metal del sustrato metálico. La transferencia de electrones del metal al oxígeno en los sitios electrocatalíticos conduce a la formación de diversos productos de corrosión de óxido metálico. Puede utilizarse una diversidad de tratamientos para evitar la corrosión de las superficies metálicas, tal como el acero laminado en frío, el acero laminado en caliente, el cinc, el aluminio y las aleaciones de los mismos, el acero recubierto con cinc y aleación de cinc, así como el acero recubierto con aluminio y aleación de aluminio. Entre estos tratamientos se incluyen los preventivos temporales del óxido a base de aceite, los recubrimientos de conversión de fosfato, los pasivaciones inorgánicas y orgánicas y las combinaciones de los mismos.

Los preventivos temporales del óxido a base de aceite se utilizan para proporcionar una protección a corto plazo frente a la corrosión de fácil eliminación. No resultan deseables para la protección a medio o largo plazo frente a la corrosión por sí solos y al combinarlos con otros recubrimientos provocan que las superficies no puedan pintarse y debido a la naturaleza de su manipulación no resultan adecuados como producto de consumo final.

Los recubrimientos de conversión de fosfato proporcionan mejores protección frente a la corrosión y capacidad para recibir pintura, aunque requieren condiciones bastante ácidas para funcionar y ello no resulta deseable debido a la difícil manipulación de los compuestos químicos aplicados, el tratamiento más dificultoso de los residuos debido a la generación de lodos y el desgaste adicional de los equipos. Dichos recubrimientos de conversión típicamente requieren tratamientos posteriores para que el beneficio sea máximo.

Las pasivaciones inorgánicas y orgánicas, tales como las aplicadas comúnmente al material de rollos metálicos, proporcionan un grado elevado de protección frente a la corrosión aunque adolecen de varias desventajas. Muchos de dichos productos contienen cromo o son altamente ácidos, o ambos. Los recubrimientos y pasivaciones que contienen cromo no resultan deseables debido a consideraciones ambientales negativas y a un tratamiento más dificultoso de los residuos. Los tratamientos altamente ácidos también tienden a degradar los equipos de procesamiento y plantean reservas respecto a la exposición de los trabajadores.

Otro problema con los recubrimientos es el desarrollo de amarilleamiento o un tono amarillo en el recubrimiento después del tratamiento de calor de un sustrato recubierto u otros tratamientos comunes, incluyendo la exposición a limpiadores alcalinos, las soluciones o solventes fosfatantes.

Ono et al., "Improvement of corrosion resistance of metals by an environmentally friendly silica coating method", Journal of Sol-Gel Science and Technology 29:147-153, 2004, da a conocer una composición sol-gel de recubrimiento que comprende ácido acético, tetraetoxisilano y un polímero basado en compuesto acrílico.

Resulta altamente deseable crear composiciones que sean recubrimientos protectores frente a la corrosión eficaces sin dichas características negativas. Los solicitantes han desarrollado una composición sol-gel de recubrimiento que reduce o elimina una o más de las desventajas anteriormente indicadas.

60 Descripción resumida

En términos generales, la presente invención proporciona una composición sol-gel que comprende por lo menos un ácido promotor de la hidrólisis de silanos, por lo menos un componente precursor del silanol, un copolímero basado en compuesto acrílico que comprende grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno y opcionalmente otro u otros componentes, tales como inhibidores de la corrosión o surfactantes.

5 En una realización, la presente invención incluye una composición sol-gel de recubrimiento que comprende: a) uno o más ácidos promotores de la hidrólisis de silanos, b) por lo menos un precursor de silanol, y c) 10% a 35% en peso de un copolímero basado en compuesto acrílico que comprende grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno, respecto al peso total de la composición sol-gel excluyendo el peso de agua y solventes, que opcionalmente comprende además una fuente de vanadio.

10 En una realización, la presente invención incluye grupos funcionales orgánicos que contiene nitrógeno presentes en una cantidad de aproximadamente 0,5% a 15% en peso respecto al peso total del copolímero basado en compuesto acrílico en peso de materia sólida seca.

15 En una realización, los grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno son grupos funcionales orgánicos que comprenden un átomo de nitrógeno y por lo menos un heteroátomo adicional seleccionado de entre un segundo átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno y un átomo de azufre. Deseablemente, los grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno comprenden uno o más de entre una tiourea, un tiazol y un imidazol.

20 En una realización, el precursor o precursores de silanol se seleccionan de entre el grupo que consiste de ésteres de ácido silícico, alquil-alcoxisilanos y organo-silanos funcionales. Deseablemente en la que por lo menos un precursor de silanol comprende por lo menos uno de entre tetraetilortosilicato, metiletrietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano y aminoetilaminopropiltrimetoxisilano.

25 En una realización, los ácidos promotores de la hidrólisis de silanos se encuentran presentes en una cantidad suficiente para hidrolizar el componente b); b) el precursor o precursores de silanol se encuentran presentes en una cantidad de entre aproximadamente 55% y aproximadamente 85% en peso respecto al peso total de la composición sol-gel excluyendo solvente y agua, y c) el copolímero basado en compuesto acrílico que comprende grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno se encuentra presente en una cantidad de entre aproximadamente 10% y aproximadamente 25% en peso respecto al peso total de la composición sol-gel excluyendo solvente y agua.

30 En una realización, los grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno se encuentran presentes generalmente en el copolímero basado en compuesto acrílico en una cantidad de preferentemente 1% a 10% en peso respecto al peso total de grupo funcional orgánico que contiene nitrógeno respecto al peso total del copolímero basado en compuesto acrílico, en peso de materia sólida seca.

35 En otra realización, la presente invención incluye métodos de recubrimiento de una superficie metálica, que comprenden: a. opcionalmente, limpiar un sustrato metálico que presenta por lo menos una superficie de metal, comprendiendo opcionalmente por lo menos una parte de dicha superficie un óxido de metal químicamente adherido a la misma, b. poner en contacto la superficie o superficies de metal con una composición sol-gel de recubrimiento según la invención, c. secar dicha composición sol-gel de recubrimiento aplicado sobre por lo menos una superficie de metal, de manera que la composición sol-gel de recubrimiento reacciona con dicha superficie de metal, formando de esta manera un recubrimiento compuesto orgánico-inorgánico químicamente adherido sobre la superficie de metal, que comprende cadenas de polímero basadas en silicio y cadenas de polímero basadas en compuesto acrílico.

45 En una realización, el óxido de metal se encuentra presente sobre el sustrato de metal, comprendiendo dicho sustrato de metal aluminio o una aleación del mismo y comprendiendo dicho óxido de metal dióxido de titanio y/o dióxido de circonio.

50 En una realización, la composición sol-gel de recubrimiento se aplica en un procedimiento continuo. Deseablemente, la etapa de puesta en contacto puede suceder inmediatamente a un tratamiento de galvanización y la superficie de metal puesta en contacto comprende metal galvanizado.

55 En una realización, durante por lo menos una parte de la etapa de secado c., la superficie de metal presenta una temperatura pico del metal comprendida entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 150°C.

60 En una realización, la presente invención incluye un sustrato de metal recubierto que comprende: a. por lo menos una superficie de metal, b. depositado y químicamente adherido a dicha superficie o superficies de metal, un recubrimiento compuesto orgánico-inorgánico que comprende productos de reacción de la composición sol-gel con dicha superficie de metal y productos de condensación del sol-gel, comprendiendo opcionalmente vanadio.

65 En una realización, la presente invención incluye un artículo fabricado que comprende el sustrato de metal recubierto que ha sido recubierto con composiciones y según los métodos de la invención, seleccionando dicho artículo fabricado de entre un componente de un vehículo, un elemento arquitectónico, un electrodoméstico y un dispositivo electrónico.

