

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 029**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2016 PCT/US2016/034544**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.12.2016 WO16196252**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2016 E 16732798 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019 EP 3303483**

54 Título: **Sustratos metálicos recubiertos multicapa**

30 Prioridad:

**29.05.2015 US 201562168170 P**

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

**27.02.2020**

73 Titular/es:

**PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC. (100.0%)  
12780 San Fernando Road  
Sylmar, California 91342, US**

72 Inventor/es:

**FURAR, ELIZABETH A.;  
MAYO, MICHAEL A.;  
MORRIS, ERIC L. y  
BUNTEN, TOMMY G.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 745 029 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**

Sustratos metálicos recubiertos multicapa

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones que forman películas curables que comprenden silicato de litio. La presente invención también se refiere a sustratos al menos parcialmente revestidos con un recubrimiento depositado a partir de dicha composición y recubrimientos compuestos multicapa, en los que al menos dos capas de recubrimiento se depositan a partir de una composición de recubrimiento que comprende un componente inhibidor de la corrosión.

**Antecedentes de la invención**

Los recubrimientos se aplican a electrodomésticos, automóviles, aviones, y similares por varios motivos, especialmente por razones estéticas, protección contra la corrosión y/o rendimiento mejorado, tal como durabilidad y protección contra daños físicos. Para mejorar la resistencia a la corrosión de un sustrato metálico, los inhibidores de la corrosión se usan normalmente en los recubrimientos aplicados al sustrato. Sin embargo, la evolución de las regulaciones gubernamentales en relación con la salud y las preocupaciones medioambientales ha llevado a la eliminación gradual de ciertos inhibidores de la corrosión y otros aditivos en las composiciones de recubrimiento, lo que dificulta la producción de composiciones de recubrimiento eficaces.

Sería deseable proporcionar composiciones formadoras de película curables adecuadas que demuestren una mayor resistencia a la corrosión usando inhibidores de la corrosión alternativos.

**Sumario de la invención**

La presente invención se define en las reivindicaciones 1-4 como se adjunta. La presente descripción contiene información técnica no abarcada por las reivindicaciones.

La presente invención proporciona una composición formadora de película curable, o recubrimiento, que comprende:

- (1) un componente aglutinante orgánico formador de película curable; y
- (2) un componente inhibidor de la corrosión que comprende un silicato de litio, presente en la composición formadora de película curable en una cantidad de 0,1 a 4,5 por ciento de litio en peso, basado en el peso total de sólidos de resina en la composición formadora de película curable.

Adicionalmente, se proporciona un sustrato metálico al menos parcialmente recubierto con la composición formadora de película curable descrita anteriormente.

También se proporciona un sustrato metálico recubierto multicapa que comprende:

- (a) un sustrato metálico;
- (b) la composición formadora de película curable descrita anteriormente aplicada a dicho sustrato metálico; y
- (c) una capa de recubrimiento adicional aplicada sobre al menos una porción de la composición formadora de película curable.

También se proporciona un sustrato metálico recubierto multicapa que comprende:

- (a) un sustrato metálico;
- (b) una primera composición formadora de película curable aplicada a dicho sustrato metálico, en el que la primera composición formadora de película curable comprende:

- (1) un componente aglutinante formador de película orgánico curable; y
- (2) un componente inhibidor de la corrosión; y

(c) una segunda composición formadora de película curable aplicada sobre al menos una porción de la primera composición formadora de película curable. La segunda composición formadora de película curable comprende:

- (1) un componente aglutinante formador de película orgánico curable que es igual o diferente al componente aglutinante formador de película orgánico curable en la primera composición formadora de película curable; y
- (2) un componente inhibidor de la corrosión que es igual o diferente al componente inhibidor de la corrosión en la primera composición formadora de película curable; y en el que el componente inhibidor de la corrosión (2) en cada una de la primera y segunda composiciones formadoras de película curables comprende independientemente (i) un compuesto de litio que comprende silicato de litio y/o una sal de litio; (ii) óxido de magnesio y/o (iii) un azol.

## Descripción detallada

5 Aparte de en los ejemplos operativos, o a menos que se especifique lo contrario expresamente, todos los intervalos numéricos, cantidades, valores y porcentajes, tales como los de cantidades de materiales, tiempos y temperaturas de reacción, relaciones de cantidades, valores de peso molecular (ya sea peso molecular promedio en número ("Mn") o peso molecular promedio en peso ("Mw")) y otros en la siguiente parte de la memoria descriptiva se pueden leer como precedidos por la palabra "aproximadamente", aunque el término "aproximadamente" pueda no aparecer expresamente con el valor, cantidad o intervalo. En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretenden obtener con la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a tenor del número de dígitos significativos notificados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo ordinarias.

15 A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que establecen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se notifican con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquier valor numérico, contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba. Además, cuando se exponen intervalos numéricos de alcance variable en la presente memoria, se contempla que se puede usar cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores enumerados.

20 Los referentes en plural, como se usan en la presente memoria, abarcan el singular y viceversa. Por ejemplo, aunque la invención se ha descrito en términos de "un" silicato de litio, se puede usar una pluralidad, que incluye una mezcla de tales silicatos.

30 Cualquier referencia numérica a cantidades, a menos que se especifique lo contrario, se dan "en peso". La expresión "peso equivalente" es un valor calculado en función de las cantidades relativas de los diversos ingredientes usados en la fabricación del material especificado y en función de los sólidos del material especificado. Las cantidades relativas son aquellas que resultan en el peso teórico en gramos del material, como un polímero, producido a partir de los ingredientes y dan un número teórico del grupo con función particular que está presente en el polímero resultante. El peso teórico del polímero se divide por el número teórico de equivalentes de grupos funcionales para dar el peso equivalente. Por ejemplo, el peso equivalente de uretano se basa en los equivalentes de los grupos uretano en el material de poliuretano.

35 Como se usa en la presente memoria, el término "polímero" se refiere a prepolímeros, oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros; el prefijo "poli" se refiere a dos o más.

40 También para los pesos moleculares, ya sea en promedio en número (Mn) o en promedio en peso (Mw), estas cantidades se determinan mediante cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como patrones, como es bien conocido por los expertos en la materia y tal como se analiza en la patente de EE. UU. n.º 4.739.019, en la columna 4, líneas 2-45.

45 Como se usa en la presente memoria, "basado en el peso total de sólidos de resina" o "basado en el peso total de sólidos de aglutinante orgánico" (usado indistintamente) de la composición significa que la cantidad del componente añadido durante la formación de la composición se basa en el peso total de los sólidos de resina (no volátiles) de los materiales formadores de película, incluidos los agentes de reticulación y los polímeros presentes durante la formación de la composición, pero sin incluir agua, disolvente, ni ningún sólido aditivo, tales como estabilizadores de aminas impedidas, fotoiniciadores, pigmentos que incluyen extendedores y materiales de relleno, modificadores del flujo, catalizadores y absorbentes de luz UV.

50 Como se usa en la presente memoria, los términos "termoestable" y "curable" se pueden usar indistintamente y se refieren a resinas que se "fijan" irreversiblemente al curar o reticular, en las que las cadenas poliméricas de los componentes poliméricos se unen entre sí mediante enlaces covalentes. Esta propiedad se asocia generalmente con una reacción de reticulación de los constituyentes de la composición a menudo inducida, por ejemplo, por calor o radiación. Véase Hawley, Gessner G., The Condensed Chemical Dictionary, novena edición, página 856; Surface Coatings, vol. 2, Oil and Colour Chemists' Association, Australia, TAFE Educational Books (1974). Las reacciones de curado o de reticulación también se pueden llevar a cabo en condiciones ambientales. Por condiciones ambientales se entiende que el recubrimiento experimenta una reacción termoestable sin la ayuda de calor u otra energía, por ejemplo, sin cocción en un horno, uso de aire forzado, o similares. Por lo general, la temperatura ambiente varía de 60 a 90 °F (15,6 a 32,2 °C), tal como una temperatura ambiente típica, 72 °F (22,2 °C). Una vez curada o reticulada, una resina termoestable no se fundirá con la aplicación de calor y es insoluble en disolventes.

65 Las composiciones formadoras de película curables de la presente invención pueden ser a base de disolventes o a base de agua. Las composiciones curables comprenden (1) un componente aglutinante formador de película orgánico curable. A su vez, el componente aglutinante formador de película orgánico (1) comprenderá normalmente

(a) un componente de resina que comprende grupos funcionales reactivos; y (b) un componente de agente de curado que comprende grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales en el componente de resina (a), aunque el componente de aglutinante formador de película también puede reticularse entre sí en lugar de un agente de curado adicional (es decir, autorreticulación).

5 El componente de resina (a) usado en el componente aglutinante formador de película orgánico (1) de las composiciones formadoras de película curables de la presente invención se puede seleccionar entre uno o más de polímeros acrílicos, poliésteres, poliuretanos, poliamidas, poliéteres, politioéteres, politioésteres, politioles, polienos, polioles, polisilanos, polisiloxanos, fluoropolímeros, policarbonatos y resinas epoxi. Generalmente, estos  
10 compuestos, que no necesitan ser polímeros, pueden prepararse mediante cualquier método conocido por los expertos en la materia. Los grupos funcionales en el aglutinante formador de película pueden seleccionarse entre al menos uno de los grupos de ácido carboxílico, grupos amina, grupos epóxido, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carbamato, grupos amida, grupos urea, grupos (met)acrilato, grupos estirénicos, grupos vinilo, grupos alilo, grupos aldehído, grupos acetoacetato, grupos hidrazida, grupos carbonato cíclico, acrilato, maleico y mercaptano. Los  
15 grupos con funciones en el aglutinante formador de película se seleccionan para ser reactivos con los del agente de curado (b) o para ser autorreticulables.

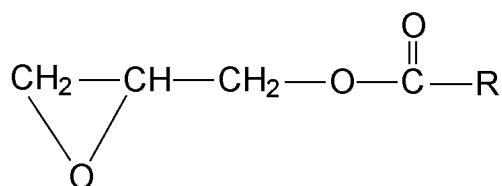
Los compuestos acrílicos adecuados incluyen copolímeros de uno o más ésteres alquílicos de ácido acrílico o ácido metacrílico, opcionalmente junto con uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables. Los ésteres  
20 alquílicos útiles de ácido acrílico o ácido metacrílico incluyen ésteres alquílicos alifáticos que contienen de 1 a 30, y con frecuencia de 4 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los ejemplos no limitantes incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etil hexilo. Otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables adecuados incluyen compuestos vinil aromáticos tales como estireno y vinil-tolueno; nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno tales como  
25 cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno y ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo.

El copolímero acrílico puede incluir grupos con funciones hidroxilo, que a menudo se incorporan en el polímero incluyendo uno o más monómeros con función hidroxilo en los reactivos usados para producir el copolímero. Los  
30 monómeros con función hidroxilo útiles incluyen acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo, que tienen normalmente de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, aductos con función hidroxilo de caprolactona y acrilatos de hidroxialquilo, y metacrilatos correspondientes, así como monómeros con función éster beta-hidroxi descritos a continuación. El polímero acrílico también se puede preparar con N-(alcoximetil)acrilamidas y N-(alcoximetil)metacrilamidas.

35 Los monómeros con función éster beta-hidroxi pueden prepararse a partir de monómeros con función epoxi etilénicamente insaturados y ácidos carboxílicos que tienen de aproximadamente 13 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o de monómeros con función ácida etilénicamente insaturados y compuestos epoxi que contienen al menos 5 átomos de carbono que no son polimerizables con el monómero con función ácida etilénicamente  
40 insaturado.

