

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 740 954**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00 (2006.01)

C09D 183/00 (2006.01)

C08G 77/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2013 PCT/IB2013/001306**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.11.2013 WO13171579**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2013 E 13736636 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 2850139**

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

30 Prioridad:

16.05.2012 US 201261647725 P

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

07.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 740 954 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición curable radical y catiónicamente por radiación y método para preparar una capa híbrida sol-gel en una superficie de un sustrato usando dicha composición

5

Campo de la invención

La invención según las reivindicaciones 1 a 25 se refiere a una composición curable por radiación para preparar una capa híbrida sol-gel sobre una superficie de un sustrato, más particularmente sobre una superficie de un sustrato que comprende un metal, y/o una aleación metálica y/o un material compuesto, preferentemente sobre una superficie de un sustrato compuesto de un metal y/o una aleación metálica, y/o un material compuesto. Preferentemente, el metal es aluminio, y la aleación es una aleación de aluminio.

10

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

15

El campo técnico de la invención puede definirse, en términos generales, como el del tratamiento de superficies, especialmente de superficies hechas de metales o de aleaciones metálicas, en particular el recubrimiento de superficies hechas de metales, tales como aluminio o titanio, o de aleaciones metálicas, como aceros, que se utilizan, por ejemplo en las industrias aeroespacial, automotriz, de construcción naval, transporte de petróleo y gas, producción de energía eólica y marítima, y perforación, para fabricar, por ejemplo, automóviles, barcos, aviones, tuberías y plataformas en alta mar.

20

Más específicamente, la invención pertenece al campo técnico de los recubrimientos superficiales de protección, conocidos como recubrimientos superficiales híbridos de sol-gel, utilizados para recubrir la superficie de los sustratos hechos, por ejemplo, de metales o aleaciones metálicas, y para proteger dicha superficie contra agentes agresivos. ambientes tales como atmósferas corrosivas y tensiones químicas y/o mecánicas.

25

Dichos recubrimientos de superficies híbridas sol-gel pueden, por ejemplo, impartir resistencia a disolventes, combustibles y fluidos hidráulicos, y resistencia a impactos y abrasión.

30

Dichos recubrimientos híbridos de gel sol pueden reemplazar las capas protectoras y/o decorativas de recubrimiento orgánico, tales como capas de conversión, capas de imprimación, capas de pintura o sistemas completos de pintura utilizados en sustratos hechos, por ejemplo, de metales, aleaciones metálicas o materiales compuestos.

35

Antecedentes de la invención

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

40

Dichos tratamientos permiten el crecimiento de una capa de óxido (o hidróxido) altamente adherente, a expensas del metal base, colocando dicha capa en una situación anódica. En aleaciones de aluminio, en particular, los baños de ácido crómico conducen a la formación de una capa fina (varias micrómetros) que es porosa y exhibe una buena capacidad para la unión adhesiva de recubrimientos orgánicos.

45

Entre los procesos de conversión química, la cromatización permite la formación de un depósito delgado y altamente adherente de cromatos metálicos, poniendo en contacto la superficie del componente a tratar (normalmente aleaciones de aluminio, cinc o aceros) con una solución ácida a base de dicromatos y activadores que contienen flúor. Este tratamiento mejora la resistencia a la corrosión del sustrato y también se utiliza como base de unión para pinturas.

50

Debido a que usan ácidos o bases fuertes y materiales tóxicos como los cromatos en los tanques de inmersión, estos procesos de tratamiento de superficie presentan muchas desventajas, particularmente con respecto a su influencia nociva sobre el medio ambiente.

55

Otros inconvenientes de dichos procesos de tratamiento de superficies es la gran cantidad de energía necesaria para su calentamiento y mantenimiento y el hecho de que su uso se limita a partes elementales.

60

Además, estos procesos requieren cantidades sustanciales de agua para enjuagar el exceso de soluciones de tratamiento lejos de los componentes tratados; el agua de enjuague y las soluciones de proceso gastadas deben tratarse para eliminar los metales disueltos, antes de eliminarlos o reutilizarlos; la eliminación de los metales produce residuos tóxicos adicionales, que son difíciles de purificar y eliminar.

65

La totalidad de estos tratamientos, después de la implementación de los procesos, aumenta el coste del uso de los

procesos químicos húmedos convencionales.

Del mismo modo, los componentes tratados al final de su vida útil, o en las fases de renovación, generan residuos tóxicos que son perjudiciales para los usuarios.

5 Recientemente, legislaciones mucho más estrictas han ordenado en Europa y en Estados Unidos la reducción progresiva y finalmente la eliminación de los compuestos peligrosos para el medio ambiente, especialmente las especies de cromato, por lo que es urgente la necesidad de desarrollar recubrimientos sin cromato.

10 En consecuencia, se han propuesto procesos que emplean la técnica de recubrimiento sol-gel para superar las desventajas de los procesos químicos en húmedo mencionados anteriormente y especialmente de los procesos que implican cromatos.

15 Entre las diversas técnicas desarrolladas, el proceso sol-gel se considera uno de los métodos alternativos más prometedores para el tratamiento con cromato convencional. Hay muchas ventajas inherentes al proceso sol-gel. Primero, la tecnología de sol-gel proporciona una ruta libre de cromato a baja temperatura para la preparación de recubrimientos que son aplicables a la mayoría de los sustratos metálicos; además, las propiedades de los recubrimientos de sol-gel pueden controlarse mediante diversos parámetros de síntesis; por último, es posible introducir una amplia gama de aditivos funcionales en la formulación, lo que permite ajustar las propiedades físicas y químicas e impartir funcionalidades específicas a los recubrimientos.

20 Históricamente, el primer tipo de recubrimientos de protección contra la corrosión sol-gel son las películas derivadas de óxido inorgánico sol-gel. Varias películas de óxido de sol-gel tal como SiO_2 , ZrO_2 , $\text{CeO}_2\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ etc. han sido ampliamente estudiados para impartir protección contra la corrosión a varios sustratos metálicos.

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

30 Por ejemplo, el espesor de recubrimiento limitado debido a la fisurabilidad socavó el rendimiento de protección que restringió las aplicaciones en la industria aeroespacial.

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

Tales recubrimientos híbridos de sol-gel combinan las ventajas de los recubrimientos orgánicos e inorgánicos.

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

"*Boegel*" es un sol diluido a base de agua que comprende GlicidiloxipropilTriMetoxisilano (GPTMS) y tetrapropóxido de circonio (TPOZ) como componentes principales, que pueden formar un recubrimiento híbrido delgado depositado sobre una superficie de aleación de aluminio.

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

50 La resistencia a la corrosión no la proporciona el recubrimiento de sol-gel en sí, sino la combinación del recubrimiento de sol-gel, que actúa como promotor de la adhesión, con los sistemas de pintura.

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

55 Finalmente dicho sol tiene una vida útil limitada.

Algunas mejoras a dichos recubrimientos de sol-gel inorgánicos orgánicos híbridos se describen en el documento WO-A2-2007/003828 que desvela un sol concentrado, libre de cualquier disolvente nocivo y que permite la preparación de recubrimientos de sol-gel que tienen un espesor seco incrementado y una mejor resistencia a la corrosión.

60 Sin embargo, para obtener dicha resistencia a la corrosión, evaluada mediante la prueba de rociado de agua salina neutra, es absolutamente necesario secar a una temperatura superior a 60 °C, preferentemente superior a 80 °C, más preferentemente superior a 100 °C.

65 Además, la resistencia a la corrosión, según lo evaluado por la prueba de rociado de agua salina de los recubrimientos de sol gel producidos en el documento WO-A2-2007/003828 es solo de aproximadamente 168 horas.

Por otro lado, recientemente, la tecnología de curado UV se ha combinado con material híbrido sol-gel con muchas ventajas, como bajo consumo de energía, alta reactividad, tecnología libre de disolventes y estabilidad de las formulaciones cuando no están expuestas a la luz UV.

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

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

15 Así, el documento US-A-4,101,513 desvela sales de onio que son catalizadores activables por radiación para la hidrólisis de alcoxisilanos. Las composiciones anhidras que comprenden dichos silanos y dichos catalizadores son estables al almacenamiento. Esto abre una perspectiva para la sustitución del proceso de sol-gel de curado térmico convencional por un proceso de sol-gel fotoinducido catalizado por fotoácido.

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

25 Aunque los recubrimientos preparados usando dichas composiciones exhiben cierta resistencia a la corrosión, dicha resistencia es en realidad muy limitada.

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

El documento US-A1-2011/0060068 desvela formulaciones reticulables por radicales libres curables por radiación que comprenden al menos un alcoxisilano y al menos un fotoiniciador generador de ácido.

35 Del mismo modo que las composiciones del documento US-A1-2009/0318578 mencionado anteriormente, aunque los recubrimientos preparados usando las composiciones del documento US-A1-2011/0060068 exhiben cierta resistencia a la corrosión, dicha resistencia es en realidad muy limitada.

40 Además, dicha solicitud de patente vuelve a silenciar las propiedades mecánicas y la resistencia a los disolventes de los recubrimientos preparados usando dichas composiciones.

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

Por lo tanto, se obtienen películas de gel sol híbrido.

50 Dichos métodos tienen algunas ventajas, tales como:

- Procesos de una sola etapa (película basada en precursor líquido a película reticulada);
- Reacción rápida;
- Sin adición de agua porque la hidrólisis de los precursores de silano se basa simplemente en la difusión de humedad del aire ambiente;
- 55 - 1-K formulaciones estables hasta la exposición a la luz UV;
- Fácil de realizar

60 Sin embargo, aunque los recubrimientos preparados con las formulaciones anteriores proporcionan cierta protección contra la corrosión en el acero. Todavía existe la necesidad de un recubrimiento de 1 K sin disolvente que tenga muy buenas propiedades anticorrosión mejoradas y que también tenga buenas propiedades mecánicas y de resistencia a disolventes.

65 En los documentos WO 2010/112481, KR 2011 0025634 y KR 2003 0043535 se describen otras formulaciones de recubrimiento sol-gel.

A la luz de lo anterior, por lo tanto, existe la necesidad de una composición curable por radiación para preparar una

capa híbrida sol-gel en una superficie de un sustrato, por ejemplo de una superficie de metal, que permita preparar una capa de sol gel híbrida que tiene una resistencia a la corrosión mejorada y alta como se define en particular por la prueba de tratamiento con pulverización salina y que también tiene buenas propiedades mecánicas y buena resistencia a los disolventes.

5 En otras palabras, y al contrario de la composición curable por radiación conocida para la preparación de una capa híbrida sol-gel, se debe lograr una gran mejora en la protección contra la corrosión de los metales, incluida la pulverización de sal neutra y la corrosión filiforme sin perjudicar las otras propiedades del recubrimiento híbrido de sol-gel, incluida la resistencia mecánica, tal como la resistencia al rayado y la resistencia al desgaste, la resistencia química, tal como el disolvente y los fluidos hidráulicos.

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

15 Finalmente, existe la necesidad de un proceso para preparar un recubrimiento de sol-gel híbrido sin disolvente 1K en una superficie, por ejemplo, una superficie de metal, que sea simple, fiable, fácil de llevar a cabo, que comprende un número limitado de etapas y tratamientos o capas para aplicar, y que pueden integrarse fácilmente en los procesos existentes, a fin de reducir la exposición de los trabajadores y los ciclos de aplicación para el tratamiento superficial de superficies metálicas o compuestas.

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

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

35 Sumario de la invención

Este objetivo y otros objetivos adicionales se consiguen, de acuerdo con la invención de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 25, mediante una composición curable por radiación para preparar una capa híbrida sol-gel sobre una superficie de un sustrato, en el que dicha composición comprende:

40 a) al menos un material curable por radiación (es decir, polimerizable y/o reticulable) capaz de ser polimerizado y/o reticulado por una reacción de polimerización radical tras la exposición a una radiación tal como una luz (también llamado un material curable por radiación radicalmente libre, es decir, polimerizable y/o reticulable, por ejemplo, resina, o material de radical curable por radiación, por ejemplo resina), comprendiendo dicho material curable por radiación al menos dos grupos funcionales radicalmente polimerizables;

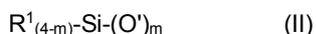
b) al menos un silano organofuncional de fórmula (I):



50 en la que:

- m es un número entre 1 y 3, preferentemente m es 3;
- OR' es un grupo hidrolizable; y
- R es un grupo hidrocarbilo que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, seleccionado entre átomos de oxígeno y nitrógeno;

c) al menos un silano organofuncional de fórmula (II):



60 en la que:

- m es un número entre 1 y 3, preferentemente m es 3;
- OR' es un grupo hidrolizable; y
- R¹ es un grupo hidrocarbilo que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, seleccionado entre átomos de oxígeno y nitrógeno, y que comprende al menos uno, y preferentemente un grupo funcional

radicalicamente polimerizable capaz de polimerizar con uno del grupo funcional radicalicamente polimerizable del material curable por radiación;

d) Al menos un fotoiniciador catiónico; y

5

e) Al menos un fotoiniciador de radicales.