En una realización, la presente invención incluye una composición sol-gel de recubrimiento que comprende: por lo menos un ácido promotor de la hidrólisis de silanos, por lo menos un componente precursor de silanol que comprende deseablemente un alcoxisilano y que preferentemente comprende uno o más precursores de silanol

seleccionados de entre el grupo que consiste de tetraetilortosilicato, metiltrietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrióxido de silano y un copolímero basado en compuesto acrílico que presenta por lo menos un grupo funcional orgánico que contiene nitrógeno seleccionado de entre el grupo que consiste de una tiourea, un tiazol y un imidazol. Los grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno en el copolímero basado en el compuesto acrílico se encuentran presentes en una cantidad suficiente para proporcionar una resistencia mejorada frente a la corrosión en comparación con el mismo recubrimiento sol-gel, incluyendo el copolímero basado en compuesto acrílico en ausencia de los grupos funcionales que contienen nitrógeno.

Dichas características y otras y las ventajas de la presente invención resultarán más evidentes para el experto en la materia a partir de la descripción detallada siguiente.

Excepto en las reivindicaciones y en los ejemplos operativos, o donde se indique expresamente lo contrario, todas las cantidades numéricas en la presente descripción que indican cantidades de material o condiciones de reacción y/o de utilización deben entenderse como modificadas por el término "aproximadamente" en la descripción del alcance más amplio de la invención. La práctica dentro de los límites numéricos indicados resulta generalmente preferente. Los intervalos numéricos proporcionados en toda la descripción y reivindicaciones pretenden incluir todos los intervalos incluidos, en los que se pretende que el intervalo comprende todos los sub-intervalos observados dentro del intervalo indicado, por ejemplo C_{1-10} da a conocer además C_{2-10} , C_{1-9} y C_{3-7} y un intervalo de 1 a 100 da a conocer además 1 a 99, 2 a 100 y 45 a 50. Además, en toda la presente invención, a menos que se indique expresamente lo contrario: los valores de porcentaje, "partes de" y proporciones son en peso; el término "polímero" incluye "oligómero", "copolímero", "terpolímero" y similares; la descripción de un grupo o clase de materiales como adecuada o preferente para un propósito dado en relación a la invención implica que las mezclas de dos o más cualesquiera de los elementos del grupo o clase resultan igualmente adecuados o preferentes; la descripción de constituyentes en términos químicos se refiere a los constituyentes en el tiempo de adición de cualquier combinación especificada en la descripción o de generación *in situ* de reacciones químicas especificadas en la descripción y no excluye necesariamente otras interacciones químicas entre los constituyentes de una mezcla tras la mezcla de la misma; la especificaciones de materiales en forma iónica adicionalmente implica la presencia de suficientes contraiones para producir la neutralidad eléctrica de la composición globalmente (cualesquiera contraiones especificados implícitamente de esta manera preferentemente deberían seleccionarse de entre otros constituyentes especificados explícitamente en forma iónica, en la medida de lo posible; de otro modo, dichos contraiones pueden seleccionarse libremente, excepto por la evitación de contraiones que actúan adversamente a los objetivos de la invención); el término "pintura" y todas las variaciones gramaticales del mismo pretenden incluir cualesquiera términos más especializados similares, tales como "laca", "barniz", "pintura electroforética", "capa final", "capa transparente", "capa de color", "recubrimiento curable con radiación" o similares y variaciones gramaticales de los mismos, y el término "mol" se refiere a "gramo-mol" y "mol" y las variaciones gramaticales de los mismos pueden aplicarse a especies elementales, iónicos y cualesquiera otras especies químicas definidos por el número y tipo de átomos presentes, así como a compuestos con moléculas bien definidas.

Descripción detallada

Una composición sol-gel de recubrimiento según la invención comprende por lo menos un componente precursor de silanol, un copolímero basado en compuesto acrílico que comprende grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno, por lo menos un ácido promotor de hidrólisis capaz de causar hidrólisis del componente precursor de silanol, y opcionalmente otro u otros componentes, tales como inhibidores de corrosión, surfactantes y aditivos que encuentran utilidad en recubrimientos sol-gel en general. La expresión "componente precursor de silanol" tal como se utiliza en la presente memoria pretende describir composiciones precursoras que se hidrolizan para formar silanoles en la reacción formadora de sol-gel, describiéndose en mayor detalle dichas composiciones a continuación.

Las composiciones sol-gel de la presente invención puede proporcionar recubrimientos que se secan *in situ* eléctricamente conductores y resultan especialmente útiles para las aplicaciones electrónicas. Las composiciones de la invención también resultan útiles para recubrir sustratos metálicos utilizados para electrodomésticos, usos arquitectónicos y otros usos, especialmente para la formación de recubrimientos sobre sustratos recubiertos con cinc y aleación de cinc.

Las formulaciones de recubrimiento descritas en la presente memoria son recubrimientos basados en sol-gel tal como es entendido ampliamente el término en la técnica. Dichos recubrimientos pueden prepararse mediante la combinación de precursores de silanol, tales como silanos, por ejemplo organosilanos, en agua en presencia de un catalizador, tal como ácido, para producir silanoles mediante una reacción de hidrólisis. Los silanoles se someten a condensación para formar constituyentes oligoméricos, generando de esta manera un sol-gel.

Tal como se ha indicado anteriormente, un componente del sol-gel es un copolímero basado en compuesto acrílico que incluye grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno. El copolímero basado en compuesto acrílico puede encontrarse presente en una cantidad de entre 10% y 35% en peso respecto al peso total de la composición sol-gel excluyendo el peso del agua y los solventes. Los pesos excluidos incluyen cualquier agua o solventes incluido con cualquiera de los demás componentes.

El término "acrílico" se refiere a una diversidad de monómeros y comonómeros etilénicamente insaturados que pueden copolimerizarse para formar el copolímero basado en compuesto acrílico. El copolímero resultante puede comprender una diversidad de monómeros éster de metacrilato, monómeros éster de acrilato, estireno y alfa-metilestireno, y monómeros acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Otros comonómeros, tales como metileno-butirrolactona, vinilpirrolidina, cloropreno, acetato de vinilo también pueden incorporarse en cantidades inferiores.

El copolímero basado en compuesto acrílico puede incluir cualesquiera monómeros etilénicamente insaturados polimerizables, tales como monómeros ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato y (met)acrilato y con frecuencia incluyen además monómeros de vinilo, tales como estireno. El término (met)acrilato será entendido por el experto en la materia como un término genérico que se refiere a acrilato y/o metacrilato. Entre los ejemplos de monómeros (met)acrilato que pueden utilizarse, aunque sin limitarse a ellos, se incluyen metacrilato, metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de acetoacetoxietilo, acrilato de butilo y otros ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico. El comonómeros también pueden incluir acrilamida y derivados, tales como acrilonitrilo. La acrilamida y el acrilonitrilo no se encuentran incluidos dentro del grupo definido como monómeros portadores de grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno. Los nitrógenos de dichos monómeros no se encuentran incluidos en ningún cálculo de la cantidad de grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno en el copolímero basado en compuesto acrílico según la invención.

Los grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno pueden proporcionarse a un copolímero basado en compuesto acrílico de varias maneras. Un monómero portador de un grupo funcional orgánico que contiene nitrógeno puede polimerizarse directamente. Son monómeros funcionales especialmente preferentes, N-alil-tiourea, 4-metil-5-viniltiazol y 1-vinil-imidazol. Alternativamente, un grupo funcional orgánico que contiene nitrógeno puede resultar de una reacción de derivatización de un grupo funcional precursor Z y la derivatización puede llevarse a cabo antes, durante o después de la polimerización. El grupo funcional Z puede introducirse como grupo terminal en un monómero polimerizable o puede introducirse como grupo terminal o grupo colgante en un oligómero, tal como un hidrófobo dentro de una polimerización en miniemulsión.

