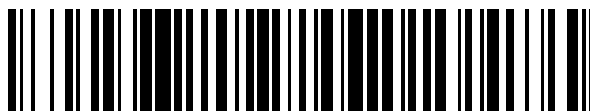


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 199**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.12.2003 PCT/US2003/041841**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.07.2004 WO04063414**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.12.2003 E 03815268 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 1592824**

54 Título: **Composición de revestimiento**

30 Prioridad:

10.01.2003 US 339405

22.07.2003 US 623733

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.07.2017

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)

HENKELSTRASSE 67

40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:

FRISTAD, WILLIAM, E.;

LIANG, JENG-LI y

MONTROSE, DAVID, C.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 627 199 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento, en particular a composiciones de revestimiento que se pueden aplicar a sustratos metálicos para mejorar la resistencia a la corrosión. La invención también se refiere a revestimientos que resultan de las composiciones de revestimiento.

10

Antecedentes de la invención

A menudo se aplica un revestimiento a sustratos metálicos, especialmente sustratos metálicos que contienen hierro tales como el acero, antes de la aplicación de un revestimiento protector o decorativo. El revestimiento minimiza la cantidad de corrosión al sustrato metálico, si y cuando el sustrato metálico quede expuesto a la humedad y al oxígeno. Muchas de las presentes composiciones de revestimiento se basan en fosfatos metálicos, y se basan en un enjuague que contiene cromo. Los fosfatos metálicos y soluciones de enjuague de cromo producen corrientes de residuos que son perjudiciales para el medio ambiente. Como resultado, hay un coste cada vez mayor asociado a su eliminación.

15

20

Las composiciones de revestimiento se pueden aplicar sin soluciones de enjuague de cromo. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos 3.966.502 desvela el post-tratamiento de metales fosfatados con soluciones de enjuague que contienen zirconio. Sin embargo, este proceso de aplicación solo es adecuado para su uso sobre un número limitado de sustratos metálicos, y no se alivia la generación de corrientes de residuos de fosfato metálico.

25

La patente de Estados Unidos n.º 5.534.082 de Dollman et al. y las patentes de Estados Unidos n.º 5.281.282 y 5.356.490 de Dolan et al. describen composiciones de revestimiento sin cromo que contienen un fluoroácido tal como ácido fluorotitanico, sílice, y un polímero soluble en agua tal como un polímero de ácido acrílico y/o un polímero con funcionalidad hidroxilo. Al calentar la sílice y el fluoroácido, la sílice se disuelve, o se disuelve al menos parcialmente, hasta que la solución es clara. Como resultado, las partículas de sílice utilizadas en estas composiciones de revestimiento no son partículas estables en medio ácido. El pH de estas composiciones es muy ácido, y varía de 0 a 4, preferentemente de 0 a 1. Las composiciones de revestimiento mejoran la resistencia a la corrosión del acero y sustratos de acero galvanizado.

30

35

La patente de Estados Unidos n.º 5.938.861 de Inoue et al. describe la formación de un revestimiento sobre sustratos metálicos, excepto aluminio. La composición de revestimiento incluye un compuesto oxidante tal como ácido nítrico o peróxido de hidrógeno, partículas de silicato o de dióxido de silicio, y un catión metálico, anión oximetálico, o anión de fluorometalato de Ti, Zr, Ce, Sr, V, W, y Mo.

40

La patente EP 1130131A2 de Toshiaki et al. describe una composición de revestimiento sin cromo que contiene un agente metálico de tratamiento de superficie, sílice dispersable en agua, y uno o más de un compuesto de zirconio o titanio, un compuesto de tiocarbonilo, y una resina acrílica soluble en agua. El agente de tratamiento de superficie metálica se selecciona de una lista proporcionada de agentes de acoplamiento de silano que normalmente se utilizan en la industria de revestimientos para mejorar la adhesión entre el pre-revestimiento y el revestimiento decorativo.

45

La patente de Estados Unidos n.º 5.859.106 de Jones et al. describe una composición de revestimiento sin cromo que contiene un sistema de polímero reticulado, que incluye un copolímero con funcionalidad acrílica y de hidroxilo o el producto de reacción de un polímero acrílico y un polímero con funcionalidad hidroxilo. A estas composiciones se puede añadir un fluoroácido tal como ácido fluorozircónico o ácido fluorotitanico. La patente de Estados Unidos n.º 5.905.105 de Jones et al. describe una composición de revestimiento sin cromo que incluye la composición de revestimiento descrita en la patente de Estados Unidos 5.859.106 con la adición de sílice dispersa y un carbonato de amonio que contiene un metal del grupo IVB.

50

55

La patente de GB 2 201 157 A describe una dispersión acuosa que comprende un compuesto de metal trivalente ácido, en el que el metal trivalente es aluminio, cromo o hierro, y sílice de tamaño de partícula fino con una relación de silicio a átomos de metal trivalente de 0,2-30:1, por ejemplo de 1,5-30:1, o un producto de reacción de dicho compuesto y sílice. Preferentemente, la dispersión también contiene iones de níquel y/o fluoruro.

60

Hay interés por desarrollar composiciones y métodos de aplicación de dichas composiciones sin producir soluciones de fosfato metálico y residuos de cromo. Se prefiere también que estas composiciones de revestimiento sean eficaces en la reducción de la corrosión en una variedad de sustratos metálicos debido a que muchos objetos de interés comercial contienen más de un tipo de sustrato metálico. Por ejemplo, la industria del automóvil a menudo se basa en componentes metálicos que contienen más de un tipo de sustrato metálico. El uso de una composición de revestimiento efectiva para más de un sustrato metálico proporcionaría un proceso de fabricación más eficiente.

65

Sumario de la invención

La invención está dirigida a una composición de revestimiento como se define en la reivindicación 1 y a un proceso de fabricación de la composición de revestimiento. La composición de revestimiento comprende una mezcla acuosa que comprende partículas de estables en medio ácido, y uno o más fluoroácidos. La invención también está dirigida a un proceso de fabricación de las composiciones de revestimiento.

La invención también está dirigida a un revestimiento sobre un metal tal como se define en la reivindicación 8. El revestimiento comprende partículas estables en medio ácido unidas al sustrato metálico a través de una matriz de óxido metálico. Las partículas son estables en medio ácido en la composición de revestimiento ácida acuosa. La matriz de óxido metálico comprende uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en titanio, zirconio, silicio, hafnio, boro, aluminio, germanio, y estaño. La cobertura de revestimiento del sustrato metálico tiene de 5 mg/pie cuadrado a 50 mg/pie cuadrado (53,82-538,2 mg/m²) (1 pie cuadrado = 929,0304 cm²).

Breve descripción de los dibujos

La invención se entenderá mejor por referencia a la descripción detallada de la invención cuando se toma junto con el dibujo adjunto, en el que

La Figura 1 es un gráfico de los pesos y composiciones del revestimiento en los paneles de CRS frente al tiempo de pulverización para revestimientos proporcionados por una composición de revestimiento de la invención;
 La Figura 2 es un gráfico de pesos de revestimiento en los paneles de CRS frente al tiempo de pulverización para revestimientos proporcionados por otras composiciones de revestimiento de la invención; y
 La Figura 3 es otro gráfico de pesos de revestimiento en los paneles de CRS frente al tiempo de pulverización para revestimientos proporcionados por otras composiciones de revestimiento más de la invención.