Ventajosamente, la concentración total de los materiales curables por radiación, del silano(s) de fórmula (I) y del silano(s) de fórmula (II) puede ser generalmente del 5 % al 99,8 % en peso, preferentemente del 10 % al 99,4 % en peso, preferentemente del 25 % al 98,5 % o 99 % en peso, preferentemente del 30 % al 97,5 % en peso, preferentemente del 40 % al 95 % en peso, preferentemente del 48 % o 50 % al 95 % en peso, preferentemente del 58 % al 94,5 % en peso, preferentemente del 59 % al 91 % en peso preferentemente del 60 % al 90 % en peso, preferentemente del 70 % al 80 % en peso del peso total de la composición curable por radiación.

10

15 Los intervalos específicos de dicha concentración total de los materiales curables por radiación, del silano(s) de fórmula (I) y del silano(s) de fórmula (II) son de 80 % a 99,4 % en peso, de 90 % a 99 % en peso, 94 % a 98,5 % en peso del peso total de la composición curable por radiación.

15

Los valores específicos de dicha concentración total de los materiales curables por radiación, del silano(s) de fórmula (I) y del silano(s) de fórmula (II) son 92,1 % en peso, 96,5 % en peso, 88,1 % y 88 % en peso del peso total de la composición curable por radiación.

20

Las cantidades, concentraciones, de fotoiniciador catiónico y de fotoiniciador radical se especifican a continuación.

25 La cantidad total, concentración, en peso de todos los componentes de la composición es, por supuesto, 100 % en peso.

25

El experto en la materia sabe cómo ajustar, especialmente dentro de los intervalos de concentración proporcionados en el presente documento, la concentración total de los materiales curables por radiación del silano(s) de fórmula (I), y del silano(s) de fórmula (II), la concentración del fotoiniciador catiónico, la concentración del fotoiniciador radical; y la concentración de los otros agentes opcionales de la composición mencionada a continuación, para alcanzar el 100 % en peso.

30

Los grupos hidrocarbilo pueden ser cualquier tipo de grupo hidrocarbilo que comprenda átomos de C y H y pueden incluir, por ejemplo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos alqueno, grupos cicloalqueno, grupos aromáticos; y puede ser lineal o ramificado.

35

El organosilano de Fórmula (II), también llamado simplemente silano de fórmula (II) puede definirse como un silano reactivo, es decir, un silano que tiene un grupo reactivo orgánico, y el organosilano de fórmula (I) también simplemente se llama silano de fórmula (I) puede definirse como un silano no reactivo, es decir, un silano que no tiene ningún grupo reactivo orgánico.

40

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

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

50 - R es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 16 átomos de carbono, más preferentemente de 8 a 12 átomos de carbono opcionalmente interrumpido por al menos un heteroátomo, seleccionado entre átomos de oxígeno y nitrógeno; un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de C, por ejemplo átomos de 6C (ciclohexilo); un grupo arilo que tiene 3 a 20 átomos de C tal como un grupo fenilo; un grupo alquilo (1 a 20C) -arilo (3 a 20C); o un grupo arilo (3 a 20C) -alquilo (1 a 20C); y R está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en átomos de halógeno y grupos amino (NH₂).

50

55 Todos los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados.

55

En particular, el grupo alquilo o cicloalquilo de R puede estar perfluorado. Preferentemente, el silano de fórmula (II) es un organomono(trialcoxisilano) en el que:

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

65 - R¹ es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 16 átomos de carbono, más preferentemente de 8 a 12 átomos de carbono, opcionalmente interrumpido por al menos un heteroátomo, seleccionado entre átomos de oxígeno y nitrógeno; un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de C, por ejemplo átomos de 6C (ciclohexilo); un grupo arilo que tiene 3 a 20 átomos de C tal como

un grupo fenilo; un grupo alquilo (1 a 20C) -arilo (3 a 20C); o un grupo arilo (3 a 20C) -alquilo (1 a 20C); R¹ que comprende (transportar) al menos un grupo funcional radicalicamente polimerizable capaz de polimerizar con uno del grupo funcional radicalicamente polimerizable del material curable por radiación, y R¹ estar opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en átomos de halógeno y grupos amino.

Todos los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados.

Ventajosamente, los grupos funcionales radicalicamente polimerizables de la resina curable por radiación y del silano de fórmula (II) se seleccionan entre el grupo que consiste en grupos funcionales acrilato, metacrilato, vinilo y tiol.

Los grupos funcionales radicalicamente polimerizables de la resina curable por radiación y del silano de fórmula (II) pueden ser iguales o diferentes.

El material curable por radiación es diferente de los silanos (I) y (II) y no es un silano. El silano (I) es diferente del silano (II).

Al igual que las composiciones curables de la técnica anterior, las composiciones curables de acuerdo con la invención son líquidas a temperatura ambiente y están libres de disolventes orgánicos y libres de agua.

Por sin disolvente (o sin agua) generalmente se entiende que la composición curable comprende menos del 5 % en peso de disolvente orgánico (agua), preferentemente menos del 1 % en peso de disolvente (agua) del peso total de la composición, más preferentemente 0 % en peso de disolvente orgánico (agua).

Por lo tanto, las composiciones curables de la invención tienen las ventajas de ser formulaciones 1-K, coloreadas o no, pigmentadas o no, sin disolventes y sin agua, que son estables durante un largo período de tiempo, por ejemplo de al menos 6 meses, y preferentemente al menos un año, hasta que esté expuesto a una radiación como la luz UV.

Las composiciones de acuerdo con la invención son estables durante un largo período de tiempo, es decir, no exhiben ningún deterioro de sus propiedades durante un período de tiempo, por ejemplo de al menos 6 meses, y preferentemente al menos un año.

Las composiciones curables de acuerdo con la invención son fundamentalmente diferentes de la composición de la técnica anterior en que comprenden:

- un material curable por radiación que es específicamente un material curable por radiación radical, es decir, material polimerizable y/o reticulable tal como una resina,
- una combinación específica de un silano no reactivo de fórmula (I) y de un silano reactivo de fórmula (II), es decir, el silano de fórmula (I) no se usa solo, y
- tanto un fotoiniciador catiónico como un fotoiniciador radical.

Tal combinación de un material curable por radiación tal como una resina, que es específicamente un material radical curable por radiación tal como una resina, dicho material se combina a su vez con una combinación específica de un silano no reactivo de fórmula (I) y de un el silano reactivo de (II), y tanto con un fotoiniciador catiónico como con un fotoiniciador radical no se describe ni sugiere en la técnica anterior como se representa, por ejemplo por los documentos citados anteriormente.

Las capas híbridas de sol-gel preparadas sobre una superficie de un sustrato, especialmente un sustrato metálico, usando la composición curable de acuerdo con la invención sorprendentemente tienen una combinación única de propiedades beneficiosas que nunca se obtuvo hasta ahora usando las composiciones curables según la técnica anterior. Arte que no contiene una combinación de un material curable por radiación que es específicamente un material radical curable por radiación, combinándose dicho material con una combinación específica de un silano no reactivo de fórmula (I) y de un silano reactivo de (II), es decir, el silano de Fórmula (I) no se usa solo, y con un fotoiniciador catiónico y un fotoiniciador radical.

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

En otras palabras, al contrario de las composiciones de curado de la técnica anterior, las capas híbridas de sol-gel preparadas sobre una superficie de un sustrato usando las composiciones curables de acuerdo con la invención tienen una resistencia a la corrosión sobresaliente y, sorprendentemente, también tienen capas de gel sol híbrido de la técnica anterior, excelentes propiedades mecánicas, propiedades de adhesión y excelente resistencia química, especialmente resistencia a los disolventes.

5 Específicamente, las capas híbridas sol-gel preparadas sobre una superficie de un sustrato, especialmente un sustrato metálico, por ejemplo, un sustrato de aluminio o aleación de aluminio, al usar la composición curable de acuerdo con la invención proporciona una resistencia a la corrosión en la prueba de pulverización neutra, de acuerdo con la norma NF EN ISO 9227: 2007 mayor que 1000 horas, preferentemente mayor que 2000 horas y más preferentemente mayor que 3000 horas; y las capas híbridas de sol-gel preparadas en una superficie de un sustrato, especialmente un sustrato metálico, por ejemplo, un sustrato de aluminio o aleación de aluminio (tal como una aleación de aluminio 2024 T3), al usar la composición curable de acuerdo con la invención también tiene, al mismo tiempo, una resistencia al disolvente determinada de acuerdo con la norma ISO 2812-1: 1993 mayor de 2 horas, preferentemente mayor de 24 horas.

15 Las capas híbridas de sol-gel preparadas en una superficie de un sustrato, especialmente un sustrato metálico, por ejemplo, un sustrato de aluminio o aleación de aluminio, al usar la composición curable de acuerdo con la invención, también tiene buenas propiedades de adhesión, como lo demuestra el hecho de que pasan la prueba de corte transversal de acuerdo con la norma ISO 2409: 2003.

20 El material que forma la capa híbrida sol-gel preparada curando la composición curable de la invención comprende una red tridimensional orgánica que resulta de la polimerización radical y la reticulación de los grupos funcionales radicalmente polimerizables del material curable por radiación y de los grupos funcionales radicalmente polimerizables del silano de fórmula (II) (es decir, la parte reactiva orgánica del silano reactivo (II) copolimeriza con el material curable por radiación) y una red inorgánica tridimensional resultante de la polimerización sol-gel del silano de fórmula (I) con el silano de fórmula (II).

25 La polimerización radical es iniciada por el fotoiniciador radical mientras que la polimerización sol-gel es iniciada por el fotoiniciador catiónico.

Todas las reacciones de polimerización, por ejemplo, las reacciones de fotopolimerización tienen lugar al mismo tiempo, es decir, proceden simultáneamente.

30 En el material resultante, la red orgánica y la red inorgánica están interpenetradas, entremezcladas. Además, existen enlaces covalentes entre las redes orgánicas e inorgánicas. Dichos enlaces covalentes se crean por reacción entre los grupos funcionales radicalmente polimerizables de la resina curable por radiación y los grupos funcionales radicalmente polimerizables del silano de fórmula (II).

35 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, la resistencia a la corrosión se imparte a dicho material que forma la capa híbrida sol-gel por el silano de fórmula (I), especialmente el grupo hidrocarbilo, por ejemplo, grupos alquilo de los mismos.

40 Sin embargo, cuando la red inorgánica de sol-gel se basa solo en tales silanos, la resistencia al disolvente y la resistencia mecánica de la capa son pobres.

45 De acuerdo con la invención, las fuerzas de las redes orgánicas e inorgánicas se incrementan mediante la adición de un "agente de acoplamiento" tal como el silano o la fórmula (II). La densidad de reticulación global del material aumenta globalmente.

50 Preferentemente, la concentración del material curable por radiación tal como una resina es de 10 % a 50 % en peso, preferentemente de 20 % a 40 % en peso, más preferentemente de 25 % a 35 % en peso del peso total de la radiación material curable, el silano de fórmula (I) y el silano de fórmula (II); la concentración del silano de fórmula (I) (por ejemplo, el organomonotri(alcoxisilano)) es del 10 % al 50 % en peso, preferentemente del 20 % al 40 % en peso, más preferentemente del 25 % al 35 % en peso, del peso total del material curable por radiación, el silano de fórmula (I) y el silano de fórmula (II); y la concentración del silano de fórmula (II) es del 10 % al 50 % en peso, preferentemente del 20 % al 40 % en peso, más preferentemente del 25 % al 35 % en peso del peso total del material curable por radiación, el silano de fórmula (I) y el silano de fórmula (II).

55 Otra ventaja de las composiciones de acuerdo con la invención es que hacen posible obtener películas de sol-gel híbridas, secas, curadas, que tienen un espesor alto que varía generalmente de 1 a 80 μm o incluso más, dependiendo de la formulación, preferentemente de 5 a 45 μm , más preferentemente de 10 μm a 30 μm .

60 Este espesor se obtiene en una sola capa mediante una deposición en un solo paso, mediante técnicas como el recubrimiento con barra, el recubrimiento con rodillo, la inmersión, la aspersion o la pulverización.

65 Las composiciones de acuerdo con la invención no se aplican utilizando baños, por lo tanto, ahorro, energía, agua y mantenimiento. Esta es también una de las razones por las cuales las composiciones de la invención pueden usarse no solo para preparar y revestir partes elementales sino también partes ensambladas (por ejemplo, alas, aviones) que pueden tener tamaños grandes y/o formas complejas.