En una realización, Z es un compuesto 1,2-dicarbonilo sustituido o una amina primaria y el grupo funcional orgánico que contiene nitrógeno es un imidazol formado mediante la reacción del compuesto 1,2-dicarbonilo con amonio y aldehído para formar un imidazol no sustituido o la reacción de un compuesto 1,2-dicarbonilo con una amina primaria y amonio, que es una adaptación de la síntesis de Debus-Radziszewski de imidazol, para formar un imidazol sustituido. En una realización, en primer lugar se prepara un copolímero basado en compuesto acrílico que comprende el grupo Z, seguido de la conversión de Z en un grupo funcional orgánico que contiene nitrógeno en una reacción posterior de derivatización.

Los grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno en el copolímero basado en compuesto acrílico puede ser cualquier combinación que comprenda átomos de carbono y átomos de nitrógeno que proporcione una resistencia mejorada a la corrosión al recubrimiento de sol-gel. En una realización, los grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno comprenden un átomo de nitrógeno y por lo menos un heteroátomo adicional seleccionado de entre un segundo átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno y un átomo de azufre.

Se observaron mejoras particulares de rendimiento en el recubrimiento sol-gel, en el que los grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno se seleccionaron de entre tioureas, tiazoles e imidazoles. Tal como se utiliza en la presente memoria, "el experto en la materia entenderá que los términos "tioureas", "tiazoles" e "imidazoles" se refieren a grupos funcionales basados en uno de los compuestos químicos tiourea, tiazol e imidazol y unidos al polímero basado en compuesto acrílico. Los grupos funcionales basados en los compuestos tiourea, tiazol e imidazol sustituidos también se encuentran incluidos en el significado de dichos términos con la condición de que dichos grupos funcionales sustituidos no interfieren indebidamente con los objetivos de la invención.

Los grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno se encuentran presentes generalmente en el copolímero basado en compuesto acrílico en una cantidad de preferentemente 0,5% a 15%, preferentemente 1% a 10% y más preferentemente 2% a 6% en peso respecto al peso total de grupo funcional orgánico que contiene nitrógeno respecto al peso total del copolímero basado en compuesto acrílico, en peso de materia sólida seca. La combinación de estireno, en caso de incluirse, monómero acrílico y grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno pueden seleccionarse para formar un copolímero con una temperatura teórica de transición vítrea (T_g) de entre 0°C y 50°C, más preferentemente de entre 20°C y 40°C, y todavía más preferentemente de entre 25°C y 35°C.

Entre los monómeros funcionales opcionales adicionales que pueden utilizarse en el copolímero se incluyen componentes que son reactivos durante el secado del recubrimiento o que promueven la adhesión a las capas finales en aplicaciones de recubrimiento multicapa. Entre los ejemplos no limitativos de dichos componentes se incluyen monómeros que presentan grupos funcionales silanol, tales como metacriloxipropil-tris-(2-propoxi)silano, monómeros que presentan grupos carboxilo portadores de insaturación etilénica, tales como diácidos insaturados como ácido maleico y ácido itacónico y monoésteres de diácidos insaturados como mono-butyl-itaconato. Los métodos para la polimerización de los copolímeros basados en compuesto acrílico son bien conocidos de la técnica.

Entre los iniciadores de polimerización se incluyen los iniciadores radicales libre convencionales, tales como

A modo de epoxisilano entre los materiales adecuados se incluyen, por ejemplo, glicidoxi(alquil C₁-C₆)(tri-alcoxi C₁-C₃)silano, tal como 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropildiisopropiletoxosilano, (3-glicidoxipropil)metildietoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano y compuestos silano epoxi-funcionales. Entre los ejemplos de compuestos funcionales epoxi adecuados se incluyen, por ejemplo, gamma-glicidiloximetiltrimetoxisilano, gamma-glicidiloximetiltriethoxisilano, gamma-glicidoximetil-tripropoxisilano, gamma-glicidoximetil-tributoxisilano, beta-glicidoxietiltrimetoxisilano, beta-glicidoxietiltriethoxisilano, beta-glicidoxietil-tripropoxisilano, beta-glicidoxietil-tributoxisilano, beta-glicidoxietiltriethoxisilano, alfa-glicidoxietil-tributoxisilano, alfa-glicidoxietil-tripropoxisilano, alfa-glicidoxibutil-tributoxisilano, gamma-glicidoxipropil-trimetoxisilano, gamma-glicidoxipropil-triethoxisilano, gamma-glicidoxipropil-tripropoxisilano, gamma-glicidoxipropiltributoxisilano, beta-glicidoxipropil-trimetoxisilano, beta-glicidoxipropil-triethoxisilano, beta-glicidoxipropil-tripropoxisilano, beta-glicidoxipropil-tributoxisilano, alfa-glicidoxipropil-trimetoxisilano, alfa-glicidoxipropil-triethoxisilano, alfa-glicidoxipropil-tripropoxisilano, alfa-glicidoxipropil-tributoxisilano, gamma-glicidoxibutil-trimetoxisilano, delta-glicidoxibutil-triethoxisilano, delta-glicidoxibutil-tripropoxisilano, delta-glicidoxibutil-tributoxisilano, delta-glicidoxibutil-trimetoxisilano, gamma-glicidoxibutil-triethoxisilano, gamma-glicidoxibutil-tripropoxisilano, gamma-alpropoxibutil-tributoxisilano, dcita-glicidoxibutil-trimetoxisilano, delta-glicidoxibutil-triethoxisilano, delta-glicidoxibutil-tripropoxisilano, alfa-glicidoxibutil-trimetoxisilano, alfa-glicidoxibutil-triethoxisilano, alfa-glicidoxibutil-tripropoxisilano, alfa-glicidoxibutil-tributoxisilano, (3,4-epoxiciclohexil)-metil-trimetoxisilano, (3,4-epoxiciclohexil)metil-triethoxisilano, (3,4-epoxiciclohexil)metil-tripropoxisilano, (3,4-epoxiciclohexil)-metil-tributoxisilano, (3,4-epoxiciclohexil)etil-trimetoxisilano, (3,4-epoxiciclohexil)etil-triethoxisilano, (3,4-epoxiciclohexil)etil-tripropoxisilano, (3,4-epoxiciclohexil)-etil-tributoxisilano, (3,4-epoxiciclohexil)propil-trimetoxisilano, (3,4-epoxiciclohexil)propil-triethoxisilano, (3,4-epoxiciclohexil)propil-tripropoxisilano, (3,4-epoxiciclohexil)propil-tributoxisilano, (3,4-epoxiciclohexil)butil-trimetoxisilano, (3,4-epoxiciclohexil)butil-triethoxisilano, (3,4-epoxiciclohexil)butil-tripropoxisilano y (3,4-epoxiciclohexil)butil-tributoxisilano.

Deseablemente, entre los precursores silanol se incluyen tetraetilortosilicato (TEOS), metiltriethoxisilano (MTES), 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano y alcoxisilanos adicionales.

Los precursores silanol se encuentran presentes preferentemente en una cantidad de entre 55% y 85% en peso respecto al peso total de la composición sol-gel excluyendo el peso del agua y los solventes. Los pesos excluidos incluyen cualquier agua o solventes incluido con cualquiera de los demás componentes. El sol-gel se forma mediante la combinación de los precursores silanol con un ácido promotor de la hidrólisis de silanos. Durante la preparación de las composiciones sol-gel de recubrimiento según la invención resulta deseable combinar el copolímero basado en compuesto acrílico, indicado anteriormente, con por lo menos un precursor silanol en presencia de un ácido promotor de la hidrólisis de silanos bajo agitación para formar la composición sol-gel final de recubrimiento.