Descripción detallada de la invención

La composición de revestimiento comprende una mezcla acuosa que comprende partículas estables en medio ácido y uno o más fluoroácidos. La mezcla acuosa también puede contener un producto de las partículas estables en medio ácido y el uno o más fluoroácidos. Las partículas son estables en medio ácido si el cambio en la viscosidad como se mide en una muestra de ensayo, como se describe en el presente documento bajo el subtítulo, "Procedimiento de ensayo para partículas estables en medio ácido", es de diez segundos o menos, preferentemente de cinco segundos o menos. En la mayoría de los casos, las muestras de ensayo que corresponden a las partículas estables en medio ácido de la invención tendrán un cambio en la viscosidad de tres segundos o menos. En las realizaciones más preferidas, las partículas estables en medio ácido tendrán un cambio en la viscosidad de un segundo o menos. Normalmente, cuanto menor es el cambio en la viscosidad, más estables son las partículas en medio ácido, es decir, en una solución acuosa con un pH de 3 a 7.

El término "cambio de la viscosidad" que se utiliza en el presente documento refleja la medición de la viscosidad realizada de acuerdo con el procedimiento de ensayo descrito. Con respecto a algunas de las composiciones de la invención, sus muestras de ensayo correspondiente en realidad pueden disminuir en viscosidad por encima de 96 horas de manera que el cambio medido en la viscosidad es menor que cero.

Como alternativa, una persona experta puede determinar si las partículas son estables en medio ácido mediante la preparación de una muestra de ensayo acidificada que contiene las partículas como se describe, y simplemente observando si existe alguna indicación visible de espesamiento, precipitación o gelificación durante aproximadamente 96 horas a temperatura ambiente.

Normalmente, las partículas estables en medio ácido de la invención mantienen una carga negativa a un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 7. En algunos casos, las partículas estables en medio ácido mantendrán una carga negativa a un pH de aproximadamente 3 a aproximadamente 6. En aún otros casos, las partículas estables en medio ácido mantendrán una carga negativa a un pH de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 5.

Una forma de determinar si las partículas estables en medio ácido mantienen una carga negativa es midiendo el potencial Zeta de las partículas. Esta medición puede llevarse a cabo utilizando los instrumentos disponibles en el mercado, tales como un Zetasizer 3000HSA de Malvern Instruments Ltd. Un voltaje medido negativo indica que las partículas están cargadas negativamente. Los ejemplos de potenciales zeta para partículas estables en medio ácido basadas en sílice utilizadas en las composiciones de revestimiento son de -5 a -35 mV. Los ejemplos de potenciales zeta para las partículas orgánicas poliméricas estables en medio ácido utilizadas en las composiciones de revestimiento son de -55 a -85 mV.

La composición de revestimiento de la invención también contiene agua. El agua se utiliza para diluir la composición de revestimiento de la invención, y proporciona estabilidad a plazo relativamente largo a la composición. Por ejemplo, una composición que contiene menos de aproximadamente el 40 % en peso de agua es más probable que polimerice o "gelifique" en comparación con una composición de revestimiento con aproximadamente el 60 % o más

en peso de agua bajo condiciones de almacenamiento idénticas. Aunque las composiciones de revestimiento de la invención normalmente aplicadas al sustrato contendrán aproximadamente el 92 % de agua o superior, debe entenderse que una composición de revestimiento de la invención también incluye una composición de formulación concentrada con el 60 % al 92 % en peso de agua. El usuario final simplemente diluye la formulación concentrada con agua adicional para obtener una concentración de composición de revestimiento óptima para una aplicación de revestimiento particular.

La composición de revestimiento de la invención se puede proporcionar como una composición de revestimiento lista para su uso, como una composición de revestimiento concentrada que se diluye con agua antes de su uso, como una composición de relleno, o como un sistema de revestimiento de dos componentes. En un sistema de revestimiento de dos componentes el fluoroácido se almacena por separado respecto a las partículas. El fluoroácido y las partículas a continuación se mezclan antes de su uso por el usuario final.

Naturalmente, la concentración de cada uno de los respectivos componentes de las composiciones de revestimiento dependerá de si la composición de revestimiento a utilizar es una composición de revestimiento de relleno, una composición de revestimiento concentrada, o una composición de revestimiento lista para su uso. Una composición de revestimiento de relleno se puede proporcionar a y usar por un usuario final para restaurar una concentración óptima de componentes de una composición de revestimiento a un baño de revestimiento a medida que los componentes se consumen durante el revestimiento de sustratos. Como resultado, una composición de revestimiento de relleno necesariamente tendrá una mayor concentración de partículas estables en medio ácido o fluoroácidos que la composición de revestimiento utilizada para revestir el sustrato.

La concentración de partículas estables en medio ácido en las composiciones depende del tipo de partículas utilizadas y del tamaño relativo, por ejemplo, del diámetro medio de las partículas. Las composiciones de revestimiento contendrán del 0,005 % al 8 % en peso, del 0,006 % al 2 % en peso, del 0,007 % al 0,5 % en peso, o del 0,01 % al 0,2 % en peso, en base al peso seco de partículas estables en medio ácido.

Las partículas de sílice estables en medio ácido de la invención son de sílice modificada con aluminio con una relación en peso de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80:1 a 240:1, preferentemente de 120:1 a 220:1. La concentración de partículas de sílice modificadas con aluminio en las composiciones de la invención es del 0,005 % al 5 % en peso, preferentemente del 0,006 % al 1 % en peso, más preferentemente del 0,007 % al 0,5 % en peso, o del 0,01 % al 0,2 % en peso, en base al peso seco de partículas estables en medio ácido.

En una realización, las partículas estables en medio ácido usadas en una composición de revestimiento son partículas de sílice proporcionadas como suspensión coloidal de Grace Davison bajo la marca registrada Ludox[®] TMA, Ludox[®] AM, Ludox[®] SK, y Ludox[®] SK-G. Estos tipos específicos de partículas de sílice se tratan con un compuesto de aluminio, que se cree que es aluminato de sodio. Por ejemplo, Ludox[®] AM tiene una relación en peso de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de aproximadamente 140:1 a 180:1. También se puede utilizar sílice modificada con aluminio, tal como ADELITE[®] AT-20A obtenida de Asahi Denka.

Las partículas estables en medio ácido pueden ser de forma relativamente esférica con un diámetro medio de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 80 nm, o de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 40 nm, medido por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las partículas también pueden tener forma de varilla con una longitud media de aproximadamente 40 nm a aproximadamente 300 nm, y un diámetro medio de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 20 nm. Las partículas se pueden proporcionar como dispersión coloidal, por ejemplo, como mono-dispersión en la que las partículas tienen una distribución de tamaño de partícula relativamente estrecha. Como alternativa, la dispersión coloidal se puede poli-dispersar, en la que las partículas tienen una distribución relativamente amplia del tamaño de partícula.

Las partículas de sílice normalmente están en forma de esferas discretas suspendidas en un medio acuoso. El medio también puede contener un polímero para mejorar la estabilidad de la suspensión coloidal. El polímero puede ser uno de los polímeros enumerados que se proporcionan a continuación. Por ejemplo, ciertas formulaciones disponibles en el mercado incluyen un polímero para mantener la estabilidad de la dispersión durante el almacenamiento. Por ejemplo, Ludox[®] SK y Ludox[®] SK-G son dos formas comerciales de sílice coloidal que contienen un polímero de alcohol polivinílico.