Las películas de este tipo solo pueden prepararse con la mayoría de los soles o composiciones de la técnica anterior mediante tratamientos superficiales sucesivos y/o deposiciones de dos o más capas y en una pluralidad de operaciones de aplicación.

- 5 Además, las películas preparadas a partir de las composiciones curables de acuerdo con la invención son de excelente calidad y, en particular, tienen un espesor regular, sin hundimientos.

- 10 En virtud, en particular del aumento en el espesor seco depositado por capa, que varía, por ejemplo, de 1 a 80 μm o más, el rendimiento intrínseco de protección contra la corrosión de las películas curadas, capas, obtenidas de las composiciones de acuerdo con la invención se mejora significativamente en relación con el de las películas y capas de sol-gel e híbridas sol-gel, obtenidas de los soles de la técnica anterior.

También se obtienen excelentes resultados para la corrosión filiforme.

- 15 En otras palabras, se demuestra que la película, capa, de acuerdo con la invención logra protección contra la corrosión que es proporcionada por un efecto de capa de barrera debido a la película, capa, por sí misma, y, sorprendentemente, lo hace a pesar del hecho de que, generalmente, no se incorporan agentes anticorrosivos en la película, capa, de acuerdo con la invención.

- 20 El nivel de protección contra la corrosión obtenido con la película, capa, sol-gel híbrida de la invención sola se logra con una capa cuyo espesor en seco es generalmente de 1 μm a 80 μm , preferentemente de 5 μm a 45 μm , más preferentemente de 10 μm hasta 30 μm en una amplia variedad de soportes, tal como, por ejemplo, aluminio, titanio, acero inoxidable, materiales compuestos, plásticos, vidrios, etc., que pueden haber sido pretratados.

- 25 Por lo tanto, las composiciones de acuerdo con la invención pueden usarse no solo para preparar recubrimientos híbridos de sol-gel que son sustituidos por recubrimientos de conversión de cromato, sino que también pueden usarse para preparar imprimaciones híbridas de sol-gel, pinturas híbridas de sol-gel y recubrimientos híbridos de sol-gel para aplicaciones específicas como monocapa para recubrimientos Direct-To-Metal (DTM) que tienen propiedades de protección y corrosión muy altas para fines generales de la industria.

- 30 Por material curable por radiación se entiende un material que puede ser polimerizados y/o reticulados por radiación, generalmente luz (por ejemplo, luz UV), es decir, un material que es polimerizable y/o reticulable por radiación.

Dicho material curable por radiación comprende al menos dos grupos funcionales radicalicamente polimerizables.

- 35 Preferentemente, dicho material comprende de 2 a 5 grupos funcionales polimerizables, por ejemplo, 2, 3, 4 o 5 grupos funcionales polimerizables, más preferentemente 2 grupos funcionales y, preferentemente, el silano de fórmula (II) comprende 1 a 4 grupos funcionales polimerizables, por ejemplo, 1, 2, 3 o 4 grupos funcionales polimerizables, preferentemente un grupo funcional polimerizable.

- 40 Como ya se ha indicado anteriormente, dichos grupos funcionales radicalicamente polimerizables pueden seleccionarse de entre el grupo que consiste en grupos funcionales acrilato, metacrilato, vinilo y tiol.

- 45 Dicho material curable por radiación generalmente se denomina resina y puede ser un polímero, oligómero o prepolímero.

Por lo tanto, el material curable por radiación, es decir, polimerizable y reticulable, tal como una resina, puede seleccionarse del grupo que consiste en materiales terminados en acrilato, metacrilato, vinilo o tiol (estándar).

- 50 Por materiales terminados en acrilato, metacrilato, vinilo o tiol generalmente se entiende que cada grupo reactivo de dicho material es un grupo funcional acrilato, metacrilato, vinilo o tiol.

- 55 Ventajosamente, la resina curable por radiación se selecciona de entre el grupo que consiste en dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, 1,12-dimetacrilato de dodecanodiol, diacrilato de 1,10-dimetilcricilato de decanodiol, dimetacrilato de triciclohexanodimetanol, epoxi metacrilato de bisfenol A, diacrilato de tripropilenglicol, u oligómeros de acrilato o metacrilato, tales como los productos conocidos con los nombres SB500E50, Rokracure® VP 5550, Rokracure® VP5762SR802, Ebecryl® 171, Laromer® LR9013, Ebecryl® 3416, Ebecryl®110, Ebecryl®3300 y mezclas de los mismos.

- 60 El silano de fórmula (I), por ejemplo el organomono(trialcoxisilano) de fórmula (I), puede seleccionarse entre el grupo que consiste en feniltrimetoxisilano (Phenyl TMS), ciclohexiltrimetoxisilano (Ciclohexyl TMS), isobutiltrimetoxisilano (Iso-Butyl TMS), iso-octiltrimetoxisilano (Iso-Octyl TMS), alquilo lineal (de 1 a 20 C) trimetoxisilanos ($C_n\text{TMS}$), preferentemente alquilo lineal (de 1 a 8C) trimetoxisilanos ($C_n\text{TMS}$ con $1 \leq n \leq 12$ preferentemente $4 \leq n \leq 8$), 3-aminopropiltrimetoxisilano y mezclas de los mismos; preferentemente, el organomono(trialcoxisilano) puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en iso-octiltrimetoxisilano, alquilo lineal (de 4 a 8C) trimetoxisilanos (de $C_4\text{TMS}$ a $C_8\text{TMS}$), y sus mezclas.

Se ha demostrado que se obtiene una protección óptima contra la corrosión cuando se usa C₈TMS

- 5 El silano de fórmula (II), por ejemplo el organomono(trialcoxisilano) de fórmula (II), comprende al menos un grupo funcional radicalicamente polimerizable, preferentemente de 1 a 4 grupos funcionales radicalicamente polimerizables, por ejemplo, 1, 2, 3 o 4 grupos funcionales radicalicamente polimerizables, más preferentemente un grupo funcional radicalicamente polimerizable.
- 10 Dicho silano, por ejemplo organomono(trialcoxisilano) de fórmula (II) puede seleccionarse de entre los silanos, por ejemplo organomono(trialcoxisilano) de fórmula (I), mencionado anteriormente, con la condición de que R¹ comprende al menos un grupo funcional radicalicamente polimerizable, preferentemente un grupo radicalicamente polimerizable seleccionado preferentemente de entre grupos funcionales acrilato, metacrilato, vinilo y tiol radicalicamente polimerizables.
- 15 Dichos grupos polimerizables por radiación se seleccionan, preferentemente, de entre grupos funcionales acrilato, metacrilato, vinilo y tiol radicalicamente polimerizables. Preferentemente, el silano, por ejemplo, organomono(trialcoxisilano) de fórmula (II), se elige de entre: 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS), acrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (APTMS), 3-mercaptopropil trimetoxisilano, viniltrimetoxisilano y mezclas de los mismos.
- 20 La proporción relativa en peso del silano (no reactivo) de fórmula (I) y el silano de fórmula (II) puede ser del 50 % en peso al 150 % en peso, preferentemente del 80 % en peso al 120 % en peso, más preferentemente, dicha proporción puede ser del 100 % en peso.
- 25 La concentración del fotoiniciador catiónico puede ser del 0,5 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 5 % en peso, más preferentemente del 0,75 % al 3 % en peso del peso total de la composición.
- El fotoiniciador catiónico puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en sales de onio, complejos organometálicos y fotoácidos no iónicos.
- 30 Las sales de onio se pueden seleccionar del grupo que consiste en sales de diarylodonio y derivados de las mismas, sales de triarilsulfonio y derivados de las mismas, y mezclas de las mismas. Dichas sales de onio tienen, preferentemente, aniones hexafluoroantimonato, hexafluorofosfato o tetrafluoroborato. Preferentemente, las sales de onio pueden seleccionarse del grupo que consiste en hexafluorofosfato de (4-metilfenil)[4-(2-metilpropil)fenil]yodonio, hexafluorofosfato de bis-(4-metil-fenil)yodonio, hexafluorofosfato de bis(dodecilfenil)yodonio, hexafluorofosfato de 9-(4-hidroxietoxifenil)tiantrenio, triflato de difenilyodonio y mezclas de los mismos.
- 35 Los complejos organometálicos pueden seleccionarse de entre sales de metalocenio, preferentemente entre sales de ferrocenio, tales como hexafluorofosfato de ciclopentadienilcumen-hierro.
- 40 Los fotoácidos no iónicos se pueden seleccionar de entre el grupo que consiste en ácido alquil/aryl sulfónico, ácidos sulfónicos fluorados, sulfonimidaz, ácidos tetraaryl borónicos y mezclas de los mismos.
- Ejemplos de tales fotoácidos no iónicos son los productos conocidos con los nombres comerciales de PAG 103 y PAG 121.
- 45 El fotoiniciador catiónico se puede combinar con un sensibilizador.
- 50 Cuando la composición es una composición que contiene una cantidad elevada de pigmento(s), por ejemplo del 10 % al 50 % en peso, preferentemente del 20 % al 30 % en peso del peso total de la composición, se deben usar fotoiniciadores catiónicos, tales las sales de triarilsulfonio sustituidas.
- La absorción en longitudes de onda más largas puede obtenerse mediante sensibilización con sensibilizadores tales como tioxantonas o antracenos.
- 55 Dichas composiciones, y especialmente las composiciones que contienen una cantidad elevada de pigmentos, se pueden usar para preparar "DTM", es decir, recubrimientos Direct To Metal, que comprenden una única capa híbrida sol-gel de acuerdo con la invención depositada directamente sobre una superficie de metal o de aleación de metal.
- 60 La concentración del fotoiniciador radical puede ser del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 5 % en peso, más preferentemente del 0,75 % al 3 % en peso del peso total de la composición.
- 65 El fotoiniciador radical puede seleccionarse de entre los fotoiniciadores de tipo I que consisten en hidroxiacetofenonas, alquilaminoacetofenonas, bencilcetales y dialcoxiacetofenonas, éteres de benzoína, óxidos de fosfina, preferentemente x-hidroxicetonas o derivados de los mismos y, más preferentemente, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, fenil-bis (óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina), 2-benzoilpropan-2-ona y mezclas de los mismos.

Un fotoiniciador radical más preferido es 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona.

Quando la composición es una composición que contiene una cantidad elevada de pigmento(s), por ejemplo del 10 % al 50 %, preferentemente del 20 % al 30 % en peso del peso total de la composición, se usan sistemas fotoiniciadores de radicales de tipo II específicos basados en fotoiniciadores capaces de extraer electrones o hidrógeno de sus estados excitados, tales como benzofenona, tioxantona, antraquinona y alcamforquinona y derivados de los mismos.

Los compuestos capaces de donar un electrón o hidrógeno son coiniciadores, tales como aminas, tioles, alcohol, sales de borato y generalmente deben usarse.

Dichas composiciones, y especialmente las composiciones que contienen una cantidad elevada de pigmentos, pueden usarse para preparar "DTM", es decir, recubrimientos Direct-to-Metal que comprenden una única capa híbrida sol-gel de acuerdo con la invención depositada directamente sobre una superficie de metal o de aleación de metal.

La composición de acuerdo con la invención puede comprender además al menos un inhibidor de la corrosión. Sin embargo, debe señalarse que, sorprendentemente, se obtiene una resistencia a la corrosión sobresaliente incluso en ausencia de cualquier inhibidor de la corrosión en la composición de la invención.

No hay ninguna limitación sobre los inhibidores de la corrosión que pueden usarse en las composiciones de acuerdo con la invención.

Cualquiera de los inhibidores de la corrosión conocidos en la bibliografía puede usarse en las composiciones de acuerdo con la invención.

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

Preferentemente, dicho inhibidor de la corrosión puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en óxido de praseodimio (III), sílice amorfa sintética intercambiada con iones de calcio, hidrato de polifosfato de estroncio y aluminio, sulfato de bario, nitroisofalato de cinc, óxido de estaño antimonio, fosfosilicato de estroncio calcio organofilizado, fosfato cinc organofilizado, molibdato de cinc, polifosfato de aluminio modificado, nanopartículas de molibdeno, β -ciclodextrina, 2-mercaptobenzotiazol y mezclas de los mismos; más preferentemente, el inhibidor de la corrosión puede seleccionarse entre el grupo que consiste en óxido de praseodimio (III), sílice amorfa sintética intercambiada con iones de calcio, hidrato de polifosfato de estroncio y aluminio, y mezclas de los mismos. La concentración del inhibidor de la corrosión puede ser del 1 % al 20 % en peso, preferentemente del 5 % al 10 % en peso del peso total de la composición.

La composición de acuerdo con la invención puede comprender además al menos un agente humectante.