Los monómeros con función epoxi etilénicamente insaturados útiles usados para preparar los monómeros con función éster beta-hidroxi incluyen acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alilglicidil éter, metalilglicidil éter, aductos 1:1 (molar) de monoisocianatos etilénicamente insaturados con monoepóxidos con función hidroxilo tales  
45 como glicidol, y ésteres glicidílicos de ácidos policarboxílicos polimerizables tales como el ácido maleico. (Nota: estos monómeros con función epoxi también pueden usarse para preparar polímeros acrílicos con función epoxi.) Los ejemplos de ácidos carboxílicos incluyen ácidos monocarboxílicos saturados tales como ácido isosteárico y ácidos carboxílicos insaturados aromáticos.

Los monómeros con función ácida etilénicamente insaturados útiles usados para preparar los monómeros con  
50 función éster beta-hidroxi incluyen ácidos monocarboxílicos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico; ácidos dicarboxílicos tales como ácido itacónico, ácido maleico y ácido fumárico; y monoésteres de ácidos dicarboxílicos tales como maleato de monobutilo e itaconato de monobutilo. El monómero con función ácida etilénicamente insaturado y el compuesto epoxi se hacen reaccionar normalmente en una relación equivalente 1:1. El compuesto epoxi no contiene insaturación etilénica que participaría en la polimerización iniciada por radicales  
55 libres con el monómero con función ácida insaturado. Compuestos epoxídicos útiles incluyen óxido de 1,2-penteno, óxido de estireno y ésteres o éteres de glicidilo, que a menudo contienen de 8 a 30 átomos de carbono, tales como butil glicidil éter, octil glicidil éter, fenil glicidil éter y para-(butil terciario)fenil glicidil éter. Ésteres glicidílicos particulares incluyen los de la estructura:



en la que R es un radical hidrocarburo que contiene de aproximadamente 4 a aproximadamente 26 átomos de carbono. Normalmente, R es un grupo hidrocarburo ramificado que tiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 10 átomos de carbono, tal como neopentanoato, neoheptanoato o neodecanoato. Los ésteres glicídicos adecuados de ácidos carboxílicos incluyen VERSATIC ACID 911 y CARDURA E, cada uno de los cuales está disponible comercialmente en Shell Chemical Co.

Los grupos con función carbamato pueden incluirse en el polímero acrílico copolimerizando los monómeros acrílicos con un monómero vinílico con función carbamato, tal como un éster alquílico con función carbamato de ácido metacrílico, o haciendo reaccionar un polímero acrílico con función hidroxilo con un material con función carbamato de bajo peso molecular, tal como puede derivarse de un alcohol o éter glicólico, a través de una reacción de transcaramoilación. En esta reacción, un material con función carbamato de bajo peso molecular derivado de un alcohol o éter glicólico se hace reaccionar con los grupos hidroxilo del poliol acrílico, produciendo un polímero acrílico con función carbamato y el alcohol o éter glicólico original. El material con función carbamato de bajo peso molecular derivado de un alcohol o éter glicólico puede prepararse haciendo reaccionar el alcohol o el éter glicólico con urea en presencia de un catalizador. Los alcoholes adecuados incluyen alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos de peso molecular inferior, tales como metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, 2-etilhexanol y 3-metilbutanol. Los éteres glicólicos adecuados incluyen éter metílico de etilenglicol y éter metílico de propilenglicol. El éter metílico de propilenglicol y el metanol son los más usados. También se pueden usar otros monómeros con función carbamato como es conocido por los expertos en la materia.

La funcionalidad amida se puede introducir en el polímero acrílico usando monómeros adecuadamente funcionales en la preparación del polímero, o convirtiendo otros grupos funcionales en grupos amido usando técnicas conocidas por los expertos en la materia. Del mismo modo, otros grupos funcionales pueden incorporarse según se desee usando monómeros adecuadamente funcionales si están disponibles o reacciones de conversión según sea necesario.

Los polímeros acrílicos pueden prepararse mediante técnicas de polimerización en emulsión acuosa y usarse directamente en la preparación de composiciones de recubrimiento acuosas, o pueden prepararse mediante técnicas de polimerización en solución orgánica para composiciones a base de disolventes. Cuando se preparan a través de una polimerización en solución orgánica con grupos capaces de la formación de sales, tales como grupos ácido o amina, después de la neutralización de estos grupos con una base o un ácido, los polímeros pueden dispersarse en un medio acuoso. En general, se puede usar cualquier método para producir tales polímeros que sea conocido por los expertos en la materia que usan cantidades reconocidas en la técnica de monómeros.

Además de los polímeros acrílicos, el componente de resina (a) en el componente aglutinante formador de película (1) de la composición formadora de película curable puede ser una resina alquídica o un poliéster. Dichos polímeros pueden prepararse de una manera conocida por condensación de alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos. Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen, entre otros, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, neopentilglicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y pentaeritritol. Los ácidos policarboxílicos adecuados incluyen, entre otros, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico y ácido trimelítico. Además de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente, se pueden usar los equivalentes funcionales de los ácidos, tales como anhídridos, en caso de existir, o los ésteres alquílicos inferiores de los ácidos, tales como los ésteres metílicos. Cuando se desee producir resinas alquídicas de secado al aire, se pueden usar ácidos grasos de aceite de secado adecuados e incluyen, por ejemplo, los derivados de aceite de linaza, aceite de soja, aceite de pino, aceite de ricino deshidratado o aceite de tung.

Asimismo, las poliamidas pueden prepararse usando poliácidos y poliaminas. Los poliácidos adecuados incluyen los enumerados anteriormente y las poliaminas se pueden seleccionar entre al menos uno de etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,3-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diamino-hexano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 1,3- y/o 1,4-ciclohexanodiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-hexahidrotolulilendilendiamina, 2,4'- y/o 4,4'-diamino-diciclohexil metano y 3,3'-dialquil-4,4'-diamino-diciclohexil metanos (tales como 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexil metano y 3,3'-dietil-4,4'-diamino-diciclohexil metano), 2,4- y/o 2,6-diaminotolueno y 2,4'- y/o 4,4'-diaminodifenil metano.

Los grupos con función carbamato pueden incorporarse en el poliéster o la poliamida formando primero un

carbamato de hidroxialquilo que puede reaccionar con los poliácidos y polioles/poliaminas usados en la formación del poliéster o la poliamida. El carbamato de hidroxialquilo se condensa con una con funcionalidad ácida en el polímero, lo que produce una funcionalidad de carbamato terminal. Los grupos con funciones carbamato también pueden incorporarse en el poliéster haciendo reaccionar grupos hidroxilo terminales en el poliéster con un material con función carbamato de bajo peso molecular mediante un proceso de transcaramoilación similar al descrito anteriormente en relación con la incorporación de grupos carbamato en los polímeros acrílicos, o haciendo reaccionar ácido isocianico con un poliéster con función hidroxilo.

Otros grupos funcionales tales como amina, amida, tiol, urea u otros enumerados anteriormente pueden incorporarse a la poliamida, poliéster o resina alquídica, según se desee, usando reactivos adecuadamente funcionales si están disponibles, o reacciones de conversión según sea necesario para producir los grupos funcionales deseados. Tales técnicas son conocidas por los expertos en la materia.

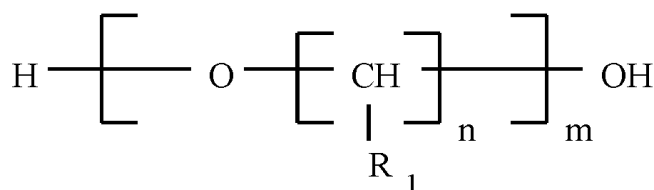
Los poliuretanos también se pueden usar como el componente de resina (a) en el componente aglutinante formador de película (1) de la composición formadora de película curable. Entre los poliuretanos que se pueden usar se encuentran los polioles poliméricos que generalmente se preparan haciendo reaccionar los polioles poliéster o los polioles acrílicos, tales como los mencionados anteriormente con un poliisocianato de tal manera que la relación de equivalentes de OH/NCO es superior a 1:1, de modo que los grupos hidroxilo libres están presentes en el producto. El poliisocianato orgánico que se usa para preparar el polioli poliuretano puede ser un poliisocianato alifático o aromático o una mezcla de los dos. Los diisocianatos se usan normalmente, aunque se pueden usar poliisocianatos superiores en lugar de o en combinación con diisocianatos. Ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados son diisocianato de 4,4'-difenilmetano y diisocianato de tolueno. Ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados son diisocianatos alifáticos de cadena lineal tales como diisocianato de 1,6-hexametileno. Además, se pueden emplear diisocianatos cicloalifáticos. Los ejemplos incluyen diisocianato de isoforona y 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato). Ejemplos de poliisocianatos superiores adecuados son 1,2,4-benceno triisocianato, polimetileno polifenil isocianato, y trimeros de isocianato basados en diisocianato de 1,6-hexametileno o diisocianato de isoforona. Al igual que con los poliésteres, los poliuretanos se pueden preparar con grupos de ácido carboxílico sin reaccionar, que después de la neutralización con bases tales como las aminas permiten la dispersión en medio acuoso.

Los grupos con funciones carbamato terminales y/o colgantes pueden incorporarse en el poliuretano haciendo reaccionar un poliisocianato con un polioli polimérico que contiene los grupos carbamato terminales/colgantes. Alternativamente, los grupos con funciones carbamato pueden incorporarse en el poliuretano haciendo reaccionar un poliisocianato con un polioli y un carbamato de hidroxialquilo o ácido isocianico como reactivos separados. Los grupos con función carbamato también pueden incorporarse al poliuretano haciendo reaccionar un poliuretano con función hidroxilo con un material con función carbamato de bajo peso molecular mediante un proceso de transcaramoilación similar al descrito anteriormente en relación con la incorporación de grupos carbamato en el polímero acrílico. Adicionalmente, un poliuretano con función isocianato se puede hacer reaccionar con un carbamato de hidroxialquilo para producir un poliuretano con función carbamato.

Otros grupos funcionales, tales como amida, tiol, urea u otros enumerados anteriormente, pueden incorporarse al poliuretano según se desee, usando reactivos adecuadamente funcionales si están disponibles, o reacciones de conversión según sea necesario para producir los grupos funcionales deseados. Tales técnicas son conocidas por los expertos en la materia.

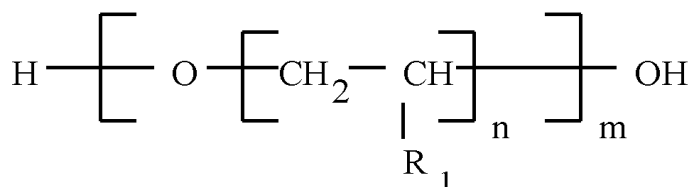
Ejemplos de polioles de poliéster son polioles de éter de polialquileno que incluyen aquellos que tienen la siguiente fórmula estructural:

(i)



50

o (ii)



en la que el sustituyente R<sub>1</sub> es hidrógeno o alquilo inferior que contiene de 1 a 5 átomos de carbono, incluidos los sustituyentes mixtos, y n es normalmente de 2 a 6 y m es de 8 a 100 o superior. Se incluyen poli(oxitetrametilen)glicoles, poli(oxitetraetilen)glicoles, poli(oxi-1,2-propileno)glicoles, y poli(oxi-1,2-butilen)glicoles.

También son útiles los polioles poliéter formados a partir de la oxialquilación de diversos polioles, por ejemplo, dioles tales como etilenglicol, 1,6-hexanodiol, bisfenol A y similares, u otros polioles superiores tales como trimetilolpropano, pentaeritritol y similares. Los polioles de funcionalidad superior que pueden usarse como se indica pueden prepararse, por ejemplo, mediante oxialquilación de compuestos tales como sacarosa o sorbitol. Un método de oxialquilación comúnmente usado es la reacción de un poliol con un óxido de alquileno, por ejemplo, propileno u óxido de etileno, en presencia de un catalizador ácido o básico. Los poliéteres particulares incluyen aquellos vendidos bajo los nombres TERATHANE y TERACOL, disponibles en Invista, y POLYMEG, disponibles en Lyondell Chemical Co.