Debe entenderse que las composiciones de revestimiento no requieren la presencia de un polímero para mantener la estabilidad en medio ácido de las composiciones a un pH de 2 a 7. Sin embargo, en algunas aplicaciones, se puede añadir un polímero a las composiciones de revestimiento para proporcionar aún mayor estabilidad en medio ácido.

Como se indica por las composiciones de revestimiento comparativas, el uso de partículas de sílice Ludox[®] AS, Ludox[®] SA, y Ludox[®] TM no proporcionan composiciones de revestimiento estables en medio ácido, y por lo tanto no son partículas estables en medio ácido. Esto no quiere decir que estas partículas no estables en medio ácido no puedan estar presentes en las composiciones de revestimiento de la invención en cantidades relativamente pequeñas. Debe entenderse que la cantidad o concentración de partículas no estables en medio ácido que pueden

estar presentes en las composiciones de revestimiento dependerá del tipo de partículas no estables en medio ácido, el pH de la composición, el tipo de fluoroácido utilizado, y el tipo y la concentración de partículas estables en medio ácido en la composición. Naturalmente, un experto también reconocerá que se pueden combinar uno o más tipos diferentes de partículas de sílice estables en medio ácido en una composición de revestimiento de la invención.

En otra realización no de acuerdo con la invención, las partículas estables en medio ácido pueden ser partículas de sílice no modificadas con aluminio. Estas partículas de sílice se modifican por algún proceso, a veces un proceso patentado, que no es considerado por los expertos en la materia un proceso de modificación con aluminio. Las partículas de sílice no modificadas con aluminio se cargan negativamente y tienen una mayoría de los sitios ácidos del silicio neutralizados, por ejemplo, por sodio o amoníaco. Ejemplos de partículas de sílice no modificadas con aluminio que pueden utilizarse en las composiciones de revestimiento incluyen partículas coloidales de Nissan Chemical vendidas bajo la marca comercial Snowtex[®] O y Snowtex[®] N. La concentración de las partículas de sílice no modificadas con aluminio en las composiciones de la invención es del 0,005 % al 5 % en peso, del 0,006 % al 1 % en peso, del 0,007 % al 0,5 % en peso, o del 0,01 % al 0,2 % en peso, en base al peso seco de partículas estables en medio ácido.

En otra realización no de acuerdo con la invención, en las composiciones de revestimiento se puede utilizar una selección de partículas orgánicas poliméricas estables en medio ácido. Por ejemplo, las partículas poliméricas seleccionadas del grupo que consiste en dispersiones de polímeros estabilizados aniónicamente, tales como partículas epoxi-reticuladas, partículas híbridas epoxi-acrílico, partículas de polímero acrílico, partículas de cloruro de polivinilideno, y partículas de vinilo acrílico/cloruro de vinilideno/acrílicas proporcionan composiciones de revestimiento estables en medio ácido. Tres partículas poliméricas disponibles en el mercado que se pueden usar incluyen ACC 800 y ACC 901 de Henkel Corp., y Haloflex[®] 202 de Avecia, Inc. ACC 901 incluye partículas epoxi-reticulada. ACC 800 incluye partículas de cloruro de polivinilideno. Haloflex[®] 202 incluye partículas de vinilo acrílico/cloruro de vinilideno/acrílicas. La concentración de partículas orgánicas poliméricas en las composiciones de la invención es del 0,01 % al 8 % en peso, del 0,01 % al 5 % en peso, y del 0,1 % al 3 % en peso, en base al peso seco.

El fluoroácido es un fluoruro de ácido u oxifluoruro de ácido con un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, Si, Sn, Al, Ge y B. El fluoroácido debe ser soluble en agua o dispersable en agua y preferentemente comprende al menos 1 átomo de flúor y al menos un átomo de un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, Si, Sn, al, Ge o B. los fluoroácidos a veces se denominan por los profesionales de este campo como "fluorometalatos".

Los fluoroácidos se pueden definir por la siguiente fórmula empírica general. (I):



en la que: cada uno de q y r representa un número entero de 1 a 10; cada uno de p y s representa un número entero de 0 a 10; T representa un elemento seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr, Hf, Si, Sn, Al, Ge, y B. Fluoroácidos preferidos de fórmula empírica (I) incluyen: T se selecciona entre Ti, Zr, o Si; p es 1 o 2; q es 1; r es 2, 3, 4, 5, o 6; y s es 0, 1, o 2.

Uno o más de los átomos de H pueden estar sustituidos por cationes adecuados tales como cationes de amonio, de metal, de metal alcalinotérreo o de metales alcalinos (por ejemplo, el fluoroácido puede estar en forma de sal, siempre que dicha sal sea soluble en agua o dispersable en agua). Ejemplos de sales de fluoroácido adecuadas incluyen $(NH_4)_2SiF_6$, $MgSiF_6$, Na_2SiF_6 y Li_2SiF_6 .

Los fluoroácidos preferidos usados en las composiciones de revestimiento de la invención se seleccionan del grupo que consiste en ácido fluorotitánico (H_2TiF_6), ácido fluorozircónico (H_2ZrF_6), ácido fluorosilícico (H_2SiF_6), ácido fluorobórico (HBF_4), ácido fluorostánico (H_2SnF_6), ácido fluorogermánico (H_2GeF_6), ácido fluoroháfnico (H_2HfF_6), ácido fluoroaluminico (H_3AlF_6), y sales de cada uno de los mismos. Los fluoroácidos más preferidos son el ácido fluorotitánico, el ácido fluorozircónico, el ácido fluosilícico, y sales de cada uno de los mismos. Algunas de las sales que pueden usarse incluyen metales alcalinos y sales de amonio, por ejemplo, Na_2MF_6 y $(NH_4)_2MF_6$, en las que M es Ti, Zr, y Si.

La concentración de los uno o más fluoroácidos en las composiciones de revestimiento de la invención puede ser relativamente baja. Por ejemplo, se puede utilizar una concentración de fluoroácido de aproximadamente 5 ppm, y aun así proporcionar revestimientos resistentes a la corrosión (ppm = partes por millón). La concentración de los uno o más fluoroácidos en las composiciones de revestimiento es de aproximadamente 5 ppm (aproximadamente el 0,0005 % en peso) a aproximadamente 10.000 ppm (aproximadamente el 1,0 % en peso), de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 1000 ppm y de 5 ppm a aproximadamente 400 ppm. Las concentraciones preferidas de los uno o más fluoroácidos en las composiciones de revestimiento es de aproximadamente 3 ppm a aproximadamente 3000 ppm, más preferentemente de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 400 ppm. La concentración final, naturalmente, dependerá de la cantidad de agua utilizada para preparar las composiciones de revestimiento de la invención.

La adición de compuestos de catecol en las composiciones de revestimiento se puede utilizar para proporcionar un indicador de color visible de que el sustrato metálico de hecho está recubierto. Sin el compuesto de catecol, los revestimientos resultantes, a veces, pueden ser demasiado delgados para ser visible. El término "compuesto de catecol" se define como un compuesto orgánico con un sistema de anillo aromático que incluye al menos dos grupos hidroxilo situados en átomos de carbono adyacentes del sistema de anillo aromático.