Dicho agente humectante puede estar presente en una cantidad de 0,03 % y 5 % en peso, preferentemente de 0,1 % y 0,7 % en peso.

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

La composición de acuerdo con la invención puede comprender además al menos una carga.

La composición de acuerdo con la invención puede comprender además al menos un colorante y/o pigmento.

En una realización específica, la invención se refiere a una composición para hacer una capa híbrida sol-gel sobre una superficie de sustrato que comprende una resina radical curable por radiación y alcoxisilanos monosililados, en presencia de al menos un fotoiniciador, caracterizado por que comprende:

- a) Una resina radical curable por radiación, preferentemente una resina de (met)acrilato,
- b) La combinación de al menos dos alcoxisilanos monosililados; siendo el primer alcoxisilano monosililado un trialcoxisilano organomonosililado de fórmula IA:



siendo R' un grupo metilo o etilo,

siendo R una cadena alquilo lineal o ramificada, un grupo cicloalquilo o fenilo, siendo el segundo alcoxisilano un trialcoxisilano organomonosililado de fórmula IIA:



siendo R' un grupo metilo o etilo,

siendo R¹ una cadena alquilo lineal o ramificada, un cicloalquilo o un fenilo, portando R¹ una función (met)acrilato,

c) un fotoiniciador catiónico y/o un fotoiniciador radical.

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

- (i) 2 % en peso de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona;
- (ii) 0,5 % en peso de hexafluorofosfato de (4-metilfenil)[4-(2-metilpropil)fenil]yodonio;
- (iii) 0,5 % en peso de agente humectante: polidimetilsiloxano modificado con poliéter;
- (iv) el material restante es dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, n-octil trimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS) o acrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (APTMS) en proporciones iguales.

La invención proporciona además un método para preparar una capa híbrida sol-gel sobre una superficie de un sustrato en el que:

- una composición curable como se ha descrito anteriormente se deposita en la superficie para dar una capa de la composición en la superficie del sustrato;
- dicha capa de la composición se cura por exposición a una radiación, preferentemente a la luz ultravioleta, y a la humedad atmosférica ambiente, por lo que se obtiene una capa híbrida sol-gel en la superficie del sustrato.

Ventajosamente, en una sola operación, se deposita una capa de la composición para dar una capa híbrida sol-gel con un espesor en seco de 1 µm a 80 µm, preferentemente de 5 a 45 µm, más preferentemente de 10 a 30 µm.

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

Preferentemente, la composición se aplica por pulverización o recubrimiento con rodillo de una manera muy simple, similar a la aplicación de una pintura o barniz.

El método de acuerdo con la invención exhibe todas las ventajas resultantes del uso de la composición curable de acuerdo con la invención, como se ha descrito anteriormente. En particular, el método de acuerdo con la invención permite la preparación de capas con un alto espesor en seco, en una sola etapa, de una sola vez (una sola pasada) para reemplazar las capas y recubrimientos de conversión.

El resultado es una ganancia sustancial de tiempo. A modo de ejemplo, se puede aplicar una película con un espesor de 1 µm a 80 µm, preferentemente de 5 µm a 45 µm, más preferentemente de 10 µm a 30 µm de manera similar a la aplicación de un barniz o pintura pero con un tiempo de secado de unos pocos segundos en lugar de varias horas para los sistemas convencionales de imprimación y pintura. Eso permitirá reducir drásticamente los ciclos de producción.

De manera similar, con el método de la invención no es necesario realizar goteo o aspersion prolongada de la manera descrita en ciertos documentos de la técnica anterior para obtener la deposición de una capa de igual espesor.

El espesor seco deseado de la capa depositada se puede obtener fácilmente modificando, por ejemplo, la configuración de la pistola o pistolas, el tipo de pistola, el número de estas pistolas y la distancia de aplicación. Se obtiene rápidamente una capa gruesa, que tiene un espesor de 1 µm a 80 µm, preferentemente de 5 µm a 45 µm, y más preferentemente de 10 µm a 30 µm sin contacto prolongado o goteo. La capa gruesa obtenida es de excelente calidad, uniforme y sin hundimientos.

El método de acuerdo con la invención es, por lo tanto, simple, fiable, rápido y menos costoso que los procesos de la técnica anterior.

El método para preparar y aplicar una capa híbrida sol-gel de acuerdo con la invención puede integrarse fácilmente en una línea convencional existente que incluye otros tratamientos del sustrato antes o después de la preparación de la capa híbrida sol-gel, con ganancias sustanciales en productividad.

El curado de la capa aplicada se logra sin calentamiento simplemente por exposición a una radiación como la luz UV, ahorrando así energía.

5 Esta es también una de las razones por las que las composiciones de la invención pueden usarse no solo para recubrir partes elementales sino también piezas ensambladas (por ejemplo, alas, aviones) que pueden tener tamaños grandes y/o formas complejas. La composición aplicada a tales partes ensambladas se puede curar y secar fácilmente por exposición a una radiación, mientras que tal curado y secado no habrían sido posibles por calentamiento.

10 Por último, el método de acuerdo con la invención es compatible con el medio ambiente y cumple con las directivas más recientes relacionadas con la protección del medio ambiente, debido al hecho de que la composición curable está libre de disolventes orgánicos.

15 Ventajosamente, dicha superficie está recubierta solo con dicha capa híbrida sol-gel, que contiene preferentemente un tinte y/o pigmento, formando así una monocapa sobre dicha superficie (no se prepara ninguna otra capa de recubrimiento sobre dicha superficie y no se prepara otra capa, depositada sobre dicha capa híbrida sol-gel), preferentemente el sustrato está hecho de un metal o una aleación metálica y dicha monocapa es un denominado recubrimiento Direct-To-Metal o "DTM".

La invención también se refiere a una capa híbrida sol-gel preparada por el método anterior.

20 Dicha capa híbrida sol-gel generalmente tiene una resistencia a los disolventes determinada de acuerdo con la norma ISO 2812-1:1993 de más de 2 horas, preferentemente de más de 24 horas y buenas propiedades de adhesión como ya se ha mencionado anteriormente.

25 La invención también se refiere a un sustrato que comprende al menos una superficie recubierta con al menos una de tales capas híbridas sol-gel como se describe anteriormente.

Ventajosamente, dicha superficie está recubierta solo con dicha capa híbrida sol-gel (no está presente otra capa de recubrimiento), que contiene, preferentemente, al menos un tinte y/o pigmento.

30 En otras palabras, preferentemente la capa híbrida sol-gel puede aplicarse como monocapa, coloreada o no, pigmentada o no sobre la superficie del sustrato.

35 En ese caso, dicha capa híbrida sol-gel puede reemplazar 2, 3 o incluso 4 capas o capas, por ejemplo, anodización o conversión o capas o recubrimientos de cromato, imprimaciones anticorrosión e incluso recubrimientos decorativos de pintura.

En otras palabras, una capa híbrida sol-gel única de este tipo puede usarse sola como recubrimiento anticorrosivo, protector y posiblemente decorativo.

40 Dicha capa híbrida sol-gel individual forma, por lo tanto, un mono-recubrimiento en la superficie del sustrato, más preferentemente hecho de un metal o una aleación de metal, dicho mono-recubrimiento es un denominado recubrimiento Direct-to-Metal o DTM.

45 Dichos sustratos pueden ser, o pueden ser parte de, una aeronave, tal como un avión, un hidroavión, un bote volador, un helicóptero; un vehículo aeroespacial; una embarcación marina; una plataforma en alta mar; un vehículo de motor como un automóvil.

50 La invención se refiere además al uso de dicha capa híbrida sol-gel preparada por el método de acuerdo con la invención para impartir resistencia a la corrosión a una superficie de un sustrato, en particular a una superficie de un sustrato hecho de un material seleccionado de metales tales como aluminio, aleaciones metálicas tales como aleaciones de aluminio y materiales compuestos que comprenden un metal o una aleación metálica.

55 Preferentemente, el sustrato está hecho de aluminio o de una aleación de aluminio y la capa híbrida sol-gel imparte una resistencia a la corrosión a la superficie en la prueba de rociado de agua salina, de acuerdo con la norma NF EN ISO 9227: 2007, de más de 1.000 horas, preferentemente de por encima de 2.000 horas, y más preferentemente por encima de 3000 horas.

60 Ventajosamente, dicha superficie está recubierta solo con dicha capa híbrida sol-gel (curada); en otras palabras, dicha capa híbrida sol-gel se usa sola, como una capa única (monocapa), en la superficie.

En otras palabras, dicha capa híbrida sol-gel única forma una denominada "monocapa" en dicha superficie.

65 Cuando dicha superficie es una superficie metálica o de aleación metálica, tal monocapa se denomina recubrimiento "DTM" (Direct-To-Metal).

Dicho recubrimiento híbrido sol-gel "DTM" proporciona propiedades muy altas de corrosión y protección y

posiblemente propiedades decorativas (por ejemplo, cuando la capa comprende un tinte y/o pigmento) al sustrato.

La razón de esto es que se ha descubierto que la capa híbrida sol-gel de acuerdo con la invención, o preparada por el método de acuerdo con la invención, hace posible, sorprendentemente, sola, sin ninguna otra capa, como una
 5 capa de imprimación o pintura que se usa para impartir al mismo tiempo resistencia a la corrosión, protección contra el estrés químico y por arañazos y/o función decorativa a dicha superficie, tal como una superficie de metal o aleación de metal.

Esto hace posible evitar la deposición de capas adicionales además de la capa de gel sol híbrido, y da como
 10 resultado un ahorro de dinero, tiempo y peso, que es de particular interés, por ejemplo, en el campo aeroespacial.

Finalmente, el método de acuerdo con la invención es, por lo tanto, simple, fiable, rápido y menos costoso que los métodos de la técnica anterior porque una sola etapa de recubrimiento y una sola capa podrían reemplazar a varias.

15 Sin embargo, la invención también proporciona un método para preparar un recubrimiento que comprende dos o más capas sobre una superficie de un sustrato, siendo al menos una de estas capas una capa híbrida sol-gel preparada por el método descrito anteriormente.

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

- Se prepara una primera capa híbrida sol-gel sobre dicha superficie; entonces
- Una o más capas adicionales (también llamadas "sobrecapa(s)") se aplican a dicha capa híbrida sol-gel, seleccionándose dichas otras capas, por ejemplo, de imprimación anticorrosiva, decorativa pintura, capa superior, capa transparente, sellador, adhesivo y capas de resina.

Dicha capa o capas distintas de la primera capa híbrida sol-gel se pueden aplicar a la capa híbrida sol-gel inmediatamente después de su preparación, es decir, inmediatamente después de la aplicación y las etapas de curado, o bien dicha capa o capas se pueden aplicar a la capa híbrida de sol-gel dentro de cierto tiempo después de su preparación, por ejemplo, un tiempo de varios días (por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 10) o meses (por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 10), hasta diez años.

La razón de esto es que, dado que la primera capa híbrida sol-gel posee por sí misma propiedades anticorrosión, no es necesario proporcionarle otras capas de inmediato.

El recubrimiento híbrido sol-gel protege el sustrato de cualquier corrosión que pueda ocurrir durante el ciclo de fabricación de piezas elementales o de piezas ensambladas, tal como un avión, antes de pintar.

Además, debido a su resistencia mecánica, la película, capa híbrida sol-gel, también protege el sustrato de arañazos;

En el caso de operaciones de reparación locales, la composición curable de acuerdo con la invención puede aplicarse al área para recubrir (reparar) y luego exponer a la lámpara UV.

45 Opcionalmente, se puede proporcionar una capa intermedia o "intercapa" en la primera capa híbrida sol-gel para adaptar y optimizar la compatibilidad de la capa híbrida sol-gel con la otra capa o capas, sobrecapas.

Por lo tanto, una capa intermedia reactiva posiblemente se puede aplicar a la capa híbrida sol-gel para permitir una buena adhesión/humectabilidad de la otra u otras capas como imprimaciones o capas de pintura, incluso después de un período de tiempo más o menos largo entre que el gel sol cure y el posterior sobrecubrimiento por sistemas de imprimación o pintura. Dicha(s) otra(s) capa(s) es(son), preferentemente, capa(s) híbrida(s) sol-gel preparada(s) por el método de acuerdo con la invención.

Por lo tanto, también es posible depositar dos o más capas híbridas de sol-gel para formar un recubrimiento multicapa, cada capa con una composición diferente de la capa anterior y de la siguiente capa, y cada capa depositada exhibe propiedades diferentes, seleccionadas de las propiedades que se detallan a continuación.

En términos generales, es posible depositar, por ejemplo, de 1 a 5 capas híbridas de sol-gel, preferentemente de 2 a 3 capas híbridas sol-gel.