Los grupos con función carbamato colgantes pueden incorporarse en los poliéteres mediante una reacción de transcaramilación. Otros grupos funcionales, tales como ácido, amina, epóxido, amida, tiol y urea pueden incorporarse en el poliéter según se desee usando reactivos adecuadamente funcionales si están disponibles, o reacciones de conversión según sea necesario para producir los grupos funcionales deseados. Los ejemplos de poliéteres con función amina adecuados incluyen aquellos vendidos bajo el nombre de JEFFAMINE, tales como JEFFAMINE D2000, una diamina con función poliéter disponible en Huntsman Corporation.

Los polímeros con función epoxi adecuados para su uso como el componente de resina (a) pueden incluir una cadena de poliepóxido extendida por reacción conjunta de un poliepóxido y un material que contiene un grupo polihidroxilo seleccionado entre materiales que contienen un grupo hidroxilo alcohólico y materiales que contienen un grupo hidroxilo fenólico para extender la cadena o construir el peso molecular del poliepóxido.

Un poliepóxido extendido de cadena se prepara normalmente haciendo reaccionar conjuntamente el poliepóxido y el material que contiene el grupo polihidroxilo puro o en presencia de un disolvente orgánico inerte tal como una cetona, incluyendo metil isobutil cetona y metil amil cetona, aromáticos tales como tolueno y xileno, y éteres de glicol tales como el dimetil éter de dietilenglicol. La reacción se lleva a cabo normalmente a una temperatura de aproximadamente 80 °C a 160 °C durante aproximadamente 30 a 180 minutos hasta que se obtiene un producto de reacción resinoso que contiene un grupo epoxi.

La relación equivalente de reactivos; es decir, el material que contiene un grupo epoxi:polihidroxilo es normalmente de aproximadamente 1,00:0,75 a 1,00:2,00.

El poliepóxido, por definición, tiene al menos dos grupos 1,2-epoxi. En general, el peso equivalente de epóxido del poliepóxido variará entre 100 y aproximadamente 2000, normalmente entre aproximadamente 180 a 500. Los compuestos epoxi pueden ser saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Pueden contener sustituyentes tales como grupos halógeno, hidroxilo y éter.

Ejemplos de poliepóxidos son aquellos que tienen una equivalencia de 1,2-epoxi superior a uno y usualmente aproximadamente dos; es decir, poliepóxidos que tienen en promedio dos grupos epóxido por molécula. Los poliepóxidos más comúnmente usados son poliglicidil éteres de polioles cíclicos, por ejemplo, poliglicidil éteres de fenoles polihídricos, tales como bisfenol A, resorcinol, hidroquinona, bencendimetanol, floroglucinol y catecol; o poliglicidil éteres de alcoholes polihídricos, tales como polioles alicíclicos, particularmente polioles cicloalifáticos tales como 1,2-ciclohexano diol, 1,4-ciclohexano diol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-bis(4-hidroxiciclohexil)etano, 2-metil-1,1-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-terc-butilciclohexil)propano, 1,3-bis(hidroximetil)ciclohexano y 1,2 bis(hidroximetil)ciclohexano. Ejemplos de polioles alifáticos incluyen, entre otros, trimetilpentanodiol y neopentilglicol.

Los materiales que contienen grupos polihidroxilo usados para extender en cadena o aumentar el peso molecular del poliepóxido pueden ser polioles poliméricos adicionales, tales como cualquiera de los descritos anteriormente. La presente invención puede comprender resinas epoxi, tales como diglicidil éteres de bisfenol A, bisfenol F, glicerol, novolacs y similares. Poliepóxidos adecuados a modo de ejemplo se describen en la patente de EE. UU. n.º 4.681.811 en la columna 5, líneas 33 a 58, cuya parte citada se incorpora en la presente como referencia.

Los polímeros formadores de película con función epoxi pueden ser, alternativamente, polímeros acrílicos preparados con monómeros con función epoxi, tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, aliilglicidil éter y metalil glicidil éter. Los poliésteres, poliuretanos o poliamidas preparados con alcoholes glicidílicos o glicidilaminas, o que reaccionan con una epihalohidrina también son resinas con función epoxi adecuadas. Los grupos con función epóxido pueden incorporarse en una resina haciendo reaccionar grupos hidroxilo en la resina con una epihalohidrina o dihalohidrina tal como epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali.

Los ejemplos no limitantes de fluoropolímeros adecuados incluyen copolímeros alternantes de fluoroetileno-alquil

vinil éter (tales como los descritos en la patente de Estados Unidos n.º 4.345.057) disponibles en Asahi Glass Company con el nombre LUMIFLON; ésteres poliméricos fluoroalifáticos disponibles comercialmente en 3M de St. Paul, Minnesota con el nombre FLUORAD; y resinas de (met)acrilato con función hidroxilo perfluoradas.

5 Los agentes de curado adecuados (b) para su uso en el componente aglutinante formador de película (1) de las composiciones formadoras de película curables de la presente invención incluyen aminoplastos, poliisocianatos, incluyendo isocianatos bloqueados, poliepóxidos, beta-hidroxiálquilamidas, poliácidos, materiales con función ácido organometálico, poliaminas, poliamidas, polisulfuros, politioles, polienos, tales como poliácridatos, polioles, polisilanos y mezclas de cualquiera de los anteriores, e incluyen los conocidos en la técnica para cualquiera de estos  
10 materiales. Los términos "agente de curado", "agente de reticulación" y "reticulante" se usan en la presente memoria de manera intercambiable.

Se pueden obtener aminoplastos útiles a partir de la reacción de condensación de formaldehído con una amina o amida. Los ejemplos no limitantes de aminas o amidas incluyen melamina, urea y benzoguanamina.

15 Aunque los productos de condensación obtenidos de la reacción de alcoholes y formaldehído con melamina, urea o benzoguanamina son los más comunes, se pueden usar condensados con otras aminas o amidas. El formaldehído es el aldehído más comúnmente usado, pero también se pueden usar otros aldehídos tales como acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído.

20 El aminoplasto puede contener grupos imino y metilol. En ciertos casos, al menos una porción de los grupos metilol puede ser eterificada con un alcohol para modificar la respuesta de curación. Cualquier alcohol monohídrico como metanol, etanol, alcohol n-butílico, isobutanol y hexanol puede emplearse para este fin. Los ejemplos no limitativos de resinas aminoplásticas adecuadas están disponibles comercialmente en Allnex, con la marca registrada CYMEL® y en INEOS con la marca registrada RESIMENE®.

Otros agentes de reticulación adecuados para su uso incluyen agentes de reticulación de poliisocianato. Como se usa en la presente memoria, el término "poliisocianato" pretende incluir poliisocianatos bloqueados (o tapados), así como poliisocianatos no bloqueados. El poliisocianato puede ser alifático, aromático o una mezcla de los mismos.  
30 Aunque a menudo se usan poliisocianatos superiores, tales como isocianuratos de diisocianatos, también se pueden usar diisocianatos. También se pueden usar prepolímeros de isocianato, por ejemplo, productos de reacción de poliisocianatos con polioles. Se pueden usar mezclas de agentes de reticulación de poliisocianato.

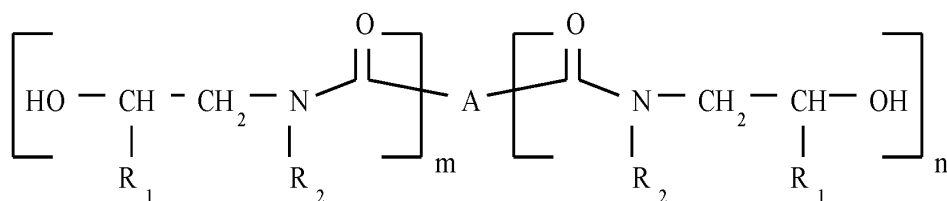
35 El poliisocianato se puede preparar a partir de varios materiales que contienen isocianato. Los ejemplos de poliisocianatos adecuados incluyen trímeros preparados a partir de los siguientes diisocianatos: diisocianato de tolueno, 4,4'-metilen-bis(ciclohexilo isocianato), diisocianato de isoforona, una mezcla isomérica de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil hexametileno diisocianato, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de tetrametil xilileno y diisocianato de 4,4'-difenilmetileno. Además, también se pueden usar prepolímeros de poliisocianato bloqueado de varios polioles, tales como polioles de poliéster.

40 Los grupos de isocianato se pueden tapar o destapar según se desee. Si el poliisocianato se va a bloquear o tapar, se puede usar cualquier monoalcohol alquil alifático, cicloalifático o aromático o compuesto fenólico adecuado conocido por los expertos en la materia como agente de terminación de cadena para el poliisocianato. Los ejemplos de agentes bloqueadores adecuados incluyen aquellos materiales que se desbloquearían a temperaturas elevadas  
45 tales como alcoholes alifáticos inferiores que incluyen metanol, etanol y n-butanol; alcoholes cicloalifáticos tales como ciclohexanol; alcoholes alquílicos aromáticos, tales como fenilcarbinol y metilfenilcarbinol; y compuestos fenólicos, tales como el propio fenol y los fenoles sustituidos en los que los sustituyentes no afectan las operaciones de recubrimiento, tales como cresol y nitrofenol. Los éteres de glicol también se pueden usar como agentes de terminación de cadena. Los éteres de glicol adecuados incluyen etilenglicol butil éter, dietilenglicol butil éter,  
50 etilenglicol metil éter y propilenglicol metil éter. Otros agentes de terminación de cadena adecuados incluyen oximas, tales como metil etil cetoxima, oxima de acetona y oxima de ciclohexanona, lactamas tales como épsilon-caprolactama, pirazoles tales como dimetilpirazol y aminas tales como dibutilamina.

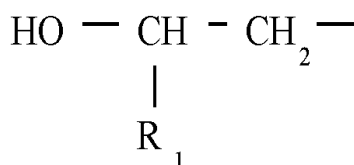
55 Los poliepóxidos son agentes de curado adecuados para polímeros que tienen grupos ácido carboxílico y/o grupos amina. Los ejemplos de poliepóxidos adecuados incluyen poliepóxidos de bajo peso molecular tales como 3,4-epoxiciclohexilmetil 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato y adipato de bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexil-metilo). Los poliepóxidos de mayor peso molecular, incluidos los poliglicidil éteres de fenoles polihídricos y alcoholes descritos anteriormente, también son adecuados como agentes de reticulación.

60 Las beta-hidroxiálquilamidas son agentes de curado adecuados para polímeros que tienen grupos ácido carboxílico. Las beta-hidroxiálquilamidas pueden representarse estructuralmente de la siguiente manera:





en la que R<sub>1</sub> es H o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>; R<sub>2</sub> es H, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, o:



5

en la que R<sub>1</sub> es como se ha descrito anteriormente; A es un enlace o un radical orgánico polivalente derivado de un hidrocarburo saturado, insaturado o aromático que incluye radicales hidrocarbonados sustituidos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono; m es igual a 1 o 2; n es igual a 0 o 2, y m + n es al menos 2, generalmente dentro del intervalo de 2 a 4 inclusive. Muy a menudo, A es un radical alquileo divalente C<sub>2</sub> a C<sub>12</sub>.

10

Los poliácidos, particularmente los ácidos policarboxílicos, son agentes de curado adecuados para polímeros que tienen grupos con función epoxi. Los ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen ácido adípico, succínico, sebácico, azelaico y dodecanodioico. Otros agentes de reticulación poliácidos adecuados incluyen polímeros acrílicos que contienen grupos ácidos preparados a partir de un monómero etilénicamente insaturado que contiene al menos un grupo ácido carboxílico y al menos un monómero etilénicamente insaturado que está libre de grupos ácido carboxílico. Dichos polímeros acrílicos con función ácida pueden tener un índice de acidez que varía de 30 a 150. También se pueden usar poliésteres que contienen grupos con función ácida. Se pueden usar poliésteres de bajo peso molecular y ésteres de semiácido que se basan en la condensación de polioles alifáticos con ácidos o anhídridos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos. Los ejemplos de polioles alifáticos adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, pentaeritritol y similares. Los ácidos y anhídridos policarboxílicos pueden incluir, entre otros, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido clorédico, y similares.