Resulta deseable por lo menos un ácido promotor de hidrólisis capaz de provocar la hidrólisis del componente precursor de silanol para la formación de la composición sol-gel de recubrimiento. Entre los ácidos promotores de hidrólisis se incluyen cualquier ácido orgánico o inorgánico capaz de hidrolizar los silanos anteriormente indicados para formar silanoles que no interfieran con la formación o el rendimiento del recubrimiento. Entre los ácidos preferentes se incluyen ácido acético, ácido fosfórico, fluoroácidos tales como ácido fluorocircónico y ácido fluorotitanico.

Entre los demás componentes que forman el sol-gel se incluyen los ácidos utilizados para promover la hidrólisis de los precursores silanol y opcionalmente surfactantes y/o inhibidores de la corrosión. Preferentemente, dichos demás componentes comprenden entre 5% y 20% en peso respecto al peso total de la composición sol-gel excluyendo el peso del agua y los solventes. Los pesos excluidos incluyen cualquier agua o solventes incluido con cualquiera de los demás componentes.

Entre otros materiales que pueden incorporarse durante la formación del sol-gel se incluyen nanopartículas inorgánicas, tales como nanopartículas basadas en SiO₂, dispersiones o emulsiones de polímero adicionales, surfactantes, cosolventes y otros aditivos.

Entre los surfactantes pueden incluirse surfactantes aniónicos, no iónicos y anfotéricos y mezclas de los mismos. Entre las clases representativas no limitativas de surfactantes aniónicos se incluyen sulfatos de alquilo, éter-sulfatos de alquilo y alquilarilo, sulfonatos y ésteres de fosfato. Entre los surfactantes no iónicos se incluyen, aunque sin limitación, alcoholes etoxilados y amidas etoxiladas. Entre los ejemplos no limitativos representativos de los surfactantes anfotéricos se incluyen los surfactantes basados en imidazolina, siendo un ejemplo preferente el cocoanfodipropionato de disodio. Los niveles preferentes de surfactantes no iónicos activos son de entre 1% y 6% en peso respecto al peso de monómero total. Los niveles preferentes de surfactantes aniónicos activos son de entre 0,25% y 2,0% en peso respecto al peso de monómero total. Los niveles preferentes de surfactantes anfotéricos activos son de entre 1% y 4% en peso respecto al peso de monómero total.

Entre otros aditivos pueden incluirse inhibidores de corrosión tales como compuestos que contienen vanadio, tales como sulfato de vanadio, molibdatos o compuestos de cromo, preferentemente en ausencia de cromo hexavalente, en la composición sol-gel. En caso de utilizarse, los inhibidores de corrosión se añaden a la mezcla de precursores silanol y copolímero basado en compuesto acrílico.

La presente invención proporciona un nivel elevado de resistencia a la corrosión y resistencia al amarilleamiento al depositarlo sobre superficies metálicas desnudas. La expresión "metal desnudo" se refiere a una superficie de metal en ausencia de compuestos químicos de pretratamiento, tales como soluciones fosfatantes de metal, enjuagues que contienen cromo u otros tratamientos o productos de reacción de pasivación de los compuestos químicos de pretratamiento con otras sustancias o entre sí. Las superficies de metal desnudo típicas comprenden metales del sustrato en un estado de oxidación cero y en ocasiones estos metales en estado de oxidación cero se recubren por lo menos parcialmente con óxidos nativos de los metales del sustrato que han sido oxidados, con frecuencia por el oxígeno del aire.

Alternativamente, también pueden utilizarse composiciones sol-gel con preferencia a pretratamiento convencionales. En una realización, el sol-gel se aplica sobre un recubrimiento de óxido depositado electrolíticamente, por ejemplo dióxido de titanio u óxido de circonio, adherido químicamente a una superficie de metal subyacente, por ejemplo aluminio o aleaciones de aluminio.

La composición sol-gel de recubrimiento resulta adecuada para la aplicación en una diversidad de sustratos, incluyendo metal ferroso, por ejemplo aceros, incluyendo el acero laminado en frío, el acero laminado en caliente y el acero inoxidable; el aluminio y aleaciones del mismo; el cinc y aleaciones del mismo; el acero recubierto con cinc, aluminio, aleaciones de cinc o aleaciones de aluminio, por ejemplo acero electrolgalvanizado, GALVALUME®, GALVANNEAL® y el acero galvanizado por inmersión en caliente. La presente invención resulta preferente para la utilización sobre acero recubierto con cinc, aluminio, aleaciones de cinc o aleaciones de aluminio, por ejemplo acero galvanizado por inmersión en caliente y aceros electrolgalvanizados.

La superficie de metal puede limpiarse antes de la aplicación de una composición sol-gel de recubrimiento según la invención. En algunas aplicaciones, tal como una línea de galvanización en el tren de galvanizado, el recubrimiento sol-gel puede aplicarse en continuo después de la etapa de galvanización de manera que no resulte necesaria ninguna operación separada de limpieza. En otras aplicaciones, puede utilizarse una etapa de limpieza previa a la aplicación de una composición sol-gel de recubrimiento para eliminar contaminantes tales como suciedad o aceites. La limpieza de las superficies de metal es conocida de la técnica y puede incluir limpiadores suave o fuertemente alcalinos y/o ácidos. Entre los ejemplos de limpiadores se incluyen PARCO® CLEANER ZX-1 y PARCO® CLEANER 315, ambos disponibles comercialmente de Henkel Corporation. Tras cualquier etapa de limpieza, la superficie de metal limpia puede enjuagarse con agua antes del tratamiento según la presente invención. A continuación, se aplican las composiciones de la invención en las superficies de metal y se secan *in situ* para formar recubrimientos protectores adherentes delgados.

Entre los métodos para aplicar composiciones sol-gel de recubrimientos secas *in situ* de la presente invención se incluyen los métodos de recubrimiento de secado *in situ*, la aplicación mediante pulverización, el recubrimiento con rodillos, el recubrimiento mediante inmersión o baño y el recubrimiento con barra. El secado puede llevarse a cabo bajo cualquier número de condiciones, incluyendo una temperatura ambiente de entre 10°C y 30°C. La aplicación de calor generalmente resulta preferente para reducir el tiempo de secado. El calor puede ser proporcionado por lo menos parcialmente por un sustrato caliente o mediante el paso por zonas de calentamiento, tales como hornos. En una realización, la composición se aplica mediante recubrimiento con rodillos o el recubrimiento con barra.

Las composiciones sol-gel de recubrimiento de la presente invención preferentemente se aplican para proporcionar una cantidad seca *in situ* de entre 70 y 600 miligramos por cada pie cuadrado; más preferentemente a un nivel de entre 80 y 300 miligramos por cada pie cuadrado, y más preferentemente a un nivel de entre 80 y 200 miligramos por cada pie cuadrado. Los recubrimientos aplicados pueden secarse *in situ* aplicando una temperatura pico del metal de entre 43°C y 150°C, más preferentemente de entre 70°C y 130°C, y todavía más preferentemente de entre 90°C y 110°C. Uno de los problemas que supone la utilización de composiciones de recubrimiento es que con frecuencia los recubrimientos muestran amarilleamiento, especialmente después de los tratamientos térmicos. Las presentes composiciones de recubrimiento reducen esta tendencia al amarilleamiento.

Ejemplos

Se prepararon tres emulsiones de copolímero funcionalizado basado en compuesto acrílico, según la presente invención; además se creó a modo de control una emulsión no funcionalizada de copolímero basado en compuesto acrílico. Las fórmulas se proporcionan posteriormente, en la Tabla 1, en términos de gramos de componente añadidos.