Por lo tanto, el recubrimiento puede comprender, preferentemente consistir en, dos o más capas híbridas sol-gel idénticas o diferentes de acuerdo con la invención seleccionadas, por ejemplo, de las capas híbridas sol-gel que tienen las propiedades particulares descritas más adelante y, opcionalmente, una o más de otras capas seleccionadas, por ejemplo, capas de pintura, imprimación, masilla, adhesivo o resina.

La invención se entenderá mejor a partir de una lectura de la descripción detallada a continuación, que se

proporciona esencialmente en relación con el proceso de preparación de una capa híbrida sol-gel sobre una superficie de un sustrato.

Descripción detallada de la invención

5 Este proceso comprende primero el depósito en dicha superficie de una composición curable con el fin de obtener una capa híbrida sol-gel en la superficie del sustrato.

10 El sustrato de acuerdo con la invención puede ser cualquier material capaz de recibir una capa híbrida sol-gel. El proceso de acuerdo con la invención se aplica a materiales muy diversos con excelentes resultados en términos de las propiedades de la capa resultante.

15 El sustrato generalmente está hecho de un material seleccionado de metales; aleaciones metálicas; vidrios orgánicos o inorgánicos; polímeros orgánicos tales como plásticos; madera; cerámica; textiles; hormigones papeles; piedra; fibras de carbono y compuestos de fibras de carbono; y materiales compuestos que comprenden dos o más de los materiales mencionados anteriormente; estos materiales están opcionalmente chapados y/o tratados superficialmente y/o recubiertos, por ejemplo, pintados.

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

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

25 Las aleaciones de titanio incluyen las aleaciones Ti-6-4, Ti-15-3-3-3, Ti-6-2-2-2-2 y Ti-3-2.5.

30 El sustrato puede tomar cualquier forma, pero generalmente toma la forma de una placa, lámina, panel o papel de aluminio. Sin embargo, el proceso de acuerdo con la invención permite que las capas se depositen en superficies incluso de geometría altamente compleja. La superficie sobre la cual se deposita la capa puede ser solo parte de la superficie total del sustrato, pero también puede ser la totalidad de dicha superficie; por ejemplo, con el proceso de acuerdo con la invención, se puede depositar una capa en ambas caras de un sustrato de lámina.

35 Antes del depósito de la composición en la superficie, generalmente es preferente limpiar y/o activar y/o desoxidar la superficie, por ejemplo mediante un tratamiento químico y/o físico y/o mecánico.

40 Esto se debe a que dicha limpieza es importante para obtener una adhesión efectiva de la capa que se deposita. El experto en la materia conoce estos procesos de limpieza: pueden implicar la limpieza por un método húmedo, por ejemplo, por soluciones ácidas o básicas, o desengrase alcalino o con disolvente, o bien la limpieza por un método seco, por ejemplo por granallado y/o arenado y/o ignición (tratamiento con llama).

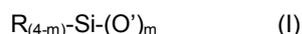
Para ciertos soportes, se puede agregar un tratamiento particular del tipo promotor de adhesión.

45 Los tratamientos de limpieza y/o activación de este tipo son conocidos por la persona experta y se describen ampliamente en la técnica anterior.

En la superficie, preferentemente limpiada y activada, se deposita una composición curable que es, de acuerdo con la invención, una composición curable que comprende:

50 a) al menos un material curable por radiación (polimerizable y/o reticulable) capaz de ser polimerizado y/o reticulado por una reacción de polimerización por radicales tras la exposición a una radiación (también llamado material curable por radiación libre, es decir, material polimerizable y/o reticulable, por ejemplo, resina, o material radical curable por radiación, por ejemplo resina), dicho material curable por radiación que comprende al menos dos grupos funcionales radicalmente polimerizables;

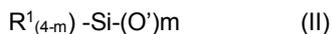
55 b) al menos un silano organofuncional de fórmula (I):



en la que:

- 60
- m es un número entre 1 y 3;
 - OR' es un grupo hidrolizable; y
 - R es un grupo hidrocarbilo que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, seleccionado entre átomos de oxígeno y nitrógeno;

65 c) al menos un silano organofuncional de fórmula (II):



en la que:

- 5
- m es un número entre 1 y 3;
 - OR' es un grupo hidrolizable; y
 - R¹ es un grupo hidrocarbilo que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, seleccionado entre átomos de oxígeno y nitrógeno, y que comprende al menos uno, y preferentemente un grupo funcional radicalmente polimerizable capaz de polimerizar con uno del grupo funcional radicalmente polimerizable del curable por radiación;
- 10
- d) al menos un fotoiniciador catiónico; y
- 15 e) al menos un fotoiniciador radical.

El primer componente esencial de la composición curable de acuerdo con la invención es un material curable por radiación capaz de ser polimerizado y/o reticulado por una reacción de polimerización por radicales tras la exposición a una radiación, también llamada curable por radiación libre, es decir, material polimerizable y/o reticulado, por ejemplo, resina o material radical curable por radiación, por ejemplo, resina.

20

Por material curable por radiación se entiende un material tal como una resina que polimeriza y/o reticula tras la exposición a una radiación.

25 Dicha radiación es, preferentemente, una luz UV, y dicho material se denomina material fotopolimerizable, por ejemplo, esina.

Por material curable por radiación radical por ejemplo, resina, generalmente se hace referencia a un material que está constituido por monómeros u oligómeros que tienen al menos dos radicales polimerizables, por ejemplo, grupo funcional fotopolimerizable, preferentemente grupos acrilato, metacrilato, vinilo o tiol. Dicho material curable por radiación generalmente se denomina resina, y puede ser un polímero, oligómero o prepolímero.

30

Ejemplos de materiales radicales curables por radiación, por ejemplo, resinas, se dan en la Tabla I a continuación:

35

TABLA I

Nombre comercial	Fabricante	Nombre químico	Estructura química
SR348C	SARTOMER	Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (a + b = 3)	
SR239A	SARTOMER	Dimetacrilato de 1,6-hexanodiol	
CD262	SARTOMER	Dimetacrilato de 1,12-dodecanato	
SR834	SARTOMER	Dimetacrilato de triclodecanodimetanol	
CN159	SARTOMER	Metacrilato de bisfenol A epoxi	Desconocido
SB500E50	SARTOMER	Metacrilato oligomérico ácido multifuncional diluido con 50 % de TMPEOTA	Desconocido
Rokracure VP5762	KRAEMER	uretano alifático acrílico	Desconocido
Rokracure VP5550	KRAEMER	resina de uretano modificada	Desconocido
SR802	SARTOMER	diacrilato alcoxlado	Desconocido
SR595	SARTOMER	diacrilato de 1,10-decanediol	
Ebecryl 171	CYTEC	Derivado de ácido metacrilato	Desconocido
Laromer LR 9013	BASF	acrilato insaturado modificado	Desconocido

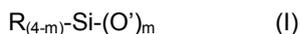
(continuación)

Nombre comercial	Fabricante	Nombre químico	Estructura química
Ebecryl 3416	CYTEC	Acrilato epoxi	Desconocido
TPGDA	CYTEC	Diacrilato de tripropilenglicol	Desconocido
Ebecryl 110	CYTEC	Monoacrilato de fenol etoxilado	Desconocido
Ebecryl 3300	CYTEC	Acrilato de epoxi modificado	Desconocido

Ebecryl® (R) 171, Laromer® (R) LR 9013, SR348C, SR802, SR595 y Rokracure® (R) VP5550 dan los mejores resultados teniendo en cuenta la resistencia a la corrosión de la capa híbrida sol-gel (prueba SST).

5

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



10 en la que:

- m es un número entre 1 y 3;
- OR' es un grupo hidrolizable; y
- R es un grupo hidrocarbilo que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, seleccionado entre átomos de oxígeno y nitrógeno.

15

En el silano de fórmula (I) m puede ser cualquier número del 1 al 3, por ejemplo, 1, 2 o 3. Aunque se apreciará que, en cualquier molécula individual, el número debe ser un número entero, en la práctica, a menos que el material utilizado sea un compuesto único puro, el número puede ser no entero. Preferentemente, m es 3.

20

En el silano de fórmula (I), OR' representa un grupo hidrolizable, preferentemente un grupo alcoxi y, más preferentemente, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y el silano de fórmula (I) se denomina por ejemplo, un organomono (trialcoxisilano) cuando m es 3.

25 Aún más preferentemente, el grupo alcoxi es un grupo lineal.

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

30

Los ejemplos de grupos alcoxi adecuados OR' incluyen los grupos metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, t-butoxi, pentiloxi y hexiloxi. Entre dichos grupos alcoxi, se prefiere el grupo metoxi o etoxi, ya que los alcóxidos más largos tienen una reactividad muy baja para las reacciones de hidrólisis. El grupo metoxi es el grupo alcoxi más preferido porque los metoxisilanos son más reactivos que los etoxisilanos.

35

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

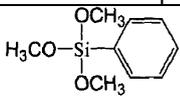
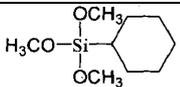
R puede ser un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 16 átomos de carbono, más preferentemente de 8 a 12 átomos de carbono opcionalmente interrumpido por al menos un heteroátomo, seleccionado entre átomos de oxígeno y nitrógeno, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de C, por ejemplo, 6 átomos de C, un grupo arilo que tiene de 3 a 20 átomos de C, tal como un grupo fenilo, un grupo alquil-(de 1 a 20 C)arilo (de 3 a 20 C), o un aril-(de 3 a 20 C)alquilo (de 1 a 20 C), y R está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en átomos de halógeno y grupos amino.

45

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

50

TABLA II.

Nombre químico	Estructura química
Feniltrimetoxisilano	
Ciclohexiltrimetoxisilano	

(continuación)

Nombre químico	Estructura química
Isobutiltrimetoxisilano	
Iso-octiltrimetoxisilano	
Alquiltrimetoxisilano lineal de C1 a C18 (Cn TMS)	
3-aminopropiltrimetoxisilano	

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

5 El tercer componente esencial de la composición curable de acuerdo con la invención es un silano "reactivo" de Fórmula (II) anterior, preferentemente un organomono(trialcoxisilano) de fórmula (II).

10 El silano, preferentemente organomono(trialcoxisilano) de fórmula (II) anterior, se puede seleccionar de cualquiera de los silanos, preferentemente organo(trialcoxisilano) de fórmula (I), mencionado anteriormente con la condición de que R¹ además comprende (lleva) al menos un grupo funcional radicalicamente polimerizable, preferentemente de 1 a 4 grupos funcionales polimerizables por radiación radical, más preferentemente un grupo funcional polimerizable por radiación radical. En otras palabras, el silano de fórmula (II) comprende al menos un grupo funcional radicalicamente polimerizable, preferentemente de 1 a 4 grupos funcionales radicalicamente polimerizables, por ejemplo, 1, 2, 3 o 4 grupos funcionales radicalicamente polimerizables, más preferentemente un grupo funcional radicalicamente polimerizable seleccionado preferentemente entre grupos funcionales acrilato, metacrilato, vinilo y tior radicalicamente polimerizables.

20 Lo más preferentemente, el silano de fórmula (II) se elige entre: 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS), acrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (APTMS) y mezclas de los mismos.

Las fórmulas de MAPTMS, APTMS, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y viniltrimetoxisilano se proporcionan a continuación:

Nombre químico	Estructura química
3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS)	
Acilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (APTMS)	
3-mercaptopropil trimetoxisilano	
Viniltrimetoxisilano	

25 Es preferente MAPTMS, especialmente porque está fácilmente disponible y es menos costoso.

APTMS ET MAPTMS dan resultados igualmente buenos teniendo en cuenta la resistencia a la corrosión (SST) y la resistencia a los disolventes.

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

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

10 Ejemplos de fotoiniciadores catiónicos son las llamadas sales de onio tales como las sales de diazonio, yodonio y sulfonio. Otros ejemplos de fotoiniciadores catiónicos son los complejos organometálicos como las sales de metaloceno, por ejemplo, las sales de ferroceno.

Dichas sales también contienen un contraion cargado negativamente como BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- etc.

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

Puede ser necesario utilizar moléculas sensibilizantes para mejorar la sensibilidad del fotoiniciador a las longitudes de onda UV emitidas por la lámpara UV.

20 Las sales de onio se pueden seleccionar del grupo que consiste en sales de diarylyodonio y derivados de las mismas, sales de triarilsulfonio y derivados de las mismas, y mezclas de las mismas. Dichas sales de onio tienen preferentemente aniones hexafluoroantimonato, hexafluorofosfato o tetrafluoroborato. Preferentemente, las sales de onio pueden seleccionarse entre el grupo que consiste en hexafluorofosfato de (4-metilfenil)[4-(2-metilpropil)fenil]yodonio, hexafluorofosfato de bis-(4-metil-fenil)yodonio, hexafluorofosfato de bis(dodecilfenil)yodonio, hexafluorofosfato de 9-(4-hidroxietoxifenil)tiantrenio, triflato de difenilyodonio y mezclas de los mismos.