Los compuestos de catecol preferidos usados para preparar las composiciones de revestimiento de la invención están cargados negativamente o son neutros, es decir, no tienen carga. Los compuestos de catecol cargados negativamente normalmente están disponibles como sales metálicas, en particular en forma de sales de metales alcalinotérreos o alcalinos.

La concentración del compuesto de catecol en las composiciones de revestimiento de la invención se puede optimizar por los expertos en la materia para proporcionar un revestimiento visible. La concentración del compuesto de catecol dependerá del tipo de compuesto de catecol utilizado. Además, se puede esperar que cada compuesto de catecol tenga una interacción diferente con cada tipo de partículas estables en medio ácido usado en la composición de revestimiento. Como resultado, la concentración óptima del compuesto de catecol depende de qué tipo(s) de partículas estables en medio ácido se utilicen en las composiciones de revestimiento. Por último, debido a que cualquier compuesto de catecol en exceso se puede eliminar con una etapa de enjuague después de la aplicación de la composición de revestimiento a un sustrato metálico, la concentración del compuesto de catecol puede ser mayor que lo que se requiere para proporcionar un revestimiento de color visible.

En una realización, el compuesto de catecol se selecciona de la serie de compuestos de alizarina. Por ejemplo, se pueden utilizar la alizarina, el rojo de alizarina, el naranja de alizarina, y las sales de cada uno de los mismos para preparar las composiciones de revestimiento de la invención. Un compuesto de alizarina preferido es el rojo de alizarina, es decir, el ácido 3,4-dihidroxi-9,10-dioxo-2-antracenosulfónico o una sal del mismo.

En otra realización, el compuesto de catecol se selecciona entre pirocatecol, y pirocatecoles conjugados. El término "pirocatecol conjugado" se define como pirocatecol con un sistema de anillo conjugado. La sulfonaftaleína de pirocatecol, es decir, el violeta de pirocatecol, o una de sus sales, es uno pirocatecol conjugado preferido.

Las composiciones de revestimiento de la invención también pueden incluir uno o más polímeros. El uno o más polímeros preferentemente comprenden grupos funcionales seleccionados entre hidroxilo, carboxilo, éster, amida, o combinaciones de los mismos. Se cree que los grupos funcionales en los polímeros sirven para varias funciones. En primer lugar, antes de formar los revestimientos, los grupos funcionales proporcionan un polímero que tiene una solubilidad o miscibilidad en agua relativamente altas. En segundo lugar, los grupos funcionales proporcionan puntos a lo largo de la cadena principal del polímero a través de los cuales se puede producir la reticulación entre los polímeros a medida que la composición de revestimiento se cura para formar un revestimiento sobre un sustrato metálico. En tercer lugar, se cree que los grupos funcionales en el polímero mejoran la unión entre el sustrato metálico y las partículas en el revestimiento curado.

Una lista de ejemplos de los uno o más polímeros utilizados se seleccionan entre alcohol polivinílico, poliéster, derivados de poliéster solubles en agua, polivinilpirrolidona, copolímero de polivinilpirrolidona-vinilcaprolactama, copolímero de polivinilpirrolidona-vinilimidazol, y copolímero de poliestireno sulfonado-anhídrido maleico. Los polímeros más preferidos utilizados incluyen copolímero de alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona-vinilcaprolactama. Luvitec[®] y Elvanol[®] son dos tipos de polímeros disponibles en el mercado que pueden usarse para preparar una composición de revestimiento de la invención. Luvitec[®] es un polímero de vinilpirrolidona-vinilcaprolactama disponible en BASF. Elvanol[®] es un polímero de alcohol polivinílico disponible en Dupont.

En presencia de uno o más de los polímeros anteriores, los fluoroácidos pueden funcionar como agente de curado, así como agente de unión. Se cree que el fluoroácido reacciona con los grupos funcionales del polímero, y por lo tanto puede proporcionar un medio para que el polímero se reticule. La reticulación del polímero en combinación con el fluoroácido proporciona una matriz de polímero-óxido metálico similar al cemento que une las partículas para formar un revestimiento sobre un sustrato metálico.

Una composición de revestimiento se prepara mediante un proceso que comprende: proporcionar partículas estables en medio ácido y uno o más fluoroácidos; y mezclar las partículas estables en medio ácido y los uno o más fluoroácidos en agua. La cantidad de partículas estables en medio ácido en la composición de revestimiento es del 0,005 a 8 % en peso en base al peso seco. La preparación de la composición de revestimiento también puede incluir uno o más polímeros ejemplificados en la lista anterior, y la mezcla del polímero con los otros componentes.

El pH de una composición de revestimiento de la invención varía de aproximadamente 2 a aproximadamente 7, preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 6, y más preferentemente de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 5. El pH de la composición de revestimiento se puede ajustar utilizando ácidos minerales tales como ácido fluorhídrico, ácido fosfórico, y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Como alternativa, se pueden utilizar cantidades adicionales de los fluoroácidos. También se pueden utilizar ácidos orgánicos tales como ácido láctico, ácido acético, ácido cítrico, ácido sulfámico, o mezclas de los mismos.

El pH de la composición de revestimiento también se puede ajustar mediante la adición de pequeñas cantidades de un material alcalino, normalmente en forma de hidróxido, carbonato o bicarbonato de metal o de amonio. Las bases inorgánicas y orgánicas ejemplares incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de amonio, amoniaco, o aminas, por ejemplo, trietanolamina u otras alquilaminas.

Las composiciones de revestimiento también pueden incluir uno o más agentes secundarios seleccionados entre un agente de nivelación, un agente humectante, un agente antiespumante y un agente de unión. Sin embargo, un experto entiende que el uso de dichos agentes, y las concentraciones a las que se utilizan, deben ser compatibles dentro del intervalo de pH de la composición de revestimiento. La adición de un exceso de agente secundario podría disminuir significativamente la estabilidad en medio ácido de las composiciones.

La composición de revestimiento de la invención se puede aplicar a un sustrato metálico para formar un revestimiento resistente a la corrosión. Los sustratos metálicos que se pueden pasivar (estar provistos de una resistencia a la corrosión mejorada) por las composiciones de revestimiento de la invención incluyen acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero inoxidable, acero recubierto con metal de zinc, aleaciones de zinc, tales como acero electrolgalvanizado, Galvalume, Galvanneal, y acero galvanizado en caliente, aleaciones de aluminio y sustratos de acero galvanizado con aluminio. La invención también ofrece la ventaja de que los componentes que contienen más de un tipo de sustrato metálico se pueden pasivar en un solo proceso, debido a la amplia gama de sustratos metálicos que se pueden pasivar por las composiciones de revestimiento de la invención.

Aunque no es necesario, el sustrato metálico generalmente se limpia para eliminar grasa, suciedad, u otros materiales extraños mediante el uso de procedimientos y materiales de limpieza convencionales, por ejemplo, limpiadores alcalinos suaves o fuertes. Ejemplos de productos de limpieza alcalinos incluyen Parco[®] Cleaner ZX-1 y Parco[®] Cleaner 315, ambos que están disponibles en Henkel Surface Technologies. El sustrato metálico se enjuaga con agua o una solución ácida acuosa. El sustrato metálico también se puede tratar con una solución de fosfato metálico disponible en el mercado, por ejemplo, soluciones de hierro o fosfato de zinc, antes de poner en contacto el sustrato metálico con una composición de revestimiento de la invención.