Se añadieron las partes A y A1 a un matraz de 1 litro dotado de agitador y entrada de nitrógeno y se calentaron a 70°C. La pre-emulsión B se preparó de la manera siguiente. Los componentes de la parte B1 se mezclaron hasta generar una solución transparente. Se agruparon los componentes de la parte B2 y se mezclaron. Se añadió la parte B1 a la parte B2 mezclándolas para formar una pre-emulsión B uniforme. Se mezclaron los componentes de las partes C1, C2, D1 y D2 separadamente para formar soluciones uniformes. A 70°C, se añadió al matraz 5% de la pre-emulsión B, 25% de la parte C1 y 25% de la parte C2. Tras 20 minutos, se añadió el resto de la pre-emulsión B, el resto de la parte C1 y el resto de la parte C2 a una tasa uniforme durante 3 horas. Tras completar dichas adiciones, se hizo fluir agua desionizada por el matraz mediante la bomba de pre-emulsión. A continuación, se añadieron al

matraz las partes D1 y D2 a una tasa uniforme durante 30 minutos. Tras completar las adiciones, se mantuvo el matraz a 70°C durante una hora adicional y después se enfrió hasta la temperatura ambiente.

Tabla 1

5

Parte	Componente	Emulsión de copolímero 1 basado en compuesto acrílico funcionalizado con tiourea	Emulsión de copolímero 2 basado en compuesto acrílico funcionalizado con tiazol	Emulsión de copolímero 3 basado en compuesto acrílico funcionalizado con imidazol	Emulsión de copolímero 4 basado en compuesto acrílico no funcionalizado de control
A	Agua desionizada	243,0	243,0	297,5	277,5
	Laurilsulfato amónico (27% activo)	2,0	2,0	2,3	2,3
A1	Sulfato ferroso al 0,5%	2,0	2,0	2,4	2,4
B1	Agua desionizada	86,0	86,0	101,2	101,2
	Laurilsulfato amónico (27% activo)	2,0	2,0	2,3	2,3
	Alcohol secundario C ₁₂ -C ₁₄ etoxilado (80%)	13,4	13,4	15,9	15,9
B2	Metacrilato de n-butilo	51,6	51,6	91,2	114,2
	Estireno	56,7	56,7	60,8	45,6
	Metacrilato de metilo	72,2	72,2	79,0	83,5
	Acrilato de 2-etilhexilo	64,4	64,4	65,4	60,8
	N-alil-tiourea	12,9	---	---	---
	4-metil-5-viniltiazol	---	12,9	---	---
	1-vinil-imidazol	---	---	7,6	---
C1	Agua desionizada	10,6	10,6	10,4	20,4
	Hidroperóxido de t-butilo 70%	1,40	1,40	1,6	1,6
C2	Agua desionizada	11,1	11,1	10,9	20,9
	Sulfoxilato de formaldehído sódico	0,93	0,93	1,1	1,1
D1	Agua desionizada	9,6	9,6	11,6	11,6
	Hidroperóxido de t-butilo 70%	0,34	0,34	0,40	0,4
D2	Agua desionizada	9,8	9,8	11,7	11,7
	Sulfoxilato de formaldehído sódico	0,25	0,25	,30	,30
Enjuague	Agua desionizada	21,0	18,8	21,2	20,4
	Tg teórica	29,6	29,6	29,0	29,0
	pH	6,01	3,37	7,03	2,70
	% de sólidos no volátiles	37,50	40,40	39,81	39,75

A continuación, se añadió cada una de las emulsiones en la Tabla 1 a un recipiente separado que contenía una mezcla de precursores de silanol y ácido que había sido añadido y se había dejado que iniciase la hidrólisis, formando de esta manera un total de ocho composiciones sol-gel de recubrimiento. Seguidamente se añadió sulfato de vanadio a cuatro de las composiciones. Las fórmulas de las composiciones sol-gel de recubrimiento sin sulfato de vanadio se proporcionan posteriormente, en la Tabla 2, y las composiciones sol-gel de recubrimiento con sulfato de vanadio se proporcionan posteriormente, en la Tabla 3; todas las cantidades son en gramos de componente añadido.

10

5 Las composiciones de recubrimiento sin sulfato de vanadio se formaron de la manera siguiente: se agruparon los componentes de mezcla y se agitaron a 750 rpm durante 20 minutos. Se agruparon los componentes de la Mezcla 2 y se agitaron conjuntamente para mezclarlos. A continuación, la Mezcla 2 se añadió a la Mezcla 1, se incrementó la tasa de agitación a 900 rpm y se continuó la mezcla durante 6 horas. Tras las 6 horas, se añadió la Mezcla 3 a la combinación Mezcla 1/Mezcla 2 bajo agitación continua. Las composiciones de recubrimiento con sulfato de vanadio se prepararon de la misma manera con Mezcla 4 añadida después de la Mezcla 3.

Tabla 2

Componente	Composición sol-gel que contiene copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con tiourea	Composición sol-gel que contiene copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con tiazol	Composición sol-gel que contiene copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con imidazol	Composición Sol-Gel de CONTROL
Mezcla 1				
Silano nº 1	3,2	3,2	3,2	3,2
Ácido fosfórico (al 75%)	3,5	3,5	3,5	3,5
Agua desionizada	67,7	68,7	68,5	68,5
Mezcla 2				
Tetraetoxi-silano	1,6	1,6	1,6	1,6
Metil-trietoxisilano	5,6	5,6	5,6	5,6
Silano nº 2	4,7	4,7	4,7	4,7
Mezcla 3				
Emulsiones de la Tabla 1 de copolímero basado en compuesto acrílico	13,7	12,7	12,9	12,9
Silano nº 1 es una mezcla de silanos disponible comercialmente que el fabricante indica que contiene los silanos siguientes: 70% a 90% de aminoetilaminopropiltrimetoxisilano y 3% a 7% de metoxisilano. Silano nº 2 era un 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano.				

Tabla 3

Componente	Composición sol-gel que contiene copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con tiourea más VOSO ₄	Composición sol-gel que contiene copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con tiazol más VOSO ₄	Composición sol-gel que contiene copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con imidazol más VOSO ₄	Composición Sol-Gel de CONTROL más VOSO ₄
Mezcla 1				
Silano nº 1	3,2	3,2	3,2	3,2
Ácido fosfórico (al 75%)	3,5	3,5	3,5	3,5
Agua desionizada	50,0	50,0	50,0	50,0
Mezcla 2				
Tetraetoxi-silano	1,6	1,6	1,6	1,6
Metil-trietoxisilano	5,6	5,6	5,6	5,6
Silano nº 2	4,7	4,7	4,7	4,7
Mezcla 3				
Emulsiones de la Tabla 1 de copolímero basado en compuesto acrílico	13,7	12,7	12,9	12,9
Mezcla 4				
Agua desionizada	17,7	18,7	18,5	18,5
VOSO ₄	,95	,95	,95	,95

Tabla 4

Composición Sol-Gel	% en peso de copolímero	% en peso de precursores de silanol	% en peso de otros
Composición sol-gel que contiene copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con tiourea	22,3	66,2	11,5
Composición sol-gel que contiene copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con tiazol	22,3	66,2	11,5
Composición sol-gel que contiene copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con imidazol	22,3	66,2	11,5
Composición Sol-Gel de CONTROL	22,3	66,2	11,5
Composición sol-gel que contiene copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con tiourea más VOSO ₄	21,5	63,6	14,9
Composición sol-gel que contiene copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con tiazol más VOSO ₄	21,5	63,6	14,9
Composición sol-gel que contiene copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con imidazol más VOSO ₄	21,5	63,6	14,9
Recubrimiento Sol-Gel de CONTROL más VOSO ₄	21,5	63,6	14,9

5 Las composiciones sol-gel de recubrimiento de las Tablas 2 y 3 se utilizaron para recubrir paneles de ensayo de
 acero galvanizado mediante inmersión en caliente disponibles comercialmente (HDG) utilizando la aplicación con
 barra a una cantidad de recubrimiento seco de 80 miligramos por cada pie cuadrado. En primer lugar los paneles de
 muestra se lavaron a mano con el limpiadores de metales RIDOLINE® 1559 a un nivel de 5% a temperatura
 ambiente seguido de dos enjuagues con agua corriente. El limpiador se encuentra disponible de Henkel Corporation.
 10 Las composiciones de recubrimiento se secaron in situ utilizando una temperatura pico del metal de 93,3°C. A
 continuación, los paneles recubiertos se sometieron a una diversidad de ensayos.