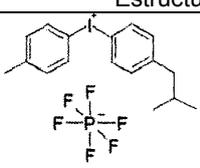
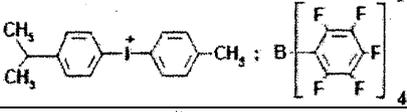
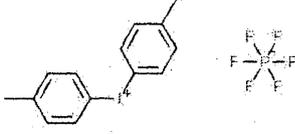
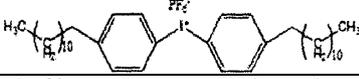
Los complejos organometálicos pueden seleccionarse de entre sales de metaloceno, preferentemente sales de ferroceno tales como hexafluorofosfato de ciclopentadienilcumen-hierro.

30 Los fotoácidos no iónicos se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en ácido alquil/aryl sulfónico, ácidos sulfónicos fluorados, sulfonimidaz, ácidos tetraaryl borónicos y mezclas de los mismos.

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

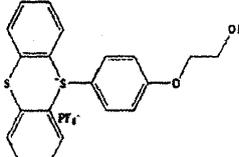
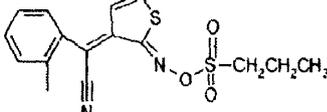
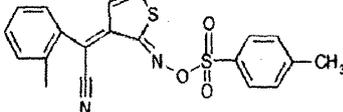
Los ejemplos de fotoiniciadores catiónicos se dan en la Tabla III a continuación:

TABLA III.

Nombre comercial	Nombre químico	Estructura química
IRGACURE 250	hexafluorofosfato de (4-metilfenil)[4-(2-metilpropil)fenil]yodonio	 <p>75 % en peso en carbonato de propileno</p>
Bluesil PI 2074	tetrakis(pentafluorofenil)borato de (4-(1-metiletil)fenil)(4-metilfenil)yodonio (1-)	
DEUTERON UV 2257	Hexafluorofosfato de bis-(4-metil-fenil)yodonio)	 <p>50 % en peso en carbonato de propileno</p>
UV 1241	Hexafluorofosfato de bis(dodecilfenil)yodonio	 <p>50 % en peso en éter de glicidilo C12/C14</p>

40

(continuación)

Nombre comercial	Nombre químico	Estructura química
Esacure 1187	Hexafluorofosfato de 9-(4-hidroxietoxifenil)tiantrenio	 <p>75 % en peso en carbonato de propileno</p>
Sigma Aldrich 530972	triflato de difenilyodonio	
PAG 103	Fotoácidos no iónicos	
PAG 121	Fotoácidos no iónicos	

Irgacure® 250, BLUESIL® PI2074, DEUTERON® UV 2257 y DEUTERON® UV 1241 brindan los mejores resultados con respecto a la protección contra la corrosión (SST).

5

El quinto componente esencial de la composición curable de acuerdo con la invención es un fotoiniciador radical.

Por fotoiniciador radical, generalmente se entiende un compuesto que por irradiación, por ejemplo, La irradiación UV genera radicales libres y reactivos que pueden iniciar ambos:

10

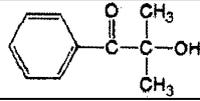
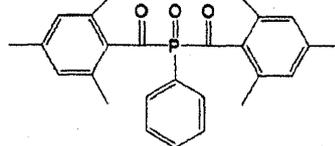
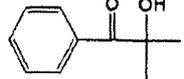
- la polimerización de la resina curable por radiación, por reacción de uno de los (al menos dos) grupos funcionales radicalicamente polimerizables de dicha resina curable por radiación formando así una red orgánica, y
- la unión covalente de dicha red orgánica a la red inorgánica formada por la polimerización catiónica de sol-gel de los silanos, por reacción de otro grupo funcional radicalicamente polimerizable de dicha resina curable por radiación con el grupo funcional radicalicamente polimerizable del silano de fórmula (II).

15

En la Tabla IV a continuación se dan ejemplos de fotoiniciadores radicales:

20

TABLA IV.

Nombre comercial	Nombre químico	Estructura química
Darocur 1173	2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona	
Irgacure 2100	Óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina	
Additol hdmap	2-benzoil-2-propanona	

Los cinco componentes mencionados anteriormente son los componentes esenciales del sol de acuerdo con la invención, y forman una composición base a la cual, dependiendo de los requisitos y las propiedades deseadas, es posible agregar uno o más componentes opcionales adicionales, que se describen más adelante.

25

La capa híbrida de sol gel preparada usando la composición curable de acuerdo con la invención tiene propiedades de resistencia a la corrosión sobresalientes incluso sin incluir ningún aditivo anticorrosión o inhibidor de la corrosión.

30

En otras palabras, una capa híbrida sol-gel preparada a partir de una composición de acuerdo con la invención libre de cualquier inhibidor de la corrosión ya tiene excelentes propiedades de resistencia a la corrosión según lo

evaluado por la Prueba de rociado de agua salina según NF EN ISO 9227: 2007.

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

Por inhibición de la corrosión en el contexto de la presente invención, se entiende un compuesto químico que disminuye la velocidad de corrosión de un material, por ejemplo, en la prueba de rociado de agua salina según NF EN ISO 9227: 2007.

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

Los ejemplos de inhibidores de la corrosión en forma de pigmentos y sales orgánicas se dan en las TABLAS V y VI a continuación:

TABLA V

Nombre comercial de los inhibidores de la corrosión en forma de pigmentos.	Fabricante	Naturaleza química
Shieldex AC5, Shieldex AC3	GRACE	sílice amorfa sintética de intercambio iónico de calcio
Novinox PAS	SNCZ	Polifosfato de aluminio modificado
Nubirox 106	NUBIOLA	Fosfato de cinc organofilizado y molibdato de cinc
Nubirox 302	NUBIOLA	Fosfosilicato de estroncio y calcio organofilizado
Zelec 1410T, Zelec 3410T	MILLIKEN	Complejo de óxido de estaño y antimonio (ATO)
Pr ₂ O ₃	SIGMA ALDRICH	Oxido de praseodidio (III)
Heucophos SRPP	HEUBACH	Hidrato de polifosfato de aluminio y estroncio
Heucorine RZ	HEUBACH	Cinc-5-Nitroisofalato
Heucophos SAPP	HEUBACH	hidrato de polifosfato de aluminio y estroncio
Albawhite 70	SACHTLEBEN	sulfato de bario
SrTiO ₃	SIGMA ALDRICH	titanato de estroncio
Mo	SIGMA ALDRICH	Nanopartículas de molibdeno

TABLA VI

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

Sorprendentemente, solo algunos de dichos inhibidores de la corrosión como Shieldex® AC3 y Pr₂O₃ muestra un tipo de efecto sinérgico y mejora de manera inesperada las propiedades de resistencia a la corrosión.

La concentración del inhibidor de la corrosión puede ser del 1 % al 20 % en peso, preferentemente del 2,5 % al 10 % en peso, más preferentemente del 5 % al 10 % en peso, del peso total de la composición curable.

La composición de acuerdo con la invención puede comprender además al menos un agente humectante.

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

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

Un ejemplo de tal agente humectante es BYK® 333.

Por agente humectante se entiende un tensioactivo que disminuye la tensión superficial de la composición curable líquida de acuerdo con la invención, más bien la tensión interfacial entre la composición curable y la superficie del sustrato.

- 5 El agente humectante mejora la mezcla de los diversos componentes de la composición y la adherencia del recubrimiento híbrido sol-gel a una superficie metálica o cualquier otra superficie lisa.

El agente humectante mejora las propiedades de humectación y dispersión en varios sustratos, pero también la calidad de la red formada y las propiedades intrínsecas anticorrosión de la película híbrida sol-gel.

- 10 La mejora en la humectación mediante la adición de agentes humectantes adecuados permite obtener películas uniformes sin fenómenos de reventar o fenómenos de contracción al secarse, en superficies preparadas correctamente.

- 15 Las posibles propiedades anticorrosivas del agente humectante pueden reforzar la calidad de la protección.

La composición puede comprender además al menos una carga seleccionada preferentemente de micas, sílices, talcos, arcillas, polvos de PTFE, etc., en virtud de su estructura, por ejemplo, su estructura laminar o nodular, y/o de su tamaño, para Por ejemplo, el tamaño micro o nano puede optimizar ciertas propiedades, tales como propiedades antidesgaste, dureza, resistencia al rayado, anticorrosión, propiedades de la película híbrida sol-gel.

- 20

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

- 25 La carga puede estar presente en una cantidad de 1 % a 20 % en peso, preferentemente de 3 % a 10 % en peso del peso total de la composición curable.

La composición curable de acuerdo con la invención puede comprender además uno o más materiales conductores seleccionados, por ejemplo, de sales, electrolitos, parejas redox, pigmentos conductores y polímeros conductores, por ejemplo, de tipo polianilina, ferrocenos, poliestireno sulfurado, negros de humo y todos los demás productos compatibles que tienen la característica de conducir cargas eléctricas.

- 30

La composición curable de acuerdo con la invención puede comprender además al menos un tinte y/o al menos un pigmento. Los pigmentos también incluyen nácar, lacas y mezclas de los mismos.

- 35

El tinte se puede usar como un indicador de la aplicación adecuada de la capa húmeda y/o del curado adecuado después del blanqueamiento completo bajo fotocurado.

- 40 Los pigmentos pueden seleccionarse de pigmentos decorativos y pigmentos utilizados para mejorar la conductividad y/o reflectividad de la película.

Como ya se ha mencionado anteriormente, algunos pigmentos también pueden desempeñar el papel de agentes inhibidores de la corrosión.

- 45 Dichos colorantes y/o pigmentos pueden estar presentes en una cantidad de 0,01 a 40 % en peso, preferentemente de 0,05 a 20 % en peso del peso total de la composición.

La composición de acuerdo con la invención es una formulación 1-K. En otras palabras, los componentes que componen la composición no se almacenan por separado y solo se mezclan poco antes de su uso. La composición puede almacenarse durante un largo período de tiempo sin, por supuesto, exponerse a una radiación tal como una luz UV.

- 50

La deposición de la composición curable sobre la superficie, que preferentemente ha sido limpiada y/o activada de antemano, se puede lograr mediante cualquier técnica conocida por la persona experta, tal como recubrimiento con barra, recubrimiento con rodillo, pulverización, rociado o inmersión. Las técnicas preferidas son las técnicas de pulverización o recubrimiento con rodillo.

- 55

La operación de depositar, aplicar, la composición curable a la superficie se lleva a cabo generalmente a temperatura ambiente, por ejemplo, Ej. de 10 °C a 30 °C, preferentemente de 15 °C a 25 °C, más preferentemente de 20 °C a 23 °C.

- 60

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

- 65 Esta capa de la composición curable se cura posteriormente por exposición a una radiación, preferentemente a la luz UV de una manera conocida en este campo de la técnica, por ejemplo, usando una lámpara UV y un

transportador UV. Al mismo tiempo, la reacción sol-gel continúa debido a la humedad atmosférica ambiental.

La intensidad de la luz es generalmente de 2 a 20 J/cm.², por ejemplo 10 J/cm.².

5 Es posible depositar solo una única capa híbrida sol-gel por el método de acuerdo con la invención; esta capa sol-gel generalmente tiene un espesor seco de 1 µm a 80 µm, preferentemente de 5 a 45 µm, más preferentemente de 10 a 25 o 30 µm.

10 Esta capa generalmente tiene un espesor mayor que el de las capas sol-gel de la técnica anterior preparadas a partir de soles diluidos, es decir, un espesor seco de 0,1 a 0,4 µm, preferentemente de 0,2 a 0,3 µm.

15 También es posible depositar dos o más capas híbridas de sol-gel de acuerdo con la invención para formar un recubrimiento multicapa, teniendo cada capa una composición diferente de la capa anterior y de la siguiente capa, y cada capa depositada exhibe diferentes propiedades, seleccionadas de las propiedades que se detallan a continuación.

En términos generales, es posible depositar de 1 a 5 capas, preferentemente de 2 a 3 capas.

20 Según los diversos aditivos incorporados en la composición curable, la capa híbrida sol-gel depositada podrá poseer diversas propiedades.