Una composición de revestimiento de la invención se aplica a los sustratos metálicos de cualquier manera conocida en la técnica. Dos de los métodos más preferidos son la pulverización y la inmersión. El espesor y la composición del revestimiento curado sobre el sustrato metálico dependen de una serie de factores que incluyen el tamaño de partícula, la concentración de partículas, y el tiempo de exposición o el tiempo en contacto con la composición de revestimiento.

Se proporciona la Figura 1 para mostrar cómo puede cambiar con el tiempo de pulverización la composición de un revestimiento seco en un panel de CRS preparado a partir de la composición de revestimiento del Ejemplo 1. Como se muestra, la concentración de sílice (peso de silicio y oxígeno) en el revestimiento es relativamente independiente del tiempo de pulverización, es decir, la cantidad de sílice es relativamente constante a aproximadamente 14 a 17 mg/pie cuadrado (150,70 mg/m² a 182,98 mg/m²) durante un tiempo de pulverización de aproximadamente 25 a 100 segundos. Esto era de esperar dada la estructura monocapa propuesta del revestimiento.

Las Figuras 2 y 3 representan las diferencias en el espesor de los revestimientos durante un tiempo de pulverización de aproximadamente 25 a 125 segundos para composiciones de revestimiento seleccionadas de la invención.

En contraste, se muestra que la cantidad de titanio y zirconio en el revestimiento aumenta linealmente con el tiempo. La cantidad de metal en el revestimiento es de 0,5 mg/pie cuadrado a 6 mg/pie cuadrado (5,38 mg/m² a 64,58 mg/m²). En muchos casos, la cantidad de metal en los revestimientos es de 0,5 mg/pie cuadrado a 3 mg/pie cuadrado (5,38 mg/m² a 32,29 mg/m²).

Los revestimientos resultantes de las composiciones de la invención son revestimientos de peso relativamente bajo en comparación con las tecnologías de revestimiento actuales. Los revestimientos de la invención tienen un peso de revestimiento de 5 mg/pie cuadrado a 50 mg/pie cuadrado (53,82 mg/m² a 269,1 mg/m²). En muchos casos, sin embargo, los revestimientos tendrán un peso de revestimiento de 8 mg/pie cuadrado a 30 mg/pie cuadrado. De hecho, normalmente, a partir de las composiciones de revestimiento se forman revestimientos con un peso de revestimiento de 8 mg/pie cuadrado a 20 mg/pie cuadrado (86,11 mg/m² a 215,28 mg/m²).

Después del tratamiento de un sustrato metálico con una composición de revestimiento, la composición de revestimiento se puede secar in situ sobre la superficie del sustrato metálico. Como alternativa, la composición de revestimiento aplicada se puede aclarar, preferentemente con agua, para eliminar el exceso de composición de revestimiento, y después se seca. El secado se puede realizar a cualquier temperatura. Las temperaturas típicas convenientes son de 38 a 148 °C (100 °F a 300 °F). Las condiciones de secado seleccionadas dependen de las preferencias del cliente, el espacio disponible, y el tipo de revestimiento de acabado utilizado. Por ejemplo, un revestimiento en polvo normalmente requiere una superficie seca antes de la aplicación, en comparación con un revestimiento a base de agua.

El revestimiento comprende partículas estables en medio ácido unidas al sustrato metálico a través de una matriz de óxido metálico. En el contexto de un revestimiento curado sobre un sustrato metálico, el uso del término partícula "estable en medio ácido" para describir la partícula en el revestimiento se refiere a partículas que proporcionan composiciones de revestimiento estables en medio ácido definidas en este documento. La matriz de óxido metálico comprende uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en titanio y zirconio. Si un polímero soluble en agua está presente en la composición de revestimiento, la matriz de óxido metálico además puede contener un producto de reacción de los uno o más polímeros y el uno o más fluorocidos o sales de cada uno de los mismos. El revestimiento de la invención se puede describir como un revestimiento de ladrillo y mortero con las partículas representadas por los ladrillos y la matriz de óxido metálico representada por el mortero.

Una ventaja de los revestimientos de la invención es que proporcionan una resistencia a la corrosión comparable y, en la mayoría de los casos, una mejor resistencia a la corrosión con respecto a la tecnología actual de revestimiento de fosfato de hierro. Además, esta mejora en la resistencia a la corrosión se consigue con una cobertura de revestimiento que es significativamente menor que los revestimientos actuales de fosfato de hierro. Por ejemplo, para proporcionar un grado aceptable de resistencia a la corrosión a un panel de CRS, se aplican revestimientos de fosfato de hierro a un nivel de cobertura de aproximadamente 50 mg/pie cuadrado a 150 mg/pie cuadrado (538,2 mg/m² a 1614,6 mg/m²). Por el contrario, un revestimiento de la invención puede proporcionar un grado de resistencia a la corrosión similar a un nivel de cobertura de 8 mg/pie cuadrado a 30 mg/pie cuadrado (86,11 mg/m² a 322,91 mg/m²). En la mayoría de los casos, un revestimiento de la invención presenta un grado de resistencia a la corrosión aceptable a niveles de cobertura de 8 mg/pie cuadrado a 20 mg/pie cuadrado (86,11 mg/m² a 215,28 mg/m²).

Otra ventaja de los revestimientos de la invención sobre los revestimientos de fosfato de hierro se presenta a través de su flexibilidad y durabilidad relativamente altas. En las pruebas de impacto y pruebas de flexión los revestimientos de la invención normalmente mantienen su resistencia a la corrosión, mientras que los revestimientos de fosfato de hierro no. Además, estas pruebas se realizaron con revestimientos de la invención a niveles de cobertura de menos de 20 mg/pie cuadrado (215,28 mg/m²), mientras que los revestimientos de fosfato de hierro tenían niveles de cobertura de aproximadamente 65 mg/pie cuadrado (699,65 mg/m²).

Entonces pueden aplicarse revestimientos adicionales. En la mayoría de los casos, estos revestimientos pueden ser una composición de pintura de imprimación o un revestimiento de pintura final tal como una capa de acabado. Una de las muchas ventajas de los revestimientos de la invención es que los revestimientos son compatibles con cualquier número de pinturas protectoras, tales como Duracron[®] 200, que es una pintura acrílica con alto contenido de sólidos de PPG Industries, y pinturas en polvo tales como Sunburst[®] Yellow, que es una pintura en polvo de poliéster de Morton International. Los revestimientos de la invención también son compatibles con las pinturas que se aplican por electrodeposición.

La invención y sus ventajas se comprenderán mejor con referencia a los siguientes ejemplos. Estos ejemplos están destinados a ilustrar realizaciones específicas dentro del alcance global de la invención como se reivindica, y no han de entenderse como limitantes de la invención de ninguna manera.

1. Procedimiento de ensayo de partículas estables en medio ácido.

Preparar un tampón de ácido de acetato de sodio/ácido acético con un pH de aproximadamente 5,0 por acidificación de la solución con ácido clorhídrico. A 20 ml de solución de tampón de añadir 20 ml de la dispersión de partículas seleccionadas. Como muestra de ensayo, la dispersión de partículas debe tener una concentración de sílice de aproximadamente el 30 % en peso. Si la dispersión de partículas seleccionadas tiene un mayor % en peso, diluir la dispersión al 30 % en peso. Agitar la solución durante diez minutos. Observe si la solución permanece fluida, es decir, si existe alguna indicación visible de espesamiento, precipitación o gelificación durante aproximadamente 96 horas a temperatura ambiente. Un método experimental usado para definir cualitativamente partículas estables en medio ácido es medir el cambio en la viscosidad de una muestra de ensayo después de 84 horas a temperatura ambiente. Los solicitantes miden el cambio en la viscosidad usando un aparato de Copa Zahn de Gardner Laboratory Division, Pacific Scientific Co.