En un primer protocolo de ensayo, se sometieron paneles por duplicado a un ensayo de pulverización salina neutra
 (NSS, por sus siglas en inglés) siguiendo la norma ASTM B117-03. Se sometieron a ensayo dos paneles de cada
 15 composición y se evaluaron visualmente para óxido superficial visible (expresado como porcentaje de la superficie
 recubierta) a intervalos de 24 h. Se realizaron evaluaciones hasta que el grado de óxido superficial de todos los
 paneles en el juego excediese de 10%. Los resultados de medias de los dos paneles de cada condición se
 presentan posteriormente, en la Tabla 5, en términos de % de óxido superficial en los puntos temporales
 20 seleccionados para los paneles. Los resultados muestran claramente la ventaja de los copolímeros basados en
 compuesto acrílico funcionalizados respecto al copolímero basado en compuesto acrílico de control en términos de
 prolongación del tiempo de protección frente a la corrosión en el ensayo. Los resultados muestran además que la
 adición de sulfato de vanadio causa un gran incremento en la protección frente a la corrosión de la composición de
 recubrimiento, incluso en los ensayos de copolímero basado en compuesto acrílico no funcionalizado. En las
 25 composiciones de recubrimiento preparados según la presente invención, la adición de sulfato de vanadio
 incrementa drásticamente la vida de los paneles en el ensayo NSS.

Tabla 5a Sin VOSO₄

Composición de recubrimiento	24 horas	48 horas	72 horas	96 horas
Composición sol-gel que contiene copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con tiourea	0,0	0,0	4	12,5
Composición sol-gel que contiene copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con tiazol	0,0	0,5	20,0	60,0
Composición sol-gel que contiene copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con imidazol	0,0	1,0	35,0	70
control	5	55	60	90

Tabla 5b Con VOSO₄

Composición de recubrimiento	24 horas	48 horas	72 horas	96 horas	168 horas
Composición sol-gel que contiene copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con tiourea más VOSO ₄	0,0	0,0	0,5	1,0	35,0
Composición sol-gel que contiene copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con tiazol más VOSO ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	12,5
Composición sol-gel que contiene copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con imidazol más VOSO ₄	0,0	0,0	0,0	0,5	21
Control más VOSO ₄	0,0	1,0	3,0	5,0	55,0

Tras la aplicación, los recubrimientos secos in situ producidos mediante las composiciones de recubrimiento de las Tablas 2 y 2 eran mayoritariamente incoloras y transparentes. Uno de los problemas que aparece con frecuencia en las composiciones de recubrimiento para sustratos metálicos es que la exposición de un sustrato recubierto a calor, fosfatos, soluciones alcalinas o solventes tales como metil-etil-cetona (MEK) o etanol puede conducir a un amarilleamiento del color del recubrimiento. Con frecuencia, los sustratos recubiertos son expuestos a dichas condiciones durante la manipulación; de esta manera, resulta deseable crear recubrimientos que o no muestren amarilleamiento o en los que se reduzca éste.

Para evaluar los valores de color de los recubrimientos, una escala de color típica utilizada en la industria es la escala de color de Hunter tridimensional L, a, b. Esta escala puede determinarse para una muestra utilizando un analizador de color, tal como el aparato Chroma Meter CR-300 de Minolta. El valor L es el eje de luminosidad, con un valor de 0 igual a negro y un valor de 100 igual a blanco. El valor 'a' es el eje rojo-verde, siendo rojo los valores positivos y verde los valores negativos y siendo neutro el valor de 0. El valor 'b' es el eje amarillo-azul, siendo amarillo los valores positivos y azul los valores negativos y siendo neutro el valor de 0. De esta manera, al evaluar los valores de color de una muestra antes y después de un protocolo de ensayo, en el caso de que ΔL sea positiva la muestra es más luminosa que antes del protocolo de ensayo. En el caso de que Δa sea positivo, la muestra es más roja, y si es negativa, la muestra es más verde. En el caso de que Δb sea positivo, la muestra es más amarilla, y si es negativa, la muestra es más azul.

La diferencia de color L, a, b también puede expresarse como un único valor, ΔE . Dicho valor define el tamaño de la diferencia de color total pero no proporciona información sobre cómo difieren los colores. Cuanto mayor es ΔE , mayor es la diferencia de color, descrita por la ecuación siguiente: $\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$.

Para cada uno de los ensayos de color a continuación, se utilizó un conjunto nuevo de paneles recubiertos con sol-gel.

Ensayo de color de segunda cocción: En un primer protocolo de ensayo del color, los paneles preparados tal como se ha indicado anteriormente se sometieron a un ciclo de segunda cocción de 1 hora a 240°C durante cuatro ciclos. Se midieron los valores de color L, a y b de los paneles antes y después del ensayo de ciclo de segunda cocción. Este ensayo está diseñado para simular condiciones que pueden producirse durante el procesamiento de los sustratos metálicos. Se midieron los valores del color utilizando un analizador de color Chroma Meter CR-300 de Minolta. El valor de color de los paneles antes y después del ensayo de ciclo de segunda cocción y la diferencia se presentan a continuación, en la Tabla 6.

Tabla 6 Ensayo de color de segunda cocción

Composición de recubrimiento	L inicial	a inicial	B inicial	L final	a final	b final	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Tiourea	77,20	-2,11	-0,88	76,33	-2,76	2,85	-0,87	-0,65	3,73	3,88
Tiourea más VOSO ₄	78,56	-1,94	-1,52	77,13	-2,98	4,71	-1,43	-1,04	6,23	6,48
Tiazol	77,04	-2,07	-0,37	76,63	-2,73	3,16	-0,41	-0,66	3,53	3,61
Tiazol más VOSO ₄	78,93	-1,83	-1,69	77,77	-2,95	3,58	-1,16	-1,12	5,27	5,51
Imidazol	76,67	-2,02	-0,50	76,15	-2,85	3,49	-0,52	-0,83	3,99	4,11
imidazol más VOSO ₄	77,52	-2,02	-0,75	76,12	-3,09	6,10	-1,40	-1,07	6,85	7,07
Control	77,64	-1,91	-1,04	77,28	-2,71	2,28	-0,36	-0,80	3,32	3,43
Control más VOSO ₄	78,82	-1,92	-1,03	76,92	-2,76	3,58	-1,90	-0,84	4,61	5,06

5 Emergen varias tendencias de los datos. En todos los recubrimientos puede observarse que el tratamiento provoca un desplazamiento del color hacia el amarillo; todos los valores de b son positivos después del tratamiento. No hay grandes diferencias de efecto en las diversas composiciones de recubrimiento. La presencia de sulfato de vanadio causa un mayor desplazamiento al amarillo en todas las composiciones de recubrimiento preparadas según la presente invención con un menor desplazamiento en la composición de recubrimiento de control. De esta manera, la presencia de vanadio, aunque incrementa positivamente la resistencia a la corrosión, lo hace a costa de un incremento del cambio de color asociado a los ciclos de nueva cocción. También se produce un desplazamiento al verde asociado al tratamiento y la presencia de sulfato de vanadio también incrementa este desplazamiento. Finalmente, se produce un efecto de oscurecimiento tras el tratamiento y el sulfato de vanadio provoca que este efecto sea mayor.