25 El experto en la materia puede determinar fácilmente qué aditivo o aditivos deben incorporarse, cuando sea apropiado, en la composición de acuerdo con la invención, que comprende obligatoriamente los componentes mencionados anteriormente, con el fin de obtener capas híbridas de sol-gel que posean las propiedades expuestas a continuación. Por lo tanto, será posible preparar capas híbridas sol-gel antiarañazos; antiabrasión; antifricción; antiniebla; antiestáticas; antirreflejos; electroluminiscentes; fotovariantes; conductoras (alta y baja K); superconductoras; ferroeléctricas (piezoeléctricas y piroeléctricas); de barrera (a gases; a bases, a ácidos, a diversos productos químicos, incluidos separadores, fluidos hidráulicos, tal como "Skydrol"); repelentes de la suciedad; termocrómicas; luminiscentes; de óptica no lineal; retardantes de llama; recubrimiento sol-gel para compuestos; antiadherentes (resistentes a adhesivos); aislantes; antiincrustantes; de imprimación; de pintura; hidrofóbicas; hidrofílicas porosas; biocidas; antiolor; agentes desmoldantes y antidesgaste, etc.

35 De acuerdo con la invención, también es posible preparar un recubrimiento multicapa que presente cualquier combinación de propiedades entre las expuestas anteriormente.

La invención se describirá a continuación con referencia a los ejemplos siguientes y que se proporcionan a modo de ilustración y no de limitación.

40 Ejemplos

En los siguientes ejemplos experimentales, se preparan composiciones curables por radiación, formulaciones de acuerdo con la invención, dichas composiciones se depositan como películas, sobre una superficie de sustratos, es decir, la superficie de paneles de aluminio, dichas películas se curan y las propiedades de las películas híbridas sol-gel de acuerdo con la invención así preparadas son evaluadas.

45 1.1. Preparación de las composiciones curables por radiación.

50 Las formulaciones curables por radiación se preparan mezclando las resinas de acrilato y/o metacrilato con los alcoxisilanos. La solución se agita durante aproximadamente 10 minutos, luego se añaden el fotoiniciador catiónico y el fotoiniciador radical y, si es necesario, el agente humectante.

La solución se agita, al menos, durante 30 minutos.

55 Cuando se usan uno o más inhibidores de la corrosión, las formulaciones se preparan mezclando primero las resinas de acrilato o metacrilato con los inhibidores de la corrosión.

La solución se agita magnéticamente al menos 30 minutos.

60 A continuación, se añaden los alcoxisilanos y la solución se agita durante 10 minutos.

A continuación, se añaden los fotoiniciadores catiónicos y radicales y la solución se agita adicionalmente durante 30 minutos.

65 La formulación se puede aplicar en un plazo de 30 minutos desde el final de la agitación.

1.2. Sustratos

Los sustratos son paneles de aleaciones de aluminio 2024 T3.

5 1.3. Preparación del sustrato

El cobre añadido en la aleación de aluminio 2024 tiende a deteriorar la capa protectora de la capa de óxido natural. En consecuencia, es crucial preparar la superficie de los paneles de aluminio para eliminar contaminantes superficiales, eliminar óxidos que podrían interferir con los pasos de acabado y estar más cerca de la composición metálica.

10 Por lo tanto, los paneles de aleación de aluminio (2024 T3) se limpian primero del polvo superficial con DIESTONE DLS. Luego, los paneles se desengrasan en un baño SOCOCLEAN A 3431 al 10 % en volumen a pH 9 con agitación durante 15 minutos a 45 °C. Los paneles se enjuagan dos veces. El primer enjuague se realiza en agua corriente durante dos minutos y el segundo enjuague en agua destilada durante dos minutos. El segundo tratamiento de superficie es un tratamiento de grabado en un baño SOCOSURFA1858/SOCOSURF A1858 (40/10 % en volumen/% en volumen) en agitación. Los paneles se sumergen en el baño durante 10 minutos a 52 °C. Los paneles se enjuagan dos veces en agua destilada y se secan durante unos minutos a 60 °C. Los paneles deben usarse en las 24 horas siguientes.

20 1.4. Aplicación de las formulaciones a los sustratos de aleación de aluminio

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

25 1.5. Fotopolimerización

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

30 Los espesores de la película curada pueden variar de 1 a 80 micrómetros, preferentemente de 5 a 45 micrómetros.

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

35 1.6. Caracterización de las muestras

- Espesor:

40 El espesor promedio depositado de la película, capa, curada se mide de acuerdo con la norma ISO 2360: 2003 utilizando un aparato ELCOMETER® 355 equipado con la sonda N4 para paneles de aluminio (mediciones basadas en la corriente Eddy).

45 Se realizan tres mediciones, a saber, en la parte superior, en el medio y en la parte inferior de los paneles. Se observa el espesor promedio.

- Resistencia al disolvente:

50 La resistencia al disolvente se evalúa de acuerdo con la norma ISO 2812-1: 1993. El panel recubierto se expone a disolventes a temperatura ambiente por contacto directo seguido de inmersión completa si se descubrió que los recubrimientos son resistentes a los disolventes.

55 El disolvente utilizado para esta prueba es una mezcla de tolueno, acetato de butilo y metiletilcetona en proporción 1/3, 1/3 y 1/3 respectivamente.

La resistencia química es alta si no se observan ampollas, grietas, destrucción del recubrimiento después de 2 horas.

- Prueba de rociado de agua salina ("SST"):

60 La prueba de rociado de agua salina (SST) se utiliza para evaluar la resistencia a la corrosión de los materiales metálicos. Esta prueba se realiza de acuerdo con la norma NF EN ISO 9227: 2007.

65 Los paneles de aleación de aluminio recubiertos que se probarán se colocan en un gabinete (una cámara climática de prueba de corrosión cíclica Q-FOG de Q-Panel) a 35 °C ± 2 °C en bastidores con un ángulo de 20° ± 5° desde la vertical. Están expuestos a una niebla artificial compuesta de una solución de cloruro de sodio. Esta solución debe

contener 50 g/l \pm 5 g/l de cloruro de sodio y su pH será de 6,5 a 7,2 a 25 °C \pm 5 ° C. Todas las pruebas se realizaron en un aparato SST conforme a la norma NF EN ISO 9227: 2007. Los paneles se observaron regularmente y se observó cada aparición de corrosión (corrosión uniforme, picaduras, "gusanos"...). El requisito final de resistencia a la TSM es una exposición de 3000 h.

5

- Prueba de corte transversal:

La prueba de corte transversal (SST) se realiza de acuerdo con la norma ISO 2409: 2003.

10 **Ejemplo 1**

En este ejemplo, los paneles de aleación de aluminio recubiertos con una capa híbrida sol-gel curada se preparan mediante el procedimiento descrito anteriormente usando la siguiente formulación de la invención curable por radiación (Formulación 1):

15

Formulación 1:

- Resina radical curable por radiación: dimetacrilato de bisfenol A etoxilado SR348C (30,7 % en peso);
- Organo(trialcoxisilano) con grupo reactivo orgánico: acrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (APTMS) (30,7 % en peso);
- 20 - Organo(trialcoxisilano) sin grupo reactivo orgánico: C₈TMS (30,7 % en peso);
- Fotoiniciador radical: 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona (2 % en peso);
- Fotoiniciador catiónico: hexafluorofosfato de 4-metilfenil 4-(2-metilpropil)fenil]yodonio (1 % en peso);
- Inhibidores de corrosión: 4,9 % en peso de Shieldex AC3.

25 Se han obtenido los mismos resultados al sustituir Pr₂O₃ para Shieldex AC3.

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

- Espesor (ISO 2360: 2003): 20-25 μ m
- 30 - Resistencia a los disolventes (ISO 2812-1: 1993):> 2 horas
- Pruebas SST (NF EN ISO 9227: 2007):> 3000 horas
- Prueba de corte transversal (ISO 2409: 2003): Pase (Clase 0)

35 **Ejemplo 2**

En este ejemplo, los paneles de aleación de aluminio recubiertos con una capa híbrida sol-gel curada se preparan mediante el procedimiento descrito anteriormente usando la siguiente formulación de la invención curable por radiación (Formulación 2):

40 Formulación 2:

- 1 % en peso de fotoiniciador catiónico: hexafluorofosfatos de (4-metilfenil)[4-(2-metilpropil)fenil]yodonio;
- 2 % en peso de fotoiniciador radical: 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona;
- 45 - 0,5 % en peso de agente humectante: polidimetilsiloxano modificado con poliéter;

El material restante es dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (a + b = 3), (3-trimetoxisilil) acrilato de propilo y alquiltrimetoxisilano lineal C₈TMS en proporciones iguales.

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

50

- Espesor (ISO 2360: 2003): 20-25 μ m
- Resistencia a los disolventes (ISO 2812-1: 1993):> 2 horas
- Pruebas SST (NF EN ISO 9227: 2007):> 3000 horas
- Prueba de corte transversal (ISO 2409: 2003): Pase (clase 0)

55

Ejemplo 3

En este ejemplo, los paneles de aleación de aluminio recubiertos con una capa híbrida sol-gel curada se preparan mediante el procedimiento descrito anteriormente usando la siguiente formulación de la invención curable por radiación (Formulación 3):

60

Formulación 3:

- 1 % en peso de fotoiniciador catiónico: hexafluorofosfatos de (4-metilfenil)[4-(2-metilpropil)fenil]yodonio;
- 65 - 6 % en peso de fotoiniciador radical: 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona;
- Inhibidores de corrosión: 4,9 % en peso de Shieldex AC3.

- El material restante es dimetacrilato de bisfenol A etoxilado ($a + b = 3$), (3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS) y alquiltrimetoxisilano lineal C_8TMS en proporciones iguales.

Se han obtenido los mismos resultados al sustituir Pr_2O_3 para Shieldex AC3.

5

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

- Espesor (ISO 2360: 2003): 20-25 μm
- Resistencia a los disolventes (ISO 2812-1: 1993): > 2 horas
- 10 - Pruebas SST (NF EN ISO 9227: 2007): > 3000 horas
- Prueba de corte transversal (ISO 2409: 2003): Pase (clase 0)

Ejemplo 4

- 15 En este ejemplo, los paneles de aleación de aluminio recubiertos con una capa híbrida sol-gel curada se preparan mediante el procedimiento descrito anteriormente usando la siguiente formulación de la invención curable por radiación (Formulación 4), que comprende una mezcla de resinas:

Formulación 4:

20

- 1 % en peso de fotoiniciador catiónico: hexafluorofosfatos de (4-metilfenil)[4-(2-metilpropil)fenil]yodonio;
- 6 % en peso de fotoiniciador radical: 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona;
- 5 % en peso de derivado ácido metacrilado (*Ebecryl 171*)
- El material restante es dimetacrilato de bisfenol A etoxilado ($a + b = 3$), (3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS) y alquiltrimetoxisilano lineal C_8TMS en proporciones iguales.

25

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

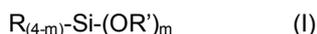
- Espesor (ISO 2360: 2003): 20-25 μm
- 30 - Resistencia a los disolventes (ISO 2812-1: 1993): > 2 horas
- Pruebas SST (NF EN ISO 9227: 2007): > 3000 horas
- Prueba de corte transversal (ISO 2409: 2003): Pase (clase 0).

REIVINDICACIONES

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

a) al menos un material curable por radiación (es decir, polimerizable y/o reticulable) capaz de ser polimerizado y/o reticulado por una reacción de polimerización radical tras la exposición a una radiación, comprendiendo dicho material curable por radiación al menos dos grupos funcionales radicalicamente polimerizables;

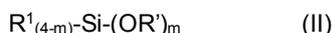
b) al menos un silano organofuncional de fórmula (I):



en la que:

- m es un número entre 1 y 3, preferentemente m es 3;
- OR' es un grupo hidrolizable; y
- R es un grupo hidrocarbilo que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, seleccionado entre átomos de oxígeno y nitrógeno;

c) al menos un silano organofuncional de fórmula (II):



en la que:

- m es un número entre 1 y 3, preferentemente m es 3;
- OR' es un grupo hidrolizable; y
- R' es un grupo hidrocarbilo que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo, seleccionado entre átomos de oxígeno y nitrógeno; R' comprende al menos un grupo funcional radicalicamente polimerizable capaz de polimerizar con uno del grupo funcional radicalicamente polimerizable del material curable por radiación; y preferentemente R' comprende un grupo funcional radicalicamente polimerizable capaz de polimerizar con uno del grupo funcional radicalicamente polimerizable del material curable por radiación;

d) al menos un fotoiniciador catiónico; preferentemente, el fotoiniciador catiónico se combina con un sensibilizador; y

e) al menos un fotoiniciador radical.