La copa de viscosidad Zahn es una pequeña copa en forma de U suspendida de un cable. La copa tiene un orificio, que está disponible en varios tamaños, en su base. Por ejemplo, la copa Zahn del n.º 2 usada en el ensayo de estabilidad en medio ácido está certificado para la norma ASTM D4212 con un diámetro de orificio de 2,69 mm. La viscosidad de una muestra se mide sumergiendo completamente la copa en la muestra de ensayo. La copa se extrae entonces completamente de la muestra. El tiempo en segundos desde el momento en que la parte superior de la copa emerge de la muestra hasta que se libera una porción de la corriente de la corriente que cae a través del orificio es la medida de la viscosidad de la muestra.

Siguiendo el procedimiento de estabilidad en medio ácido descrito anteriormente, se preparó un tampón de acetato de sodio/ácido acético con un pH de aproximadamente 5,0. 20 ml de la dispersión de partículas seleccionadas se añadió a 20 ml de la solución tampón. La dispersión de partículas debe tener una concentración de sílice de aproximadamente el 30 % en peso. Si la dispersión de partículas seleccionadas tiene un mayor % en peso, diluir la

dispersión al 30 % en peso. Agitar la solución durante diez minutos. La medición de la viscosidad fresca se realizó en este momento.

Entonces se deja que cada muestra se asiente aproximadamente a temperatura ambiente hasta que se realiza la siguiente medición de la viscosidad. Como se muestra en la Tabla 1, hubo poco o ningún cambio en la viscosidad para las muestras de ensayo preparadas a partir de las partículas de los Ejemplos 1-10 a las 96 horas. En comparación, se observa que los Ejemplos Comparativos 1-4 se espesan o gelifican en 96 horas. Debido a que estas muestras habían gelificado a las 96 horas, la medición de la viscosidad final se hizo después de 84 horas, Tabla 2.

2. Preparación de los sustratos metálicos.

Los paneles de acero laminado en frío y el acero electro galvanizado utilizado para probar la resistencia a la corrosión de los revestimientos curados se tratan previamente como sigue. Los paneles se tratan con Parco Cleaner 1523, que es un limpiador alcalino disponible en Henkel Surface Technologies. Los paneles se pulverizaron con el limpiador (aproximadamente 2 % en agua) a 49 °C (120 °F) durante 2 minutos. Los paneles limpios se enjuagaron con pulverización de agua del grifo caliente durante 30 segundos. Una composición de revestimiento de la invención se pulveriza sobre los paneles aclarados durante 30 segundos a temperatura ambiente. Como alternativa, los paneles se sumergieron en las composiciones de revestimiento. Los paneles recubiertos a continuación se aclaran opcionalmente con un enjuague de pulverización de agua fría durante 30 segundos. Normalmente, si se utiliza una composición de revestimiento con un contenido de partículas de la invención relativamente alto, seguirá un aclarado con agua para eliminar las partículas residuales (no unidas) de los paneles. El enjuague con agua generalmente no es necesario para composiciones de revestimiento con un contenido de partículas relativamente bajo. Los paneles se secaron entonces a 149 °C (300 °F) durante 5 minutos. Se obtuvo el peso de revestimiento de esta invención midiendo el contenido de metal, por ejemplo, silicio, titanio y zirconio, utilizando fluorescencia de rayos X de los paneles recubiertos. El peso del revestimiento de sílice también se puede medir por el procedimiento del pesaje revestimiento-pesaje del arrastre, cuando la invención se somete a arrastre con hidróxido potásico al 45 % a 77 °C (170 °F.).

Tabla 1

Ej.	Partícula estable en medio ácido	Viscosidad (fresca) s	Viscosidad (96 horas) s	Δ, cambio en la viscosidad
1	Ludox TMA	14	15	1
2	Ludox AM	14	14	0
3	Ludox SK	14	14	0
4	Ludox SK-G	14	14	0
5	Snowtex C	14	15	1
6	Snowtex O	14	14	0
7	Snowtex N	14	15	1
8	ACC 800	14	14	0
9	Haloflex 202	15	15	0
10	ACC 901	15	15	0

Tabla 2

Ej. Comp.	Partícula no estable en medio ácido	Viscosidad (fresca) s	Viscosidad (84 horas) s	Δ, cambio en la viscosidad	Después de 96 h
1	Cabospere A-205	14	30	16	gel
2	Ludox AS-30	15	96	81	gel
3	Snowtex 40	14	112	98	gel
4	Snowtex OUP	14	65	51	gel

3. Aplicación de la capa de acabado sobre sustratos recubiertos.

Los paneles revestidos y secados se pintan con Duracron 200, un revestimiento de esmalte poliacrílico disponible en el mercado de PPG Industries, Inc., o Sunburst Yellow, pintura en polvo híbrido de epoxipoliéster disponible en el mercado en Morton International. Los paneles pintados se dejaron curar de acuerdo con las recomendaciones del fabricante.

4. Ensayos de corrosión.

Para analizar la resistencia a la corrosión de los paneles, los paneles se rayaron y se pulveriza una solución de sal (NaCl al 5 %) sobre los paneles rayados, durante 500 h o 750 h (método ASTM B-117). La resistencia a la corrosión de los paneles revestidos se evalúa midiendo la fuga desde el rayón. Los datos reportados en la Tabla 3 es la distancia en mm del rayón ensanchado después de la corrosión por la solución de pulverización sobre paneles de CRS. Como resultado, cuanto menor sea el número, más eficaz será la resistencia a la corrosión del revestimiento.

Los ejemplos con composiciones de revestimiento fuera del alcance de la reivindicación 1 no son de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1.

Se añaden ácido fluorotitanico (0,4 g, 60 %) y ácido fluorozircónico (0,4 g, 20 %) a agua destilada agitada (3989,2 g). A medida que se agita esta mezcla, se añade 10 g de Ludox[®] TMA (33 % de sílice). El pH de esta mezcla se ajustó a aproximadamente 4 mediante la adición de carbonato de amonio y/o pequeñas cantidades de ácido fluorotitanico adicional. La mezcla se agitó durante aproximadamente dos horas.

Ejemplos 2 a 10.

Los Ejemplos 2 a 10 son composiciones de revestimiento preparadas de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción del tipo y la concentración de partícula estable en medio ácido usada. El tipo y el porcentaje en peso de partículas para los Ejemplos 1 a 10 se proporcionan en la Tabla 4. El porcentaje en peso del ácido fluorotitanico y ácido fluorozircónico en los Ejemplos 2 a 10 es de aproximadamente el 0,01 %.

Tabla 3.

Revestimiento	Fluencia Scribe (mm) ^a	Fluencia Scribe (mm) ^b	Peso del revestimiento mg/pie cuadrado (mg/m ²)
Bonderite 1090 con el sello PLN 99A	4,2	4,2	60 (645,83)
Ejemplo 1	3,6	4,2	15 (161,46)
Ejemplo 10	2,2	2,9	16 (172,22)

^a 500 horas de pulverización de sal, la pintura es Duracron 200.