25

Los ejemplos no limitantes de agentes de reticulación de poliamina adecuados incluyen diaminas o poliaminas primarias o secundarias en las que los radicales unidos a los átomos de nitrógeno pueden ser saturados o insaturados, alifáticos, alicíclicos, aromáticos, aromáticos sustituidos alifáticos, alifáticos sustituidos aromáticos y heterocíclicos. Los ejemplos no limitantes de diaminas alifáticas y alicíclicas adecuadas incluyen 1,2-etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,8-octano diamina, isoforona diamina, propano-2,2-ciclohexil amina, y similares. Los ejemplos no limitantes de diaminas aromáticas adecuadas incluyen fenilendiaminas y toluendiaminas, por ejemplo o-fenilendiamina y p-tolilendiamina. También son adecuadas las diaminas aromáticas polinucleares tales como 4,4'-bifenil diamina, metilendianilina y monoclorometilendianilina.

30

35

Ejemplos de diaminas alifáticas adecuadas incluyen, sin limitación, etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,3-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 2-metil-1,5-pentano diamina, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 1, 3- y/o 1,4-ciclohexano diamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-hexahidrotoluilendiamina, 2,4'-y/o 4,4'-diamino-diciclohexil metano y 3,3'-dialquil4,4'-diamino-diciclohexil metanos (tales como 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexil metano y 3,3'-dietil-4,4'-diamino-diciclohexil metano), 2,4- y/o 2,6-diaminotolueno y 2,4'- y/o 4,4'-diaminodifenil metano, o mezclas de los mismos. Las diaminas cicloalifáticas están disponibles comercialmente en Huntsman Corporation (Houston, TX) con la designación de JEFFLINK™ tal como JEFFLINK™ 754. También se pueden usar poliaminas cíclicas alifáticas adicionales, como DESMOPHEN NH 1520 disponible en Bayer MaterialScience y/o CLEARLINK 1000, que es una diamina alifática secundaria disponible en Dorf Ketal. POLYCLEAR 136 (disponible en BASF/Hansen Group LLC), el producto de reacción de isoforona diamina y acrilonitrilo, también es adecuado. Otras poliaminas adecuadas a modo de ejemplo se describen en la patente de Estados Unidos n.º 4.046.729 en la columna 6, línea 61 a columna 7, línea 26, y en la patente de Estados Unidos n.º 3.799.854 en la columna 3, líneas 13 a 50, cuyas partes citadas se incorporan aquí como referencia. También se pueden usar poliaminas adicionales, tales como las poliaminas ANCAMINE, disponibles en Air Products and Chemicals, Inc.

40

45

55

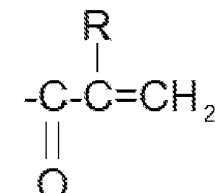
Las poliamidas adecuadas incluyen cualquiera de las conocidas en la técnica. Por ejemplo, las poliamidas

ANCAMIDE, disponibles en Air Products and Chemicals, Inc.

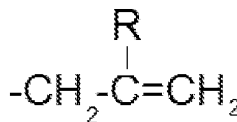
Los polienos adecuados pueden incluir aquellos que están representados por la fórmula:



en la que A es un resto orgánico, X es un resto olefinicamente insaturado y m es al menos 2, normalmente 2 a 6. Ejemplos de X son grupos de la siguiente estructura:



10 (met)acril



(met)alil

en la que cada R es un radical seleccionado entre H y metilo.

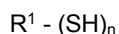
15 Los polienos pueden ser compuestos o polímeros que tienen en la molécula dobles enlaces olefínicos que son polimerizables por exposición a la radiación. Los ejemplos de tales materiales son copolímeros (met)acrílicos con función (met)acrílica, (met)acrilatos de resina epoxi, (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de poliuretano, (met)acrilatos de amino, (met)acrilatos de silicona, y (met)acrilatos de melamina. La masa molar promedio en número (Mn) de estos compuestos suele ser de alrededor de 200 a 10.000. La molécula a menudo contiene en promedio de 2 a 20 dobles enlaces olefínicos que son polimerizables por exposición a la radiación. Con frecuencia se usan (met)acrilatos alifáticos y/o cicloalifáticos en cada caso. Los (met)acrilatos de poliuretano (ciclo)alifáticos y los (met)acrilatos de poliéster (ciclo)alifáticos son particularmente adecuados. Los aglutinantes se pueden usar por separado o en mezcla.

25 Los ejemplos específicos de (met)acrilatos de poliuretano son productos de reacción de los poliisocianatos, tales como diisocianato de 1,6-hexametileno y/o diisocianato de isoforona, incluidos isocianurato y sus derivados de biuret con (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo y/o (met)acrilato de hidroxipropilo. El poliisocianato se puede hacer reaccionar con el (met)acrilato de hidroxialquilo en una relación equivalente de 1:1 o se puede hacer reaccionar con una relación de equivalente de NCO/OH superior a 1 para formar un producto de reacción que contiene NCO que luego se puede extender en cadena con un poliol tal como un diol o triol, por ejemplo 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol y/o trimetilolpropano. Ejemplos de (met)acrilatos de poliéster son los productos de reacción de ácido (met)acrílico o anhídrido con polioles, tales como dioles, trioles y tetroles, incluyendo polioles alquilados, tales como dioles y trioles propoxilados. Los ejemplos de polioles incluyen 1,4-butanodiol, 1,6-hexano diol, neopentilglicol, trimetilol-propano, pentaeritritol y 1,6-hexanodiol propoxilado. Ejemplos específicos de (met)acrilato de poliéster son tri(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol y tetra(met)acrilato de pentaeritritol.

40 Además de los (met)acrilatos, los compuestos o polímeros de (met)alilo pueden usarse solos o en combinación con (met)acrilatos. Ejemplos de materiales de (met)alilo son polialil éteres tales como el dialil éter de 1,4-butanodiol y el trialil éter de trimetilolpropano. Ejemplos de otros materiales (met)alílicos son los poliuretanos que contienen grupos (met)alilo. Por ejemplo, los productos de reacción de los poliisocianatos tales como el diisocianato de 1,6-hexametileno y/o el diisocianato de isoforona, incluidos los derivados de isocianurato y biuret con alil éteres con función hidroxilo, tal como monoalil éter de 1,4-butano diol y el dialiléter de trimetilol propano. El poliisocianato se puede hacer reaccionar con el alil éter con función hidroxilo en una relación equivalente de 1:1 o se puede hacer reaccionar con una relación equivalente de NCO/OH superior a 1 para formar un producto de reacción que contiene NCO que luego se puede extender en cadena con un poliol tal como un diol o triol, por ejemplo 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol y/o trimetilolpropano.

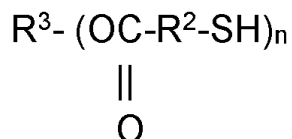
50 Como se usa en la presente memoria, la expresión "material con función politiol" se refiere a materiales polifuncionales que contienen dos o más grupos con función tiol (SH). Los materiales con función politiol adecuados para su uso en la formación de la composición formadora de película curable son numerosos y pueden variar ampliamente. Tales materiales con función politiol pueden incluir aquellos que se conocen en la técnica. Los ejemplos no limitantes de materiales con función politiol adecuados pueden incluir politioles que tienen al menos dos grupos tiol que incluyen compuestos y polímeros. El politiol puede tener enlaces éter (-O-), enlaces sulfuro (-S-), incluidos enlaces polisulfuro (-Sx-), en los que x es al menos 2, tal como de 2 a 4, y combinaciones de dichos enlaces.

Los politioles para su uso en la presente invención incluyen materiales de la fórmula:



en la que R<sup>1</sup> es un resto orgánico polivalente y n es un número entero de al menos 2, normalmente 2 a 6.

- 5 Los ejemplos no limitantes de politioles adecuados incluyen ésteres de ácidos que contienen tiol de la fórmula HS-R<sup>2</sup>-COOH en la que R<sup>2</sup> es un resto orgánico con compuestos polihidroxilados de la estructura R<sup>3</sup>-(OH)<sub>n</sub> en la que R<sup>3</sup> es un resto orgánico y n es al menos 2, normalmente 2 a 6. Estos componentes se pueden hacer reaccionar en condiciones adecuadas para dar politioles que tienen la estructura general:



10

en la que R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y n son como se han definido anteriormente.

- 15 Ejemplos de ácidos que contienen tiol son ácido tioglicólico (HS-CH<sub>2</sub>COOH), ácido α-mercaptopropiónico (HS-CH(CH<sub>3</sub>)-COOH) y ácido β-mercaptopropiónico (HS-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH) con compuestos polihidroxilados, tales como glicoles, trioles, tetroles, pentaoles, hexaoles y mezclas de los mismos. Otros ejemplos no limitantes de politioles adecuados incluyen etilenglicol bis (tioglicolato), etilenglicol bis(β-mercaptopropionato), trimetilolpropano tris (tioglicolato), trimetilolpropano bis(β-mercaptopropionato), pentaeritriol tetrakis (tioglicolato) y pentaeritriol tetrakis bis(β-mercaptopropionato), y mezclas de los mismos.

20

Los poliácidos y polioles adecuados útiles como agentes de curado incluyen cualquiera de los conocidos en la técnica, tales como los descritos en la presente memoria para la fabricación de poliésteres.

- 25 También se pueden usar mezclas apropiadas de agentes de reticulación en la invención. La cantidad de agente de reticulación en la composición de formación de película curable generalmente varía de 5 a 75 por ciento en peso basado en el peso total de sólidos de resina en la composición de formación de película curable. Por ejemplo, la cantidad mínima de agente de reticulación puede ser al menos 5 por ciento en peso, a menudo al menos 10 por ciento en peso y más a menudo, al menos 15 por ciento en peso. La cantidad máxima de agente de reticulación puede ser del 75 por ciento en peso, más a menudo del 60 por ciento en peso, o del 50 por ciento en peso. Los intervalos del agente de reticulación pueden incluir, por ejemplo, 5 a 50 por ciento en peso, 5 a 60 por ciento en peso, 10 a 50 por ciento en peso, 10 a 60 por ciento en peso, 10 a 75 por ciento en peso, 15 a 50 por ciento en peso, 15 a 60 por ciento en peso, y 15 a 75 por ciento en peso.

30

- 35 El componente de resina (a) puede comprender grupos con función epóxido y el componente de agente de curado (b) puede comprender grupos con función amina.

- 40 La composición de la presente invención comprende además (2) un componente inhibidor de la corrosión que comprende un silicato de litio, que incluye ortosilicato de litio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) y/o metasilicato de litio (Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). El componente inhibidor de la corrosión (2) puede comprender además al menos uno de óxido de magnesio (MgO) y un azol.

- 45 Se puede usar cualquier MgO de cualquier tamaño de partículas promedio en número de acuerdo con la presente invención. El tamaño de partículas promedio en número puede determinarse examinando visualmente una micrografía de una imagen de microscopía electrónica de transmisión ("TEM, por sus siglas en inglés") como se describe a continuación. Por ejemplo, el MgO puede tener un tamaño de micrómetros, tal como de 0,5 a 50 micrómetros o de 1 a 15 micrómetros, con un tamaño basado en el tamaño de partículas promedio. Alternativamente, el MgO puede tener un tamaño nanométrico, tal como de 10 a 499 nanómetros, o de 10 a 100 nanómetros, con un tamaño basado en el tamaño de partículas promedio. Se apreciará que estos tamaños de partículas se refieren al tamaño de partículas del MgO en el momento de la incorporación en la composición de formación de película curable. Varios métodos de preparación de recubrimiento pueden dar como resultado que las partículas de MgO se aglomeren, lo que podría aumentar el tamaño de partículas promedio, o cizallamiento u otra acción que pueda reducir el tamaño de partículas promedio. El MgO está disponible comercialmente en varias fuentes.