15 Ensayo de color alcalino: en un segundo ensayo de color, los paneles de ensayo se sometieron al limpiador alcalino Ridoline® 336 a una concentración de 3% durante 3 minutos a 50°C. El limpiador es un limpiador borato alcalino disponible de Henkel Corporation. Se determinaron los valores de color antes del ensayo y después los paneles fueron expuestos al limpiador, se enjuagaron y se secaron. A continuación, se determinaron nuevamente los valores de color. Se presentan los resultados a continuación en la Tabla 7.

20

Tabla 7 Ensayo de color alcalino

Composición de recubrimiento	L inicial	a inicial	B inicial	L final	a final	b final	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Tiourea	77,20	-2,11	-0,88	77,50	-1,29	-1,54	0,30	0,82	-0,66	1,09
Tiourea más VOSO ₄	78,56	-1,94	-1,52	79,10	-2,28	-1,92	0,54	-0,34	-0,40	0,75
Tiazol	77,04	-2,07	-0,37	75,04	-0,74	-0,45	-2,00	1,33	-0,08	2,40
Tiazol más VOSO ₄	78,93	-1,83	-1,69	79,44	-1,29	-0,22	0,51	0,54	1,47	1,65
Imidazol	76,67	-2,02	-0,50	77,65	-1,61	-1,98	0,98	0,41	-1,48	1,82
Imidazol más VOSO ₄	77,52	-2,02	-0,75	77,96	-1,35	-0,07	0,44	0,67	0,68	1,05
Control	77,64	-1,91	-1,04	74,50	-2,04	-1,10	-3,14	-0,13	-0,06	3,14
Control más VOSO ₄	78,82	-1,92	-1,03	78,11	-1,11	-0,67	-0,71	0,81	0,36	1,14

25 Bajo estas condiciones, el tratamiento provoca un desplazamiento hacia el azul en ausencia de sulfato de vanadio con algunas diferencias entre las composiciones de recubrimiento. La composición sol-gel de recubrimiento de control y el copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con tiazol que comprende composiciones sol-gel de recubrimiento son las menos afectadas. En presencia de sulfato de vanadio se produjo un desplazamiento general hacia el amarillo, excepto para la composición de recubrimiento con tiourea, que todavía presentaba un desplazamiento hacia el azul, aunque inferior que en ausencia de sulfato de vanadio. El tratamiento también provocaba generalmente un aclaramiento del color global, excepto en la composición de control en ausencia de sulfato de vanadio. También se observó cierta tendencia hacia un desplazamiento al rojo en las muestras tratadas.

35 Ensayo de color de fosfatización con cinc: En un siguiente ensayo de color, los paneles se expusieron a una solución de recubrimiento de conversión por fosfatización con cinc a 40°C durante 3,5 minutos y después se enjuagaron y se secaron. Se midieron los valores de color antes y después del tratamiento y se indican los valores en la Tabla 8, a

continuación.

Tabla 8: ensayo de color de fosfatación con cinc

Composición de recubrimiento	L inicial	a inicial	B inicial	L final	a final	b final	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Tiourea	77,43	-1,77	-2,40	75,86	-2,24	-1,36	-5,00	-0,06	2,56	5,62
Tiourea más VOSO ₄	78,55	-1,42	-2,30	76,82	-1,12	0,12	-1,73	0,30	2,42	2,99
Tiazol	77,89	-2,93	-1,60	74,21	-3,24	0,89	-3,68	-0,31	2,49	4,45
Tiazol más VOSO ₄	78,72	-1,41	-1,92	78,46	-1,20	-2,75	-0,26	0,21	-0,83	0,89
Imidazol	77,50	-2,58	-1,90	74,30	-2,96	0,29	-3,20	-0,38	2,19	3,90
Imidazol más VOSO ₄	77,06	-2,09	-1,51	75,11	-1,74	-0,04	-1,95	0,35	1,47	2,47
Control	78,36	-2,85	-1,23	73,79	-3,06	1,96	-4,57	-0,21	3,19	5,58
Control más VOSO ₄	78,03	-2,74	-1,95	74,25	-3,68	0,40	-3,78	-0,94	2,35	4,55

5 Los resultados de dicho tratamiento eran más dispares y no seguían las tendencias anteriores. En ausencia de sulfato de vanadio se produjo un desplazamiento hacia el amarillo en todas las composiciones de recubrimiento excepto el copolímero basado en compuesto acrílico funcionalizado con tiourea que comprende composición sol-gel de recubrimiento. El efecto era más grande en la composición de recubrimiento de control. En dicho ensayo, el sulfato de vanadio de hecho redujo el desplazamiento al color amarillo en comparación con los recubrimientos sin vanadio. Nuevamente, las composiciones de recubrimiento según la presente invención provocan un menor desplazamiento al amarillo que los recubrimientos sol-gel de control.

10 Ensayos de color MEK: En un siguiente ensayo de color, se sometió a ensayo el efecto del solvente metil-etil-cetona (MEK) sobre el color. Se midió inicialmente el color de los paneles y después se sometieron a 20 frotos hacia adelante y hacia atrás con un trapo saturado con MEK a una carga de presión sobre el trapo de 1 kilogramo. Se enjuagaron las muestras, se secaron y se midieron los cambios de color. Se presentan los resultados a continuación, en la Tabla 9.

20 Tabla 9: ensayo de color de MEK

Composición de recubrimiento	L inicial	a inicial	B inicial	L final	a final	b final	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Tiourea	77,20	-2,11	-0,88	78,32	-2,28	-1,90	1,12	-0,17	-1,02	1,52
Tiourea más VOSO ₄	78,56	-1,94	-1,52	77,99	-2,01	-1,88	-0,57	-0,07	-0,36	0,68
Tiazol	77,04	-2,07	-0,37	77,82	-1,97	-1,88	0,78	0,10	-1,51	1,70
Tiazol más VOSO ₄	78,93	-1,83	-1,69	78,78	-2,13	-2,19	-0,15	-0,30	-0,50	0,60
Imidazol	76,67	-2,02	-0,50	77,86	-1,91	-1,23	1,19	0,11	-0,73	1,40
Imidazol más VOSO ₄	77,52	-2,02	-0,75	76,27	-1,72	-1,51	-1,25	0,30	-0,76	1,49
Control	77,64	-1,91	-1,04	77,51	-2,14	-1,89	-0,13	-0,23	-0,85	0,89
Control más VOSO ₄	78,82	-1,92	-1,03	77,54	-2,06	-1,90	-1,28	-0,14	-0,87	1,55

25 En ausencia de sulfato de vanadio se produjo un desplazamiento hacia el azul y la presencia del sulfato de vanadio redujo este desplazamiento hacia el azul. Los cambios globales del color fueron pequeños.

30 Ensayos de color con etanol: En un siguiente ensayo de color, se sometió a ensayo el efecto de una solución de etanol al 80% en agua desionizada sobre el color. Se midió inicialmente el color de los paneles y después se sometieron a 20 frotos hacia adelante y hacia atrás con un trapo saturado con solución de etanol al 80% a una carga de presión sobre el trapo de 1 kilogramo. Se enjuagaron las muestras, se secaron y se midieron los cambios de color. Se presentan los resultados a continuación, en la Tabla 10.