^b 750 horas de pulverización de sal, la pintura es Sunburst Yellow. Bonderite B-1090 y PLN 99A son fosfato de hierro y enjuague de polímero de Henkel Corp.

Tabla 4. Tipo de partículas y % en peso

Ej.	Tipo de partículas y % en peso	Supera el ensayo de estabilidad en medio ácido	Espesor del revestimiento ^a (nm)	Tamaño de las partículas ^b (nm)	Superficie modificada	Peso del revestimiento mg/pie cuadrado (mg/m ²)
1	0,25 % Ludox® TMA	Si	73	60	aluminio	15 (161,46)
2	0,25 % Ludox® AM	Si	44	35	aluminio	9 (96,87)
3	0,25 % Ludox® SK	Si	44	35	aluminio	9 (96,87)
4	0,25 % Ludox® SK-G	Si	97	30	aluminio	20 (215,28)
5	1 % Snowtex® C	Si	44	31	aluminio	9 (96,87)
6	1 % Snowtex® O	Si	55	33	Propiedad	10,5 (113,02)
7	1 % Snowtex® N	Si	97	35	Propiedad	20 (215,28)
8	0,5 % ACC 800	Si	103	95	n/d	11,5 (123,78)
9	0,5 % Haloflex 202	Si	155	201	n/d	17,3 (186,21)
10	2 % ACC 901	Si	143	177	n/d	16 (172,22)

^a se utilizó una densidad de 2,2 para las partículas de sílice y 1,2 para las partículas poliméricas orgánicas con el peso del revestimiento medido para obtener valores de espesor de película. Las partículas de sílice se someten a arrastre con KOH al 45 % al 170 °F. Las partículas poliméricas se secaron a 120 °F y luego se someten a arrastre con acetona. Para el Ejemplo n.º 1, el espesor del revestimiento se calculó a partir del siguiente cálculo con el peso del revestimiento de sílice de 15 mg/pie y una densidad de 2.2 g/centímetro cúbico:

$$15 \frac{mg}{pie^2} \cdot \frac{g}{1000mg} \cdot \frac{pie^2}{0,093, m^2} \cdot \frac{m^2}{10000cm^2} = \frac{2,2 \frac{g}{cm^3}}{\approx 73 \times 10^{-7}, cm} = 73nm$$

Ejemplos 11 a 16

Los Ejemplos 11 a 16 son composiciones de revestimiento preparadas de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción de la concentración utilizada de partícula estable en medio ácido, de titanio y de zirconio. Los porcentajes en peso de las partículas, de titanio y de zirconio para los Ejemplos 11 a 16 se proporcionan en la Tabla 5. El titanio y zirconio se proporcionaron en forma de ácido fluorotitanico y fluorozirconico. El contenido de titanio, zirconio y sílice se midieron por espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP).

Ejemplos 17 a 20

Los Ejemplos 17 a 20 son composiciones de revestimiento preparadas de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción de la concentración usada de partícula estable en medio ácido, y la concentración de zirconio. Los porcentajes en peso de las partículas y de zirconio para los Ejemplos 17 a 20 se proporcionan en la Tabla 6.

Tabla 5

Ejemplo	% de sílice	% de Ti	% de Zr	Fluencia Scribe (mm)			Peso del revestimiento mg/pie cuadrado (mg/m ²)
				CRS/Duracron 200, NSS 500 hr	EG/Duracron 200, 20 ciclos GM9540P	CRS/Sunburst Yellow, 750 hrs NSS	
B-1090/PLN99A	N/D	N/D	N/D	4,5	1,8	6	60 (645,83)
11	0,435	0,0144	0,0093	3,8	0,4	5,2	29,8 (320,76)
12	0,434	0,0098	0,0093	3,6	0,6	5,0	32 (344,44)
13	0,426	0,0088	0,009	4	0,8	5,8	26,6 (286,32)
14	0,439	0,0084	0,0088	3,9	0,6	5,6	20,6 (221,74)
15	0,425	0,0084	0,0088	4,4	0	5,0	17,1 (184,06)
16	0,409	0,0073	0,0084	4,2	0,2	5,8	16,7 (179,75)

Ejemplos Comparativos 1 a 6.

Los Ejemplos Comparativos 1 a 3 son composiciones de revestimiento que contienen partículas de sílice de tipo Ludox[®]. Los Ejemplos Comparativos 4 y 5 son composiciones de revestimiento que contienen partículas de sílice de tipo Snowtex[®]. El Ejemplo Comparativo 6 es una composición de revestimiento que contiene partículas de sílice Cabosperse[®] A-205.

Los Ejemplos Comparativos 1 a 6 se prepararon de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 con la excepción del tipo de partículas de sílice utilizadas. El porcentaje en peso de ácido fluorotitanico y ácido fluorozirconico es de aproximadamente el 0,01 %. Los Ejemplos Comparativos 1 a 6 no contienen partículas estables en medio ácido, y los intentos de usar estas composiciones no consiguieron proporcionar ningún revestimiento a los paneles. Los Ejemplos Comparativos 1 a 6 se resumen con los datos de revestimiento correspondientes de la Tabla 7.

Tabla 6

Ejemplo	% de sílice	% de Zr	Fluencia Scribe (mm)				Revestimiento de peso, mg/pie cuadrado (mg/m ²)
			CRS/Duracron 200, NSS 500 hr	CRS/Duracron 200, 20 ciclos GM9540P	CRS/Sunburst Yellow, 750 hrs NSS	CRS/Sunburst Yellow, 40 ciclos GP9540P	
B-10901 PLN99A	N/D	N/D	3,9	3,2	7,6	7	57 (613,54)
17	0,0059	0,004	4,2	2,8	7,1	7,1	28,4 (305,70)
18	0,013	0,008	3,2	2,6	6,9	6,9	24,3 (261,56)
19	0,013	0,009	3,4	2,7	7,3	7,3	33,3 (258,44)
20	0,016	0,011	3,2	2,7	6,7	6,7	27,1 (291,70)

Tabla 7

Ej. Comparativo n.º	Tipo de partículas y % en peso	Pasa el ensayo de estabilidad en medio ácido	Superficie modificada	Tamaño de partícula (nm)
1	0,25 % Ludox [®] AS-30	No	no	12
2	0,25 % Ludox [®] SA	No	no	12
3	0,25 % Ludox [®] TM	No	no	20
4	Snowtex 40	No	no	15
5	Snowtex 50	No	no	25
6	Cabosperse A-205	No	no	150