50

- 55 Se pueden usar partículas ultrafinas de MgO en el componente inhibidor de la corrosión (2). Como se usa en la presente memoria, el término "ultrafino" se refiere a partículas que tienen una superficie específica B.E.T. de al menos 10 metros cuadrados por gramo, tal como de 30 a 500 metros cuadrados por gramo o, en algunos casos, de 80 a 250 metros cuadrados por gramo. Como se usa en la presente memoria, la expresión "área superficial específica B.E.T" se refiere a un área superficial específica determinada por la adsorción de nitrógeno de acuerdo con la norma ASTM D 3663-78 basada en el método de Brunauer-Emmett-Teller descrito en el periódico "The Journal of the American Chemical Society", 60, 309 (1938).

60

Las composiciones de formación de película curables de la presente invención pueden comprender partículas de MgO que tienen un diámetro esférico equivalente calculado de no más de 200 nanómetros, tal como no más de 100 nanómetros, o, por ejemplo, de 5 a 50 nanómetros. Como entenderán los expertos en la materia, un diámetro esférico equivalente calculado puede determinarse a partir del área superficial específica B.E.T. de acuerdo con la siguiente ecuación: Diámetro (nanómetros) =  $6000/[BET (m.sup. 2/g) \cdot \rho. (gramos/cm. sup.3)]$ .

A menudo, las partículas de MgO tienen un tamaño de partículas primarias promedio en número de no más de 100 nanómetros, tal como de no más de 50 nanómetros, o no más de 25 nanómetros, según se determina al examinar visualmente una micrografía de una imagen de microscopía electrónica de transmisión ("TEM"), que mide el diámetro de las partículas en la imagen y calcula el tamaño de partículas primarias promedio de las partículas medidas en función de la ampliación de la imagen TEM. Un experto en la técnica entenderá cómo preparar una imagen de TEM de este tipo y determinará el tamaño de partículas primarias basándose en el aumento. El tamaño de partículas primarias de una partícula se refiere a la esfera de diámetro más pequeño que rodea completamente la partícula. Como se usa en la presente memoria, la expresión "tamaño de partículas primarias" se refiere al tamaño de una partícula individual en oposición a una aglomeración de dos o más partículas individuales.

La forma (o morfología) de las partículas de MgO puede variar. Por ejemplo, generalmente se pueden usar morfologías esféricas, así como partículas cúbicas, en placas, poliédricas o aciculares (alargadas o fibrosas). Las partículas se pueden cubrir completamente en un gel polimérico, no se cubren en absoluto en un gel polimérico, o se cubren parcialmente con un gel polimérico. Cubierto parcialmente con un gel polimérico significa que al menos alguna porción de la partícula tiene un gel polimérico depositado en ella, que, por ejemplo, puede estar covalentemente unido a la partícula o simplemente asociado con la partícula.

La cantidad de MgO usada en la composición de formación de película curable puede variar dependiendo de las necesidades del usuario. Por ejemplo, la composición de formación de película curable puede comprender de 1 a 50 por ciento en peso de partículas de MgO, con mínimos, por ejemplo, de 1 por ciento en peso, o 5 por ciento en peso, o 10 por ciento en peso, y máximos de 50 por ciento en peso, o 40 por ciento en peso. Los intervalos a modo de ejemplo incluyen 5 a 50 por ciento en peso, 5 a 40 por ciento en peso, 10 a 50 por ciento en peso y 10 a 40 por ciento en peso, con porcentaje en peso basado en el peso total de todos los sólidos, incluidos los pigmentos, en la composición formadoras de película curable.

Cuando MgO está presente en la composición formadora de película curable, el componente inhibidor de la corrosión (2) puede comprender además un aminoácido. Los expertos en la materia entenderán los aminoácidos como compuestos que tienen una funcionalidad tanto de ácido como de amina, con cadenas laterales específicas para cada aminoácido. El aminoácido puede ser monomérico u oligomérico, incluyendo un dímero. Cuando se usa un aminoácido oligomérico, el peso molecular, según lo determinado por GPC, del oligómero es a menudo inferior a 1000.

Los aminoácidos particularmente adecuados son histidina, arginina, lisina, cisteína, cistina, triptófano, metionina, fenilalanina y tirosina. También se pueden usar mezclas. Los aminoácidos pueden ser enantiómeros L o D, que son imágenes reflejadas entre sí, o mezclas de los mismos. Las configuraciones en L se encuentran normalmente en proteínas y naturaleza y, como tales, están ampliamente disponibles comercialmente. El término "aminoácidos", como se usa en la presente memoria, se refiere por lo tanto, a las configuraciones D y L; se prevé que solo se pueda incluir la configuración L o D. Los aminoácidos se pueden comprar, por ejemplo, en Sigma Aldrich, Thermo Fisher Scientific, Hawkins Pharmaceutical o Ajinomoto. A menudo, los aminoácidos glicina, arginina, prolina, cisteína y/o metionina están específicamente excluidos.

El aminoácido puede estar presente en cualquier cantidad que mejore la resistencia a la corrosión del recubrimiento. Por ejemplo, el aminoácido puede estar presente en una cantidad de 0,1 a 20 por ciento en peso, tal como al menos 0,1 por ciento en peso o al menos 2 por ciento en peso y como máximo 20 por ciento en peso o como máximo 4 por ciento en peso; los intervalos a modo de ejemplo incluyen 0,1 a 4 por ciento en peso, 2 a 4 por ciento en peso, o 2 a 20 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de resina en la composición formadora de película curable.

Un azol también puede estar presente en el componente inhibidor de la corrosión (2) además de o alternativamente al MgO. Los azoles son compuestos heterocíclicos de 5 miembros que contienen en el anillo heterocíclico dos enlaces dobles, uno a tres átomos de carbono y, opcionalmente, un átomo de azufre u oxígeno. Un azol de uso común es el benzotriazol. Ejemplos de otros azoles son 5-metilbenzotriazol, toliltriazol, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiazol, 2-mercaptobenzotiazol, 2-mercaptobencimidazol, 1-fenil-5-mercaptotetrazol, 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol, 2-mercapto-1-metilimidazol, 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-etil-1,3,4-tiadiazol, 5-feniltetrazol, 7h-imidazo(4,5-d)pirimidina y 2-amino tiazol. Las sales de cualquiera de los anteriores, tales como las sales de sodio y/o zinc, también son adecuadas. Los azoles adicionales incluyen 2-hidroxibenzotiazol, benzotiazol, 1-fenil-4-metilimidazol y 1-(p-tolil)-4-metilimidazol. Un producto adecuado que contiene azol está disponible comercialmente en WPC Technologies, como HYBRICOR 204. También se pueden usar mezclas de azoles. Normalmente, el azol está presente en la composición formadora de película curable en cantidades tan bajas como 0,1 por ciento, tal como de 0,1 a 25 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de resina en la composición formadora de película curable.

El silicato de litio está presente en la composición formadora de película curable en una cantidad de 0,1 a 4,5 por ciento de litio en peso, tal como 0,1 a 4, 0,1 a 3,5, 0,25 a 4,5, 0,25 a 4, 0,25 a 3,5, 0,5 a 4,5, 0,5 a 4, o 0,5 a 3,5, basado en el peso total de sólidos de resina en la composición formadora de película curable.

5 En los ejemplos particulares, se contemplan las siguientes combinaciones: Se puede usar un silicato de litio (ortosilicato y/o metasilicato) en combinación con un tiazol. Se puede usar un silicato de litio (ortosilicato y/o metasilicato) en combinación con un diazol. Se puede usar un silicato de litio (ortosilicato y/o metasilicato) en combinación con un imidazol. Se puede usar un silicato de litio (ortosilicato y/o metasilicato) en combinación con un oxazol. Se puede usar un silicato de litio (ortosilicato y/o metasilicato) en combinación con un tetrazol. Se puede usar un silicato de litio (ortosilicato y/o metasilicato) en combinación con un triazol. En cada uno de los ejemplos anteriores, puede incluirse además óxido de magnesio. Alternativamente, se puede usar un silicato de litio (ortosilicato y/o metasilicato) en combinación con óxido de magnesio.

15 A menudo, la composición formadora de película curable está esencialmente libre de partículas de aleación de litio y aluminio, arcilla, sales de litio y óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ). Por definición, tanto el anión como el catión de una sal de litio deberían ser solubles en agua. Los polisilicatos de litio, como el metasilicato de litio y el ortosilicato de litio usados en la presente invención, y las partículas intercambiadas de litio (sílice), por lo tanto, no se consideran sales de litio.

20 Tenga en cuenta que  $\text{Li}_2\text{O}$  es altamente sensible al agua, reaccionando violentamente para producir hidróxido de litio, lo que lo hace peligroso su uso en las composiciones formadoras de película curable de la presente invención. Por "esencialmente libre" se entiende que estos materiales no son esenciales para la composición y, por ende, la composición formadora de película curable está libre de estos materiales en cualquier cantidad apreciable o esencial. Si están presentes, están solo en cantidades incidentales, normalmente menos del 0,1 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos en la composición formadora de película curable.

Las composiciones formadoras de película curables de la presente invención, que comprenden (1) un componente aglutinante formador de película orgánico curable (es decir, (a) un componente de resina y (b) un componente de agente de curado) y (2) un componente inhibidor de la corrosión, puede proporcionarse y almacenarse como composiciones de un solo paquete antes de su uso. Se entenderá que una composición de un paquete se refiere a una composición en la que todos los componentes de recubrimiento se mantienen en el mismo recipiente después de su fabricación, durante el almacenamiento, etc. Se puede aplicar un recubrimiento típico de un paquete a un sustrato y curarlo por cualquier medio convencional, como por ejemplo, por calentamiento, aire forzado, curado por radiación y similares. Para algunos recubrimientos, tales como los recubrimientos de curado a temperatura ambiente, no es práctico almacenarlos como un paquete, sino que deben almacenarse como recubrimientos de paquetes múltiples para evitar que los componentes se curen antes de su uso. La expresión "recubrimientos de paquetes múltiples" significa recubrimientos en los cuales varios componentes se mantienen por separado hasta justo antes de su aplicación. Los recubrimientos presentes también pueden ser recubrimientos de paquetes múltiples, tales como un recubrimiento de dos paquetes.

40 Por lo tanto, los componentes (a) y (b) pueden proporcionarse como un paquete (1 K) o paquete múltiple, tal como un sistema de dos paquetes (2 K). Los componentes del aglutinante formador de película orgánico (1) a menudo se suministran en paquetes separados y se mezclan inmediatamente antes de la reacción. Cuando la mezcla de reacción es un sistema de paquetes múltiples, el componente inhibidor de la corrosión (2) puede estar presente en uno o en ambos componentes separados (a) y (b) y/o como un paquete adicional de componentes separados.

La composición de formación de película curable de la presente invención puede incluir adicionalmente ingredientes opcionales comúnmente usados en tales composiciones. Por ejemplo, la composición puede comprender además un estabilizador ligero de amina impedida para la resistencia a la degradación UV. Dichos estabilizadores ligeros de aminas impedidas incluyen los desvelados en la patente de Estados Unidos número 5.260.135. Cuando se usan, están presentes en la composición en una cantidad de 0,1 a 2 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de resina en la composición formadora de película. Se pueden incluir otros aditivos opcionales, tales como colorantes, plastificantes, partículas resistentes a la abrasión, partículas de refuerzo de película, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, modificadores de la reología, materiales de relleno, catalizadores, antioxidantes, biocidas, antiespumantes, tensioactivos, agentes humectantes, agentes dispersantes, promotores de la adherencia, absorbentes y estabilizadores ligeros UV, un agente estabilizante, codisolventes orgánicos, diluyentes reactivos, vehículos de molienda y otros auxiliares habituales, o combinaciones de los mismos. El término "colorante", como se usa en la presente memoria, se define en la publicación de Patente de Estados Unidos n.º 2012/0149820, párrafos 29 a 38, cuya parte citada se incorpora en la presente por referencia.