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

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

- R es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 16 átomos de carbono, más preferentemente de 8 a 12 átomos de carbono opcionalmente interrumpido por al menos un heteroátomo, seleccionado de entre átomos de oxígeno y nitrógeno, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, 6 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, tal como un grupo fenilo, un grupo alquilo (de 1 a 20 C)-arilo (de 3 a 20 C) o un grupo arilo (de 3 a 20 C)-alquilo (de 1 a 20 C), y estando R opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en átomos de halógeno y grupos amino; en donde, preferentemente, el silano de fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en feniltrimetoxisilano (Phenyl TMS), ciclohexiltrimetoxisilano (Cyclohexyl TMS), isobutiltrimetoxisilano (Iso-Butyl TMS), isoociltrimetoxisilano (Iso-Octyl TMS), trimetoxisilanos de alquilo lineal (de 1 a 20 C) (CnTMS), preferentemente trimetoxisilanos de alquilo lineal (de 1 a 8 C) (por ejemplo, CnTMS con $1 \leq n \leq 12$ preferentemente $4 \leq n \leq 8$), 3-aminopropiltrimetoxisilano, y mezclas de los mismos; más preferentemente, el silano de fórmula (I) se selecciona de entre el grupo que consiste en iso-octiltrimetoxisilano, trimetoxisilanos de alquilo lineal (4 a 8C) (C4TMS a C8TMS) y mezclas de los mismos.

3. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que el silano de fórmula (II) es un organomono(trialcoxisilano) en el que:

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

- R' es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de C, preferentemente de 4 a 16 átomos de C, más preferentemente de 8 a 12 átomos C opcionalmente interrumpido por al menos un heteroátomo, seleccionado de entre átomos de oxígeno y nitrógeno, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 20 átomos de C, por ejemplo, 6 átomos de C, un grupo arilo que tiene de 3 a 20 átomos de C, tal como un grupo fenilo, un grupo alquilo (de 1 a 20 C)-arilo (de 3 a 20 C), o un grupo arilo (de 3 a 20 C)-alquilo (de 1 a 20 C), comprendiendo

(llevando) R¹ al menos un grupo funcional radicalicamente polimerizable capaz de polimerizar con uno del grupo funcional radicalicamente polimerizable del material curable por radiación, y estando R¹ opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados, por ejemplo, del grupo que consiste en átomos de halógeno y grupos amino.

- 5
4. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la concentración del material curable por radiación, tal como una resina es del 10 % al 50 % en peso, preferentemente del 20 % al 40 % en peso, más preferentemente del 25 % al 35 % en peso del peso total del material curable por radiación, el silano de fórmula (I) y el silano de fórmula (II); la concentración del silano de fórmula (I) es del 10 % al 50 % en peso, preferentemente del 20 % al 40 % en peso, más preferentemente del 25 % al 35 % en peso, del peso total del material curable por radiación, el silano de fórmula (I) y el silano de fórmula (II); y la concentración del silano de fórmula (II) es del 10 % al 50 % en peso, preferentemente del 20 % al 40 % en peso, más preferentemente del 25 % al 35 % en peso del peso total del material curable por radiación, el silano de fórmula (I) y el silano de fórmula (II).
- 10
5. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que los grupos funcionales radicalicamente polimerizables del material curable por radiación y del silano de fórmula (II) se seleccionan de entre el grupo que consiste en grupos funcionales acrilato, metacrilato, vinilo y tiol.
- 15
6. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material curable por radiación se selecciona del grupo que consiste en materiales terminados en acrilato, metacrilato, vinilo o tiol estándar; preferentemente, el material curable por radiación, tal como una resina, se selecciona del grupo que consiste en dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,12-dodecanodiol, diacrilato de 1,10-decanodiol, dimetacrilato de triciclodecanodimetanol, metacrilato de bisfenol A epoxi, diacrilato de tripropilenglicol, oligómeros de acrilato o metacrilato y mezclas de los mismos.
- 20
7. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el silano de fórmula (II) se selecciona de los silanos de fórmula (I), con la condición de que R¹ comprenda al menos un grupo funcional radicalicamente polimerizable, preferentemente un grupo radicalicamente polimerizable seleccionado preferentemente de entre grupos funcionales acrilato, metacrilato, vinilo y tiol radicalicamente polimerizables; preferentemente, el silano de fórmula (II) se selecciona de entre: 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS), acrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (APTMS), 3-mercaptopropil trimetoxisilano, viniltrimetoxisilano y mezclas de los mismos.
- 25
8. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la proporción relativa en peso del silano (no reactivo) de fórmula (I) al (silano reactivo) de fórmula (II) es del 50 % en peso al 150 % en peso, preferentemente del 80 % en peso al 120 % en peso, más preferentemente dicha proporción es del 100 % en peso.
- 30
9. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el fotoiniciador catiónico se selecciona de entre el grupo que consiste en sales de onio, complejos organometálicos, fotoácidos no iónicos y mezclas de los mismos; preferentemente las sales de onio se seleccionan de entre grupo que consiste en sales de diariliodonio y derivados de las mismas, sales de triarilsulfonio y derivados de las mismas, y mezclas de las mismas, teniendo dichas sales de onio, preferentemente, aniones hexafluoroantimonato, hexafluorofosfato o tetrafluoroborato, más preferentemente las sales de onio se seleccionan de entre grupo que consiste en hexafluorofosfato de (4-metilfenil)[4-(2-metilpropil)fenil]yodonio, hexafluorofosfato de bis-(4-metilfenil)yodonio, hexafluorofosfato de bis(dodecilfenil)yodonio, hexafluorofosfato de 9-(4-hidroxi-etoxifenil)antrenio, triflato de difeniliodonio y mezclas de los mismos; los complejos organometálicos se seleccionan preferentemente de entre sales de metaloceno, más preferentemente de entre sales de ferroceno tales como hexafluorofosfato de ciclopentadienilcumen-hierro; los fotoácidos no iónicos se seleccionan preferentemente de entre el grupo que consiste en ácido alquil/aril sulfónico, ácidos sulfónicos fluorados, sulfonimidias, ácidos tetraaril borónicos y mezclas de los mismos.
- 35
10. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el fotoiniciador radical se selecciona de entre fotoiniciadores de tipo I que consisten en hidroxiacetofenonas, alquilaminoacetofenonas, bencilcetales y dialcoxiacetofenonas, éteres de benzoína, óxidos de fosfina, preferentemente α -hidroxicetonas o derivados de los mismos y, más preferentemente, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, óxido de fenil-bis (2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina), 2-benzoilpropan-2-ona y mezclas de los mismos.
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65
11. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos un inhibidor de la corrosión; preferentemente dicho inhibidor de la corrosión se selecciona de entre pigmentos inhibidores de la corrosión, sales orgánicas y mezclas de los mismos; más preferentemente, dicho inhibidor de la corrosión se selecciona de entre el grupo que consiste en óxido de praseodimio (III), sílice amorfa sintética intercambiada con iones de calcio, hidrato de polifosfato de estroncio y aluminio, sulfato de bario, nitroisofalato de cinc, óxido de estaño antimonio, fosfosilicato de estroncio calcio organofilizado, fosfato organofilizado de cinc, molibdato de cinc, polifosfato de aluminio modificado, nanopartículas de molibdeno, β -ciclodextrina, 2-mercaptobenzotiazol y mezclas de los mismos; preferentemente, el inhibidor de la corrosión se selecciona del grupo que consiste en óxido de praseodimio (III), sílice amorfa sintética intercambiada con iones de calcio, hidrato de

polifosfato de aluminio y estroncio, y mezclas de los mismos.

12. Composición de acuerdo con la reivindicación 11, en la que la concentración del inhibidor de la corrosión es del 1 % al 20 % en peso, preferentemente del 5 % al 10 % en peso del peso total de la composición.

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

14. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos una carga; y/o al menos un tinte y/o un pigmento.

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

- una composición curable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 se deposita en la superficie para dar una capa de la composición en la superficie del sustrato;
- dicha capa de la composición se cura por exposición a una radiación, preferentemente a la luz ultravioleta, y a la humedad atmosférica ambiente, por lo que se obtiene una capa híbrida sol-gel en la superficie del sustrato; preferentemente, en una sola operación, se deposita una capa de la composición para dar una capa híbrida sol-gel con un espesor seco de 1 µm a 80 µm, preferentemente de 5 a 45 µm, más preferentemente de 10 a 30 µm.

16. Método de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el sustrato está hecho de un material seleccionado del grupo que consiste en metales; aleaciones metálicas; vidrios orgánicos o inorgánicos; polímeros orgánicos tales como plásticos; madera; cerámica; textiles; hormigones; papeles; piedra; fibras de carbono y compuestos de fibras de carbono; y materiales compuestos que comprenden dos o más de los materiales mencionados anteriormente; estos materiales están opcionalmente chapados y/o tratados superficialmente y/o recubiertos, por ejemplo pintados; preferentemente el sustrato está hecho de un material seleccionado de aluminio; titanio; cobre; hierro; magnesio; y aleaciones de los mismos, tales como aceros, por ejemplo aceros inoxidable, aleaciones de aluminio tales como aleaciones de aluminio 2024 T3 e Inconel; la superficie del sustrato está opcionalmente chapada y/o tratada superficialmente y/o recubierta, por ejemplo pintada.

17. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 16, en el que dicha capa híbrida sol-gel es una capa seleccionada de capas híbridas sol-gel antiarañazos; antiabrasión; antifricción; antiniebla; antiestáticas; antirreflejos; electroluminiscentes; fotov variables; conductoras (alta y baja K); superconductoras; ferroeléctricas (piezoeléctricas y piroeléctricas); de barrera (a gases; a bases, a ácidos, a diversos productos químicos, incluidos separadores, fluidos hidráulicos, tal como "Skydrol"); repelentes de la suciedad; termocrómicas; luminiscentes; de óptica no lineal; retardantes de llama; recubrimiento sol-gel para compuestos; antiadherentes (resistentes a adhesivos); aislantes; antiincrustantes; de imprimación; de pintura; hidrofóbicas; hidrofílicas porosas; biocidas; antimoho; agentes desmoldantes y antidesgaste, etc.

18. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, en el que dicha superficie está recubierta solo con dicha capa híbrida sol-gel, que contiene, preferentemente, un tinte y/o un pigmento, formando así una monocapa en dicha superficie, preferentemente el sustrato está hecho de un metal o una aleación de metal y dicha monocapa es un denominado recubrimiento Direct-to-Metal "DTM".

19. Capa híbrida sol-gel preparada por el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, preferentemente dicha capa híbrida sol-gel tiene una resistencia al disolvente determinada de acuerdo con la norma ISO 2812-1:1993 de más de 2 horas, preferentemente de más de 24 horas, y tiene buenas propiedades de adhesión como lo demuestra el hecho de que pasan la prueba de corte transversal de acuerdo con la norma ISO 2409: 2003.

20. Sustrato que comprende al menos una superficie recubierta con al menos una capa híbrida sol-gel de acuerdo con la reivindicación 19, preferentemente dicha al menos una superficie está recubierta solo con dicha capa híbrida sol-gel, que contiene preferentemente un tinte y/o un pigmento, formando así un monocapa en dicha superficie, preferentemente el sustrato está hecho de un metal o una aleación de metal y dicha monocapa es un denominado recubrimiento Direct-to-Metal "DTM".

21. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 20, que es, o es parte de, una aeronave, tal como un avión, un hidroavión, una planeadora, un helicóptero; un vehículo aeroespacial; una embarcación marina; una plataforma en alta mar; un vehículo de motor, tal como un automóvil.

22. Uso de la capa híbrida sol-gel de acuerdo con las reivindicaciones 36 o 37, para impartir resistencia a la corrosión a una superficie de un sustrato, en particular a una superficie hecha de un material seleccionado de entre metales tales como aluminio, aleaciones metálicas tales como aleaciones de aluminio, y materiales compuestos que comprenden un metal o una aleación metálica, preferentemente el sustrato está hecho de aluminio o de una aleación de aluminio y la capa híbrida sol-gel imparte una resistencia a la corrosión a la superficie en la prueba de rociado de agua salina, de acuerdo con la norma NF EN ISO 9227:2007, de más de 1000 horas, preferentemente de

más de 2000 horas, y más preferentemente de más de 3000 horas.

23. Uso de acuerdo con la reivindicación 22, en el que dicha superficie está recubierta solo con dicha capa híbrida sol-gel.

5 24. Método para preparar un recubrimiento que comprende dos o más capas sobre una superficie de un sustrato, siendo al menos una de estas capas una capa híbrida sol-gel preparada por el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18.

10 25. Método de acuerdo con la reivindicación 24, para preparar un recubrimiento que comprende dos o más capas sobre una superficie de un sustrato, en el que:

- se prepara una primera capa híbrida sol-gel sobre dicha superficie; después
- 15 - una o más capas (también llamadas "sobrecapas") se aplican a dicha capa híbrida sol-gel, seleccionándose dichas otras capas, por ejemplo, de entre imprimación anticorrosiva, pintura decorativa, capa superior, capa transparente, capas de sellador, adhesivo y resina; preferentemente dicha(s) otra(s) capa(s) es(son) capa(s) híbrida(s) de sol-gel preparada(s) por el método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18.