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de revestimiento que comprende una mezcla acuosa que comprende partículas estables en medio ácido y uno o más fluoroácidos, en la que las partículas estables en medio ácido son partículas de sílice modificadas con aluminio con una relación de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ en peso de 80:1 a 240:1, y en la que la cantidad de las partículas estables en medio ácido en la composición de revestimiento es del 0,005 % al 5 % en peso en base al peso seco.
- 10 2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que la cantidad de las partículas estables en medio ácido en la composición de revestimiento es del 0,006 % al 1 %, preferentemente del 0,007 % al 0,5 % en peso en base al peso seco.
- 15 3. La composición de revestimiento de una o las dos reivindicaciones 1 y 2, en la que las partículas de sílice modificadas con aluminio tienen una relación de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ en peso de 120:1 a 220:1.
- 20 4. La composición de revestimiento de una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en la que las partículas estables en medio ácido mantienen un cambio en la viscosidad de diez segundos o menos, preferentemente de tres segundos o menos, más preferentemente de un segundo o menos, medido con una copa Zahn n.º 2 como se certifica con la norma ASTM D4212 con un diámetro de orificio de 2,69 mm, en el que el cambio en la viscosidad en comparación con la medición de la viscosidad fresca de una solución preparada mediante la adición de 20 ml de un tampón de acetato de sodio/ácido acético con un pH de 5,0 acidificando la solución con ácido clorhídrico a 20 ml de la dispersión de partículas con una concentración de sílice del 30 % en peso después de 10 min de agitación se mide después de 84 horas a temperatura ambiente.
- 25 5. La composición de revestimiento de una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la composición tiene un pH de 3 a 6, preferentemente de 3,5 a 5.
- 30 6. La composición de revestimiento de una o más de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la concentración de uno o más fluoroácidos en la composición de revestimiento es de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 1000 ppm.
- 35 7. La composición de revestimiento de una o más de las reivindicaciones 1 a 6, en la que los fluoroácidos se seleccionan entre ácido fluorot tánico, ácido fluorozircónico, ácido fluosilícico y sales de cada uno de los mismos.
- 40 8. Un revestimiento sobre un sustrato metálico que comprende partículas estables en medio ácido seleccionadas entre partículas de sílice modificadas con aluminio con una relación de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ en peso de 80:1 a 240:1 unido al sustrato metálico a través de una matriz de óxido metálico, en la que la cobertura de revestimiento del sustrato metálico es de 53,82 mg/m^2 a 538,2 mg/m^2 (5 mg/pie cuadrado a 50 mg/pie cuadrado), preferentemente de 86,11 mg/m^2 a 322,92 mg/m^2 (8 mg/pie cuadrado a 30 mg/pie cuadrado) y en la que la matriz de óxido metálico comprende uno o más metales seleccionados del grupo constituido por titanio y zirconio.
- 45 9. El revestimiento de la reivindicación 8, en el que las partículas estables en medio ácido están presentes a una concentración de 53,82 mg/m^2 a 269,1 mg/m^2 (5 mg/pie cuadrado a 25 mg/pie cuadrado), preferentemente de 107,64 mg/m^2 a 215,28 mg/m^2 (10 mg/pie cuadrado a 20 mg/pie cuadrado).
- 50 10. El revestimiento de una o ambas de las reivindicaciones 8 y 9, en el que el metal en el revestimiento está presente a una concentración de 5,38 mg/m^2 a 64,58 mg/m^2 (0,5 mg/pie cuadrado a 6 mg/pie cuadrado).
11. El revestimiento de una o más de las reivindicaciones 8 a 10, que tiene un espesor que está dentro del 75 % al 125 % del diámetro medio de partícula de las partículas estables en medio ácido.

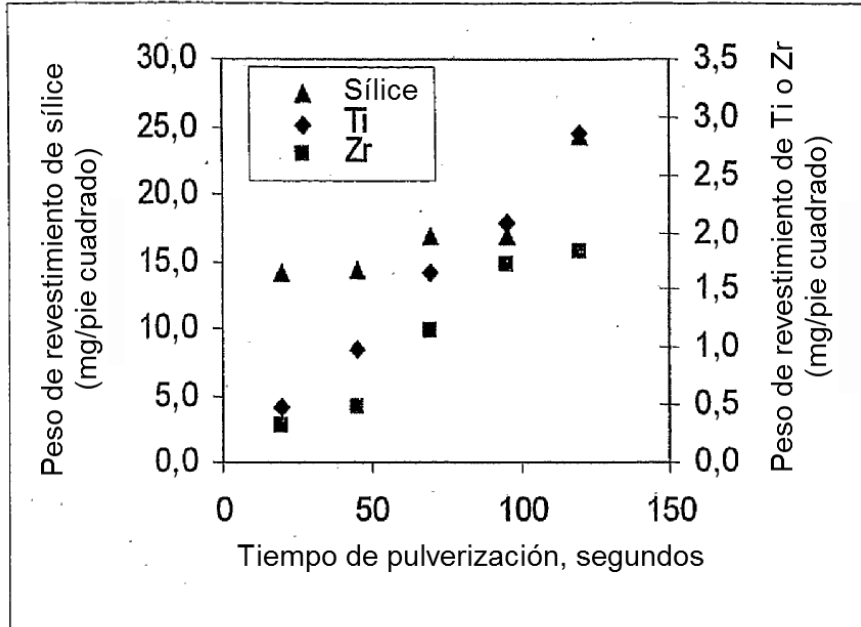


Figura 1

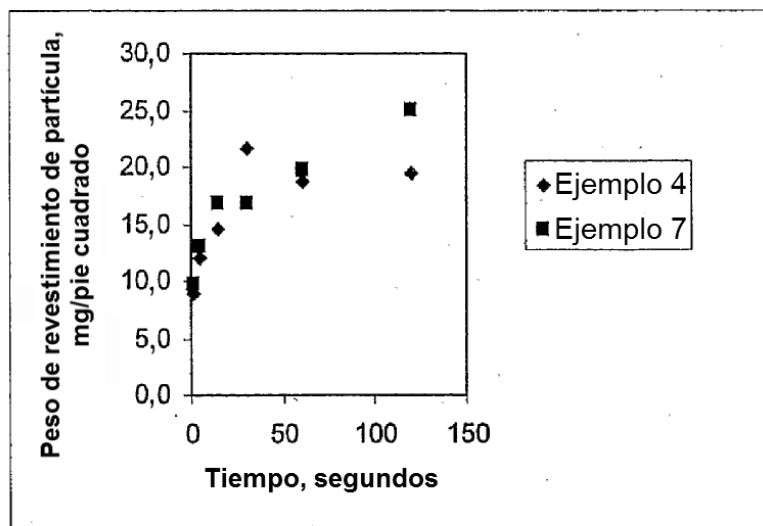


Figura 2

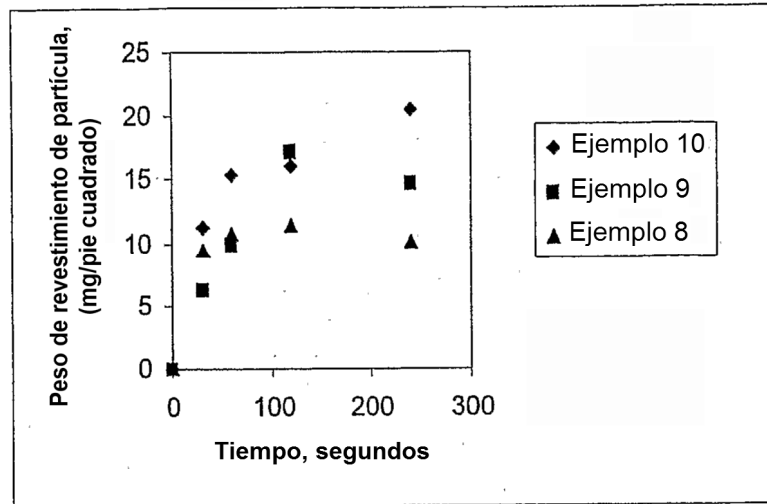


Figura 3