60 Una "partícula resistente a la abrasión" es aquella que, cuando se usa en un recubrimiento, impartirá un cierto nivel de resistencia a la abrasión al recubrimiento en comparación con el mismo recubrimiento que carece de las partículas. Las partículas adecuadas resistentes a la abrasión incluyen partículas orgánicas y/o inorgánicas. Los ejemplos de partículas orgánicas adecuadas incluyen, entre otros, partículas de diamante, tales como partículas de polvo de diamante, y partículas formadas a partir de materiales de carburo; los ejemplos de partículas de carburo incluyen, entre otros, carburo de titanio, carburo de silicio y carburo de boro. Los ejemplos de partículas inorgánicas

adecuadas incluyen, entre otros, sílice; alúmina; silicato de alúmina; alúmina de sílice; aluminosilicato alcalino; vidrio de borosilicato; nitruros, incluyendo nitruro de boro y nitruro de silicio; óxidos incluyendo dióxido de titanio y óxido de zinc; cuarzo; sienita de nefelina; circonio tal como en forma de óxido de circonio; baddeleyita; y eudialita. Se pueden usar partículas de cualquier tamaño, así como mezclas de diferentes partículas y/o partículas de diferentes tamaños.

5 Como se usa en la presente memoria, las expresiones "promotor de la adhesión" y "componente promotor de la adhesión" se refieren a cualquier material que, cuando se incluye en la composición, mejora la adhesión de la composición de recubrimiento a un sustrato metálico. Tal componente promotor de la adhesión a menudo comprende un ácido libre. Como se usa en la presente memoria, el término "ácido libre" pretende abarcar ácidos orgánicos y/o inorgánicos que se incluyen como un componente separado de las composiciones en oposición a cualquier ácido que pueda usarse para formar un polímero que pueda estar presente en la composición. El ácido libre puede comprender ácido tánico, ácido gálico, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido cítrico, ácido malónico, un derivado de los mismos, o una mezcla de los mismos. Los derivados adecuados incluyen ésteres, amidas y/o complejos metálicos de tales ácidos. A menudo, el ácido libre comprende un ácido fosfórico, tal como un ácido ortofosfórico al 100 por ciento, ácido superfosfórico o las soluciones acuosas de los mismos, tal como una solución de ácido fosfórico del 70 al 90 por ciento.

20 Además de o en lugar de tales ácidos libres, otros componentes adecuados que promueven la adhesión son fosfatos metálicos, organofosfatos y organofosfonatos. Los organofosfatos y organofosfonatos adecuados incluyen los desvelados en la patente de Estados Unidos n.º 6.440.580 en la columna 3, línea 24 a la columna 6, línea 22, patente de Estados Unidos n.º 5.294.265 en la columna 1, línea 53 a la columna 2, línea 55, y patente de Estados Unidos n.º 5.306.526 en la columna 2, línea 15 a columna 3, línea 8, cuyas partes citadas se incorporan aquí como referencia. Los fosfatos metálicos adecuados incluyen, por ejemplo, fosfato de zinc, fosfato de hierro, fosfato de manganeso, fosfato de calcio, fosfato de magnesio, fosfato de cobalto, fosfato de zinc-hierro, fosfato de zinc-manganeso, fosfato de zinc-calcio, incluyendo los materiales descritos en las patentes de Estados Unidos 4.941.930, 25 5.238.506 y 5.653.790. Como se ha señalado anteriormente, en ciertas situaciones, los fosfatos están excluidos.

30 El componente promotor de la adhesión puede comprender una resina epoxi fosfatizada. Dichas resinas pueden comprender el producto de reacción de uno o más materiales con función epoxi y uno o más materiales que contienen fósforo. Los ejemplos no limitantes de tales materiales, que son adecuados para su uso en la presente invención, se desvelan en la patente de Estados Unidos n.º 6.159.549 en la columna 3, líneas 19 a 62, cuya parte citada se incorpora aquí como referencia.

35 La composición formadora de película de la presente invención también puede comprender agentes promotores de la adhesión de alcóxilano, por ejemplo, acrilalcoxiloxanos, tales como  $\gamma$ -acriloxipropiltrimetoxisilano y metacrilatoalcóxilano, tal como  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, así como silanos con función epoxi, tales como  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxisilano. Los alcóxilanos adecuados a modo de ejemplo se describen en la patente de Estados Unidos n.º 6.774.168 en la columna 2, líneas 23 a 65, cuya parte citada se incorpora aquí como referencia.

40 El componente promotor de la adherencia generalmente está presente en la composición de recubrimiento en una cantidad que varía de 0,05 a 20 por ciento en peso, tal como al menos 0,05 por ciento en peso o al menos 0,25 por ciento en peso, y como máximo 20 por ciento en peso o como máximo 15 por ciento en peso, con intervalos tales como 0,05 a 15 por ciento en peso, 0,25 a 15 por ciento en peso, o 0,25 a 20 por ciento en peso, siendo los porcentajes en peso basados en el peso total de sólidos de resina en la composición.

45 Las composiciones de recubrimiento de la presente invención también pueden comprender, además de cualquiera de las partículas resistentes a la corrosión descritas previamente, las partículas convencionales no resistentes a la corrosión al cromo. Las partículas convencionales adecuadas no resistentes a la corrosión al cromo incluyen, entre otros, fosfato de hierro, fosfato de zinc, sílice intercambiada con ion calcio, sílice coloidal, sílice amorfa sintética y molibdatos, tales como molibdato de calcio, molibdato de zinc, molibdato de bario, molibdato de estroncio, y mezclas de los mismos. La sílice intercambiada con ion calcio adecuada está disponible comercialmente en W. R. Grace & Co. como SHIELDDEX AC3 y/o SHIELDDEX. C303. La sílice amorfa adecuada está disponible en W. R. Grace & Co. como SYLOID. El fosfato de hidroxilo y zinc adecuado está disponible comercialmente en Elementis Specialties, Inc. como NALZIN. 2. Estos pigmentos convencionales no resistentes a la corrosión al cromo comprenden normalmente 50 partículas que tienen un tamaño de partículas de aproximadamente un micrómetro o más. Estas partículas pueden estar presentes en las composiciones de recubrimiento de la presente invención en una cantidad que varía de 5 a 40 por ciento en peso, tal como al menos 5 por ciento en peso o al menos 10 por ciento en peso, y como máximo 40 por ciento en peso o al menos como máximo 25 por ciento en peso, con intervalos de 10 a 25 por ciento en peso, siendo los porcentajes en peso basados en el peso total de sólidos de la composición.

60 Los presentes recubrimientos también pueden comprender uno o más inhibidores orgánicos. Los ejemplos de dichos inhibidores incluyen, entre otros, compuestos heterocíclicos que contienen azufre y/o nitrógeno, cuyos ejemplos incluyen tiofeno, hidracina y derivados, pirrol y derivados. Cuando se usan, los inhibidores orgánicos pueden estar presentes en las composiciones de recubrimiento en una cantidad que varía de 0,1 a 20 por ciento en peso, tal como 65 0,5 a 10 por ciento en peso, siendo los porcentajes en peso basados en el peso total de sólidos de la composición.

La presente invención proporciona además un sustrato metálico al menos parcialmente revestido con la composición formadora de película curable descrita anteriormente.

5 Los sustratos metálicos usados en la presente invención incluyen metales ferrosos, metales no ferrosos y combinaciones de los mismos. Los metales ferrosos adecuados incluyen hierro, acero y aleaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de materiales de acero útiles incluyen acero laminado en frío, acero decapado, acero tratado superficialmente con cualquiera de metal zinc, compuestos de zinc y aleaciones de zinc (incluido acero electrogalvanizado, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero GALVANNEAL y acero chapado con aleación de zinc) y/o aleaciones de zinc-hierro. Además, se pueden usar aluminio, aleaciones de aluminio, 10 aleaciones de zinc-aluminio tales como GALFAN, GALVALUME, acero chapado con aluminio y sustratos de acero chapado con aleación de aluminio. Los sustratos de acero (tales como acero laminado en frío o cualquiera de los sustratos de acero enumerados anteriormente) recubiertos con un recubrimiento orgánico soldable, rico en zinc o rico en fosforo de hierro también son adecuados para su uso en la presente invención. Dichas composiciones de recubrimiento que se pueden soldar se desvelan en las patentes de Estados Unidos n.º 4.157.924 y 4.186.036. El 15 acero laminado en frío también es adecuado cuando se trata previamente con una solución apropiada conocida en la técnica, tal como una solución de fosfato metálico, una solución acuosa que contiene al menos un metal del Grupo IIIB o IVB, una solución de organofosfato, una solución de organofosfonato y combinaciones de los mismos, como se analiza más adelante. Los ejemplos de aleaciones de aluminio incluyen aquellas que se usan en la industria automotriz o aeroespacial, como los aluminios de las series 2000, 6000 o 7000; 2024, 7075, 6061 son ejemplos 20 particulares. Las aleaciones pueden estar sin revestir o pueden contener una capa de revestimiento en una o más superficies, la capa de revestimiento consiste en una aleación de aluminio diferente a la base/aleación a granel debajo de la capa de revestimiento.

25 El sustrato puede comprender alternativamente más de un metal o aleación metálica por que el sustrato puede ser una combinación de dos o más sustratos metálicos ensamblados juntos, tal como acero galvanizado por inmersión en caliente ensamblado con sustratos de aluminio. El sustrato puede comprender parte de un vehículo. "Vehículo" se usa en la presente memoria en su sentido más amplio e incluye todo tipo de vehículos, tripulados y no tripulados, tales como, entre otros, aviones, helicópteros, drones, automóviles, camiones, autobuses, furgonetas, carritos de golf, motocicletas, bicicletas, vagones de ferrocarril, tanques y similares. Se apreciará que la porción del vehículo 30 que está recubierto de acuerdo con la presente invención puede variar dependiendo de por qué se está usando el recubrimiento. A menudo el sustrato es parte de una aeronave.

35 La composición formadora de película curable puede aplicarse directamente al sustrato metálico cuando no hay un recubrimiento intermedio entre el sustrato y la composición de formación de película curable. Esto significa que el sustrato puede estar desnudo, como se describe a continuación, o puede tratarse con una o más composiciones de pretratamiento como se describe a continuación, pero el sustrato generalmente no está recubierto con ninguna composición de recubrimiento, tal como una composición electrodepositable o una composición de cebado previa a la aplicación de la composición formadora de película curable de la presente invención.

40 Como se ha indicado anteriormente, los sustratos a usar pueden ser sustratos de metal desnudo. Por "desnudo" se entiende un sustrato de metal virgen que no se ha tratado con ninguna composición de pretratamiento, tal como baños de fosfatación convencionales, aclarados de metales pesados, etc. Adicionalmente, los sustratos de metal desnudo que se usan en la presente invención pueden ser un borde cortado de un sustrato que de otra manera se trata y/o recubre sobre el resto de su superficie. Alternativamente, los sustratos pueden experimentar una o más 45 etapas de tratamiento conocidas en la técnica antes de la aplicación de la composición formadora de película curable.

50 El sustrato puede limpiarse opcionalmente usando procedimientos y materiales de limpieza convencionales. Estos incluirían limpiadores alcalinos suaves o fuertes, como los que están disponibles comercialmente y se usan convencionalmente en procesos de pretratamiento de metales. Los ejemplos de limpiadores alcalinos incluyen Chemkleen 163 y Chemkleen 177, ambos disponibles en PPG Industries, Pretreatment and Specialty Products. Tales limpiadores generalmente son seguidos y/o precedidos por un aclarado con agua. La superficie metálica también puede aclararse con una solución acuosa ácida después o en lugar de limpiar con el limpiador alcalino. Los ejemplos de soluciones de aclarado incluyen limpiadores ácidos suaves o fuertes, tales como las soluciones de 55 ácido nítrico diluidas disponibles comercialmente y que se usan convencionalmente en procesos de pretratamiento de metales.