Tabla 10: ensayo de color con etanol

Composición de recubrimiento	L inicial	a inicial	B inicial	L final	a final	b final	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Tiourea	77,20	-2,11	-0,88	78,16	-2,04	-1,41	0,96	0,07	-0,53	1,10
Tiourea más VOSO ₄	78,56	-1,94	-1,52	79,70	-1,99	-1,85	1,14	-0,05	-0,33	1,19
Tiazol	77,04	-2,07	-0,37	78,67	-2,09	-1,02	1,63	-0,02	-0,65	1,75
Tiazol más VOSO ₄	78,93	-1,83	-1,69	79,65	-2,12	-1,80	0,72	-0,29	-0,11	0,78
Imidazol	76,67	-2,02	-0,50	78,40	-2,04	-1,25	1,73	-0,02	-0,75	1,89
Imidazol más VOSO ₄	77,52	-2,02	-0,75	78,41	-1,96	-1,07	0,89	0,06	-0,32	0,95
Control	77,64	-1,91	-1,04	78,28	-2,08	-1,31	0,64	-0,17	-0,27	0,72
Control más VOSO ₄	78,82	-1,92	-1,03	79,17	-2,00	-1,41	0,35	-0,08	-0,38	0,52

5 En ausencia de sulfato de vanadio se produjo un desplazamiento hacia el azul y la presencia de sulfato de vanadio redujo este desplazamiento hacia el azul. Los cambios globales del color fueron pequeños.

10 Globalmente, los ensayos de rendimiento del color mostraron una resistencia suficiente frente al amarilleamiento de los recubrimientos en comparación con el control a pesar de la adición del copolímero basado en compuesto acrílico que comprendía grupos funcionales que contenían nitrógeno para mejorar la resistencia a la corrosión.

15 La presente invención proporciona una nueva serie de composiciones sol-gel que contienen un copolímero basado en un compuesto acrílico que comprende grupos funcionales que contienen nitrógeno que encuentran utilidad como recubrimientos de protección anticorrosión. El sol-gel comprende una mezcla de precursores de silanol además de un copolímero que se basa en un compuesto acrílico e incluye un grupo funcional orgánico que contiene nitrógeno, preferentemente seleccionado de entre tioureas, tiazoles e imidazoles. Los grupos funcionales preferentes son N-alil-tiourea, 4-metil-5-viniltiazol y 1-vinilimidazol. El sol-gel puede incluir además sulfato de vanadio u otros inhibidores de corrosión para incrementar la protección frente a la corrosión además de surfactantes.

20 La invención anteriormente proporcionada ha sido descrita de acuerdo con los estándares legales relevantes; de esta manera, la descripción es de naturaleza ejemplar y no limitativa. Podrán ponerse de manifiesto al experto en la materia variaciones y modificaciones de la realización dada a conocer, las cuales se encontrarán comprendidas dentro del alcance de la invención. De acuerdo con lo anteriormente expuesto, el alcance de protección legal proporcionado por la presente invención sólo puede determinarse mediante el estudio de las reivindicaciones a continuación.

REIVINDICACIONES

1. Composición sol-gel de recubrimiento, que comprende:
 - 5 a) uno o más ácidos promotores de la hidrólisis de silanos,
 - b) por lo menos un precursor de silanol y
 - c) 10% a 35% en peso de un copolímero basado en compuesto acrílico que comprende grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno, respecto al peso total de la composición sol-gel excluyendo el peso del agua y los solventes.
- 10 2. Composición sol-gel de recubrimiento según la reivindicación 1, que comprende además una fuente de vanadio.
- 15 3. Composición sol-gel de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que los grupos funcionales orgánicos que contiene nitrógeno se encuentran presentes en una cantidad de aproximadamente 0,5% a 15% en peso respecto al peso total del copolímero basado en compuesto acrílico en peso de materia sólida seca.
- 20 4. Composición sol-gel de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que los grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno son grupos funcionales orgánicos que comprenden un átomo de nitrógeno y por lo menos un heteroátomo adicional seleccionado de entre un segundo átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno y un átomo de azufre.
- 25 5. Composición sol-gel de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que por lo menos un precursor de silanol comprende por lo menos uno de entre tetraetilortosilicato, metiletriatoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriatoxisilano y aminoetilaminopropiltrimetoxisilano.
- 30 6. Composición sol-gel de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que:
 - a) el ácido o ácidos promotores de la hidrólisis de silanos se encuentran presentes en una cantidad suficiente para hidrolizar el componente b),
 - b) el precursor o precursores de silanol se encuentran presentes en una cantidad de entre 55% y 85% en peso respecto al peso total de la composición sol-gel excluyendo solventes y agua, y
 - 35 c) el copolímero basado en compuesto acrílico que comprende grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno se encuentra presente en una cantidad de entre 10% y 25% en peso respecto al peso total de la composición sol-gel excluyendo los solventes y el agua.
- 40 7. Composición sol-gel de recubrimiento según la reivindicación 6, en la que los grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno se encuentran presentes en el copolímero basado en compuesto acrílico en una cantidad de entre 1% y 10% en peso respecto al peso total de grupo funcional orgánico que contiene nitrógeno respecto al peso total del copolímero basado en compuesto acrílico, en peso de materia sólida seca.
- 45 8. Composición sol-gel de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que los grupos funcionales orgánicos que contienen nitrógeno comprenden uno o más de entre una tiourea, un tiazol y un imidazol.
9. Método de recubrimiento de una superficie de metal, que comprende:
 - 50 a. opcionalmente, limpiar un sustrato de metal que presenta por lo menos una superficie metálica, comprendiendo opcionalmente por lo menos una parte de dicha superficie un óxido de metal adherido químicamente a la misma,
 - b. la puesta en contacto de por lo menos una superficie de metal con una composición sol-gel de recubrimiento según la reivindicación 1,
 - 55 c. secar dicha composición sol-gel de recubrimiento in situ sobre la superficie o superficies de metal, de manera que la composición sol-gel de recubrimiento reacciona con dicha superficie de metal, formando de esta manera un recubrimiento compuesto orgánico-inorgánico adherido químicamente sobre la superficie de metal, que comprende cadenas de polímero basado en el silicio y cadenas de polímero basadas en compuesto acrílico.
- 60 10. Método de recubrimiento de una superficie de metal según la reivindicación 9, en el que la composición sol-gel de recubrimiento se aplica en un procedimiento continuo y tras la etapa de puesta en contacto sigue inmediatamente un tratamiento de galvanización y la superficie de metal puesta en contacto comprende metal galvanizado.

11. Método de recubrimiento de una superficie de metal según la reivindicación 9, en el que el óxido de metal se encuentra presente sobre el sustrato de metal, comprendiendo dicho sustrato de metal, aluminio o una aleación de aluminio y comprendiendo dicho óxido de metal, dióxido de titanio y/o dióxido de circonio.
- 5 12. Sustrato de metal recubierto, que comprende:
- 10 a. por lo menos una superficie de metal,
b. depositado y químicamente adherido en dicha superficie o superficies de metal, un recubrimiento compuesto orgánico-inorgánico que comprende productos de reacción de la composición según la reivindicación 1 con la superficie de metal y productos de condensación del sol-gel.
13. Sustrato de metal recubierto según la reivindicación 12, en el que el recubrimiento compuesto orgánico-inorgánico sobre el sustrato de metal recubierto comprende además vanadio.
- 15 14. Sustrato de metal recubierto según la reivindicación 12, en el que dicho sustrato de metal comprende aluminio o una aleación de aluminio y dicho recubrimiento compuesto orgánico-inorgánico sobre el sustrato de metal recubierto comprende además un óxido de metal adherido químicamente a la superficie de metal, comprendiendo el óxido de metal, dióxido de titanio y/o dióxido de circonio.
- 20 15. Artículo fabricado que comprende el sustrato de metal recubierto según la reivindicación 13, seleccionando dicho artículo fabricado de entre un componente de un vehículo, un elemento arquitectónico, un electrodoméstico y un dispositivo electrónico.