60 De acuerdo con la presente invención, al menos una porción de una superficie de sustrato de aluminio limpia puede estar desoxidada, mecánica o químicamente. Como se usa en la presente memoria, el término "desoxidar" significa la eliminación de la capa de óxido que se encuentra en la superficie del sustrato para promover la deposición uniforme de la composición de pretratamiento (descrita a continuación), así como para promover la adhesión del recubrimiento de la composición de pretratamiento a la superficie del sustrato. Los desoxidantes adecuados resultarán familiares para los expertos en la materia. Un desoxidante mecánico típico puede ser una rugosidad uniforme de la superficie del sustrato, por ejemplo, usando una almohadilla de fregado o limpieza. Los desoxidantes 65 químicos típicos incluyen, por ejemplo, desoxidantes a base de ácido, tal como ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido fluorobórico, ácido sulfúrico, ácido crómico, ácido fluorhídrico y bifluoruro de amonio, o desoxidantes Amchem 7/17

(disponibles en Henkel Technologies, Madison Heights, MI), OAKITE DEOXIDIZER LNC (disponible comercialmente en Chemetall), TURCO DEOXIDIZER 6 (disponible comercialmente en Henkel), o combinaciones de los mismos. A menudo, el desoxidante químico comprende un portador, a menudo un medio acuoso, de modo que el desoxidante puede estar en forma de una solución o dispersión en el portador, en cuyo caso la solución o dispersión puede

5 ponerse en contacto con el sustrato por cualquiera de varias técnicas conocidas, tales como baño por inmersión o inmersión, pulverización, pulverización intermitente, baño por inmersión seguido de pulverización, pulverización seguida de baño por inmersión, cepillado o recubrimiento por rodillos.

El sustrato metálico puede pretratarse opcionalmente con cualquier solución adecuada conocida en la técnica, tal como una solución de fosfato metálico, una solución acuosa que contiene al menos un metal del Grupo IIIB o IVB, una solución de organofosfato, una solución de organofosfonato y combinaciones de las mismas. Las soluciones de pretratamiento pueden estar esencialmente libres de metales pesados perjudiciales para el medio ambiente, tales como cromo y níquel. Las composiciones de recubrimiento de conversión de fosfato adecuadas pueden ser cualquiera de las conocidas en la técnica que están libres de metales pesados. Los ejemplos incluyen fosfato de zinc, que se usa con mayor frecuencia, fosfato de hierro, fosfato de manganeso, fosfato de calcio, fosfato de magnesio, fosfato de cobalto, fosfato de zinc-hierro, fosfato de zinc-manganeso, fosfato de zinc-calcio y capas de otros tipos, que pueden contener uno o más cationes multivalentes. Las composiciones de fosfatación son conocidas por los expertos en la materia y se describen en las patentes de Estados Unidos n.º 4.941.930, 5.238.506 y 5.653.790.

Los metales de transición IIIB o IVB y los metales de las tierras raras mencionados en la presente memoria son aquellos elementos incluidos en dichos grupos en la tabla periódica CAS de los elementos, como se muestra, por ejemplo, en el Handbook of Chemistry and Physics, 63ª edición (1983).

Los compuestos típicos de metales de transición del grupo IIIB y IVB y los compuestos de metales de tierras raras son compuestos de circonio, titanio, hafnio, itrio y cerio y mezclas de los mismos. Los compuestos típicos de circonio se pueden seleccionar entre ácido hexafluorozircónico, metales alcalinos y sales de amonio de los mismos, carbonato de circonio y amonio, nitrato de circonio, carboxilatos de circonio y carboxilatos de hidroxilo y circonio, tales como ácido hidrofurozircónico, acetato de circonio, oxalato de circonio, glicolato de circonio y amonio, lactato de circonio y amonio, citrato de circonio y amonio, y mezclas de los mismos. El ácido hexafluorozircónico se usa con mayor frecuencia. Un ejemplo de un compuesto de titanio es el ácido fluorotitanico y sus sales. Un ejemplo de un compuesto de hafnio es el nitrato de hafnio. Un ejemplo de un compuesto de itrio es el nitrato de itrio. Un ejemplo de un compuesto de cerio es el nitrato ceroso.

Las composiciones típicas a usar en la etapa de pretratamiento incluyen composiciones de pretratamiento de organofosfato y organofosfonato no conductoras tales como las desveladas en las patentes de Estados Unidos n.º 5.294.265 y 5.306.526. Tales pretratamientos de organofosfato u organofosfonato están disponibles comercialmente en PPG Industries, Inc. con el nombre NUPAL®.

En la industria aeroespacial, los tratamientos de superficie anodizados, así como los recubrimientos/pretratamientos de conversión a base de cromo se usan a menudo en sustratos de aleación de aluminio. Ejemplos de tratamientos superficiales anodizados serían anodización con ácido crómico, anodización con ácido fosfórico, anodización con ácido bórico-ácido sulfúrico, anodización con ácido tartárico, anodización con ácido sulfúrico. Los recubrimientos de conversión a base de cromo incluirían los tipos de cromo hexavalente, como Bonderite® M-CR1200 de Henkel, y los tipos de cromo trivalente, como Bonderite® M-CR T5900 de Henkel.

La composición formadora de película curable de la presente invención se puede aplicar al sustrato usando técnicas convencionales. El uso de un cebador aplicado por pulverización o electrodepositado o un cebador-alisador bajo la composición formadora de película curable de la presente invención es usualmente innecesario debido a la resistencia superior a la corrosión que brinda la composición de la presente invención.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención se pueden usar solas como una capa protectora o pueden servir como una capa uncoat o monocoat. Alternativamente, las composiciones de la presente invención pueden estar en combinación como imprimaciones, capas de base y/o capas de acabado. Por lo tanto, la presente invención proporciona un sustrato metálico recubierto multicapa. Dicho sustrato recubierto multicapa comprende:

- (a) un sustrato metálico;
- (b) una composición formadora de película curable aplicada a dicho sustrato metálico, en la que la composición formadora de película curable comprende:

- (1) un componente aglutinante formador de película orgánico curable; y
- (2) un componente inhibidor de la corrosión que comprende un silicato de litio, presente en la composición formadora de película curable en una cantidad de 0,1 a 4,5 por ciento de litio en peso, basado en el peso total de sólidos de resina en la composición formadora de película curable; y

- (c) una capa de recubrimiento adicional aplicada sobre al menos una porción de la composición formadora de



película curable. En ejemplos particulares, la composición formadora de película curable descrita anteriormente es un recubrimiento de imprimación aplicado al sustrato y una capa de recubrimiento adicional, aplicada sobre la composición formadora de película curable, es una composición de capa superior. En otro ejemplo, la composición formadora de película curable es un recubrimiento de imprimación y la capa de recubrimiento adicional es un recubrimiento alisador de imprimación. En ciertos ejemplos, la capa de recubrimiento adicional comprende un fluoropolímero y/o un polímero de poliuretano como se ha descrito anteriormente.

Las composiciones formadoras de película curables de la presente invención se usan a menudo como imprimaciones resistentes a la corrosión. Como se indica, la presente invención puede dirigirse a composiciones de recubrimiento de imprimación de sustrato metálico, tales como "imprimaciones de grabado". Como se usa en la presente memoria, la expresión "composición de recubrimiento de imprimación" se refiere a composiciones de recubrimiento a partir de las cuales se puede depositar una capa inferior sobre un sustrato. En algunas industrias o en ciertos sustratos, la imprimación se aplica para preparar la superficie para la aplicación de un sistema de recubrimiento protector o decorativo. En otras industrias o sustratos, otra capa de recubrimiento no se aplica sobre la imprimación. Por ejemplo, las superficies de sustrato que tienen una exposición externa limitada o nula pueden tener una imprimación sin otra capa en la parte superior. Como se usa en la presente memoria, el término "imprimación de grabado" se refiere a composiciones de recubrimiento de imprimación que incluyen un componente que promueve la adhesión, tal como un ácido libre como se ha descrito con más detalle anteriormente.

Las capas superiores adecuadas (capas de base, capas transparentes, monocapas pigmentadas y composiciones compuestas de color más transparente) incluyen cualquiera de las conocidas en la técnica, y cada una puede ser acuosa, a base de disolvente o en polvo. La capa superior incluye normalmente una resina formadora de película, material de reticulación y pigmento (en una capa de base de color o monocapa). Los ejemplos no limitantes de composiciones de capa de base adecuadas incluyen capas de base a base de agua tales como las desveladas en las patentes de Estados Unidos n.º 4.403.003; 4.147.679; y 5.071.904. Las composiciones de capa transparente adecuadas incluyen las desveladas en las patentes de Estados Unidos n.º 4.650.718; 5.814.410; 5.891, 981; y WO 98/14379.

La capa de recubrimiento adicional aplicada sobre la composición formadora de película curable puede comprender un componente inhibidor de la corrosión que comprende un silicato de litio, óxido de magnesio y/o un azol; es decir, la capa de recubrimiento adicional aplicada sobre la composición formadora de película curable puede comprender un componente inhibidor de la corrosión que comprende al menos uno de un silicato de litio, óxido de magnesio y azol. En estos escenarios, la capa de recubrimiento adicional puede ser igual o diferente de la composición formadora de película curable. Puede ser diferente de la composición de formación de película curable, mientras que todavía está dentro del alcance de la composición formadora de película curable de la presente invención; por ejemplo, el componente de aglutinante formador de película curable de la capa de recubrimiento adicional puede ser diferente del de la primera, pero aún puede ser una composición de acuerdo con la presente invención.

La presente invención proporciona además un sustrato metálico recubierto multicapa que comprende:

- (a) un sustrato metálico;
- (b) una primera composición formadora de película curable aplicada a dicho sustrato metálico, en la que la primera composición formadora de película curable comprende:

- (1) un componente de aglutinante formador de película orgánico curable; y
- (2) un componente inhibidor de la corrosión; y

- (c) una segunda composición formadora de película curable aplicada sobre al menos una porción de la primera composición formadora de película curable; en la que la segunda composición formadora de película curable comprende:

- (1) un componente aglutinante formador de película orgánico curable que es igual o diferente al componente aglutinante formador de película orgánico curable en la primera composición formadora de película curable; y
- (2) un componente inhibidor de la corrosión que es igual o diferente al componente inhibidor de la corrosión en la primera composición formadora de película curable; y en el que el componente inhibidor de la corrosión (2) en cada una de la primera y segunda composiciones formadoras de película curables comprende independientemente (i) un compuesto de litio que comprende silicato de litio y/o una sal de litio; (ii) óxido de magnesio y/o (iii) un azol. Las sales de litio adecuadas incluyen carbonato de litio, oxalato de litio, fosfato de litio, sulfato de litio, tetraborato de litio, acetato de litio, zirconato de litio y molibdato de litio. Las combinaciones de compuestos de litio también son adecuadas.

En los ejemplos particulares, se contemplan las siguientes combinaciones: un compuesto de litio puede estar en una capa (primera o segunda capa) y un tiazol en la otra capa. Un compuesto de litio puede estar en una capa (primera o segunda capa) y un diazol en la otra capa. Un compuesto de litio puede estar en una capa (primera o segunda capa) y un imidazol en la otra capa. Un compuesto de litio puede estar en una capa (primera o segunda capa) y un oxazol en la otra capa. Un compuesto de litio puede estar en una capa (primera o segunda capa) y un tetrazol en la otra

capa. Un compuesto de litio puede estar en una capa (primera o segunda capa) y un triazol en la otra capa. En cada uno de los ejemplos anteriores, el óxido de magnesio se puede usar en combinación con el compuesto de litio y/o el azol.

- 5 En ejemplos particulares adicionales, el óxido de magnesio puede estar en una capa (primera o segunda capa) y un tiazol en la otra capa. El óxido de magnesio puede estar en una capa (primera o segunda capa) y un diazol en la otra capa. El óxido de magnesio puede estar en una capa (primera o segunda capa) y un imidazol en la otra capa. El óxido de magnesio puede estar en una capa (primera o segunda capa) y un oxazol en la otra capa. El óxido de magnesio puede estar en una capa (primera o segunda capa) y un tetrazol en la otra capa. El óxido de magnesio puede estar en una capa (primera o segunda capa) y un triazol en la otra capa.

15 En ciertos escenarios, puede ser deseable que cada uno del compuesto de litio, óxido de magnesio y azol estén todos presentes en el sustrato metálico recubierto multicapa; es decir, los tres inhibidores de corrosión están presentes en la pila de recubrimiento. Pueden estar presentes en cada composición formadora de película en cualquier combinación, siempre que al menos una esté presente en cada capa de recubrimiento. Por ejemplo, un compuesto de litio y óxido de magnesio pueden estar en una capa (primera o segunda capa) y un tiazol en la otra capa. Un compuesto de litio y óxido de magnesio pueden estar en una capa (primera o segunda capa) y un diazol en la otra capa. Un compuesto de litio y óxido de magnesio pueden estar en una capa (primera o segunda capa) y un imidazol en la otra capa. Un compuesto de litio y óxido de magnesio pueden estar en una capa (primera o segunda capa) y un oxazol en la otra capa. Un compuesto de litio y óxido de magnesio pueden estar en una capa (primera o segunda capa) y un tetrazol en la otra capa. Un compuesto de litio y óxido de magnesio pueden estar en una capa (primera o segunda capa) y un triazol en la otra capa. Un compuesto de litio puede estar en una capa (primera o segunda capa) y un tiazol y óxido de magnesio en la otra capa. Un compuesto de litio puede estar en una capa (primera o segunda capa) y un diazol y óxido de magnesio en la otra capa. Un compuesto de litio puede estar en una capa (primera o segunda capa) y un imidazol y óxido de magnesio en la otra capa. Un compuesto de litio puede estar en una capa (primera o segunda capa) y un oxazol y óxido de magnesio en la otra capa. Un compuesto de litio puede estar en una capa (primera o segunda capa) y un tetrazol y óxido de magnesio en la otra capa. Un compuesto de litio puede estar en una capa (primera o segunda capa) y un triazol y óxido de magnesio en la otra capa.

30 En este sustrato metálico recubierto multicapa de la presente invención, el sustrato metálico puede ser cualquiera de los desvelados anteriormente. Del mismo modo, cada una de las primera y segunda composiciones formadoras de película curables pueden comprender independientemente cualquiera de los aglutinantes formadores de película orgánicos curables desvelados anteriormente. Además, por ejemplo, en este sustrato metálico recubierto de multicapa, la composición formadora de película curable puede ser un recubrimiento de imprimación aplicado al sustrato y la segunda capa de recubrimiento, aplicada sobre la primera composición formadora de película curable, puede ser una composición de capa superior. En otro ejemplo, la primera composición formadora de película curable puede ser un recubrimiento de imprimación y la segunda capa de recubrimiento puede ser una segunda imprimación, tal como un alisador de imprimación.

40 Las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden aplicarse a un sustrato mediante técnicas de aplicación conocidas, tales como baño por inmersión o inmersión, pulverización, pulverización intermitente, baño por inmersión seguido de pulverización, pulverización seguida de baño por inmersión, cepillado o recubrimiento por rodillos. Se pueden utilizar las técnicas de pulverización habituales y el equipo para pulverización con aire y electrostática, ya sea por métodos manuales o automáticos.

45 Después de la aplicación de la composición al sustrato, se forma una película sobre la superficie del sustrato al eliminar el disolvente, es decir, el disolvente orgánico y/o el agua, de la película por calentamiento o por un periodo de secado al aire. Las condiciones de secado adecuadas dependerán de la composición y/o aplicación particulares, pero en algunos casos será suficiente un tiempo de secado de aproximadamente 1 a 5 minutos a una temperatura de aproximadamente 70 a 250 °F (27 a 121 °C). Si se desea, se puede aplicar más de una capa de recubrimiento de la presente composición. Por lo general, entre las capas, la capa aplicada previamente es centellada; es decir, expuesta a condiciones ambientales durante el tiempo deseado. El espesor del recubrimiento suele ser de 0,1 a 3 milésimas de pulgada (2,5 a 75 micrómetros), tal como 0,2 a 2,0 milésimas de pulgada (5,0 a 50 micrómetros). La composición de recubrimiento puede entonces calentarse. En la operación de curado, los disolventes se eliminan y los componentes reticulables de la composición se reticulan. La operación de calentamiento y curado a veces se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 70 a 250 °F (27 a 121 °C) pero, en caso necesario, se pueden usar temperaturas más altas o más bajas. Como se ha señalado anteriormente, los recubrimientos de la presente invención también pueden curarse sin la adición de calor o una etapa de secado. Adicionalmente, la primera composición de recubrimiento se puede aplicar y luego se puede aplicar a la misma segunda aplicación "húmedo sobre húmedo". Alternativamente, la primera composición de recubrimiento se puede curar antes de la aplicación de una o más capas de recubrimiento adicionales.

65 Los sustratos metálicos recubiertos de la presente invención pueden demostrar una excelente resistencia a la corrosión según se determina mediante pruebas de resistencia a la corrosión por pulverización de sal.

Se puede decir que cada una de las características y ejemplos descritos anteriormente, y combinaciones de los

- 5 mismos, están abarcados por la presente invención. La presente invención se refiere así a los siguientes aspectos no limitativos: en un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición formadora de película curable, que comprende: (1) un componente aglutinante formador de película orgánico curable; y (2) un componente inhibidor de la corrosión que comprende un silicato de litio, presente en la composición formadora de película curable en una cantidad de 0,1 a 4,5 por ciento de litio en peso, basado en el peso total de sólidos de resina en la composición formadora de película curable.
- 10 En un segundo aspecto, en la composición de acuerdo con el primer aspecto descrito anteriormente, el componente aglutinante formador de película orgánico (1) comprende (a) un componente de resina que comprende grupos con función epóxido; y (b) un componente de agente de curado que comprende grupos con función amina.
- 15 En un tercer aspecto, en cualquiera de las composiciones de acuerdo con el primer o el segundo aspecto descrito anteriormente, el silicato de litio comprende ortosilicato de litio y/o metasilicato de litio.
- 20 En un cuarto aspecto, en cualquiera de las composiciones de acuerdo con cualquier aspecto descrito anteriormente, el componente inhibidor de la corrosión (2) comprende además óxido de magnesio y/o un azol.
- En un quinto aspecto, se proporciona un sustrato metálico, al menos parcialmente recubierto con cualquiera de las composiciones formadoras de película curables de acuerdo con cualquiera de los aspectos primero a cuarto anteriores.
- 25 En un sexto aspecto, se proporciona un sustrato metálico recubierto de acuerdo con el quinto aspecto descrito anteriormente, en el que la composición formadora de película curable se aplica directamente al sustrato metálico y no hay un recubrimiento intermedio entre el sustrato y la composición formadora de película curable.
- 30 En un séptimo aspecto, se proporciona un sustrato metálico recubierto de acuerdo con uno de los aspectos quinto o sexto anteriores, en el que el sustrato metálico comprende aluminio.
- En un octavo aspecto, se proporciona un sustrato metálico recubierto de acuerdo con cualquiera de los aspectos quinto a séptimo anteriores, en los que el sustrato metálico es una parte de aeronave.
- 35 En un noveno aspecto, se proporciona un sustrato metálico recubierto de acuerdo con cualquiera de los aspectos quinto a octavo anteriores, que comprende además una capa de recubrimiento adicional aplicada sobre al menos una porción de la composición formadora de película curable. En ciertos aspectos, la capa de recubrimiento adicional puede comprender un fluoropolímero y/o un polímero de poliuretano.
- 40 En un décimo aspecto, se proporciona un sustrato metálico recubierto de acuerdo con el noveno aspecto anterior, en el que la composición formadora de película curable es un recubrimiento de imprimación y la capa de recubrimiento adicional es una composición de capa superior.
- 45 En un undécimo aspecto, se proporciona un sustrato metálico recubierto de acuerdo con el noveno aspecto anterior, en el que la composición formadora de película curable es una capa de capa base de color y la capa de recubrimiento adicional es una composición de capa de barniz transparente.
- En un duodécimo aspecto, se proporciona un sustrato metálico recubierto de acuerdo con cualquiera de los aspectos noveno a undécimo anteriores, en el que la capa de recubrimiento adicional comprende un componente inhibidor de la corrosión que comprende un silicato de litio, óxido de magnesio y/o un azol.
- 50 En un decimotercer aspecto de la presente invención, se proporciona un sustrato metálico recubierto multicapa que comprende: (a) un sustrato metálico; (b) una primera composición formadora de película curable aplicada a dicho sustrato metálico, en la que la primera composición formadora de película curable comprende: (1) un componente aglutinante formador de película orgánico curable; y (2) un componente inhibidor de la corrosión; y (c) una segunda composición formadora de película curable aplicada sobre al menos una porción de la primera composición formadora de película curable; en la que la segunda composición formadora de película curable comprende: (1) un componente aglutinante formador de película orgánico curable que es igual o diferente al componente aglutinante formador de película orgánico curable en la primera composición formadora de película curable; y (2) un componente inhibidor de la corrosión que es igual o diferente al componente inhibidor de la corrosión en la primera composición formadora de película curable; y en el que el componente inhibidor de la corrosión (2) en cada una de las primera y segunda composiciones formadoras de película curables comprende independientemente (i) un compuesto de litio que comprende silicato de litio y/o una sal de litio; (ii) óxido de magnesio y/o (iii) un azol.
- 55 60 En un decimocuarto aspecto, se proporciona un sustrato metálico recubierto multicapa según el decimotercer aspecto anterior, en el que están presentes cada uno de silicato de litio, óxido de magnesio y azol.
- 65 En un decimoquinto aspecto, se proporciona un sustrato metálico recubierto multicapa de acuerdo con el decimotercer aspecto anterior, en el que el componente inhibidor de la corrosión (2) en la primera composición formadora de película curable (b) comprende óxido de magnesio y el componente inhibidor de la corrosión (2) en la

segunda composición formadora de película curable (c) comprende un compuesto de litio (i) y/o un azol (iii).

En un decimosexto aspecto, se proporciona un sustrato metálico recubierto multicapa de acuerdo con cualquiera de los aspectos decimotercero a decimoquinto anteriores, que comprende además (d) una composición formadora de película adicional aplicada sobre al menos una porción de la segunda composición formadora de película curable.

La invención se describirá adicionalmente mediante referencia a los siguientes ejemplos. A menos que se indique lo contrario, todas las partes se dan en peso.

## 10 Ejemplos

TABLA 1: proporciona una descripción de materiales usados en la preparación de los ejemplos

Componente	Descripción	Proveedor
Ancamide® 2569	Agente de curado de poliamida	Air Products
Ancamide® 2445	Agente de curado de poliamida	Air Products
Ancamine® 2432	Agente de curado de poliamida	Air Products
Ancamine® 1895	Agente de curado de poliamida	Air Products
Gaskamine® 328	Agente de curado de poliamida	Mitsubishi Gas Chemical
Ancamine® K54	Catalizador	Air Products
Ti-Pure® R-706-11	Dióxido de titanio	DuPont
Bayferrox® 3920	Óxido de hierro; C.I. pigmento amarillo 42	Lanxess Corp.
Gasil® IJ35	Sílice de partículas finas	Ineos Silicas America
Blanc Fix (Micro)	Sulfato de bario	Sachtleben Chemie GmbH
ACEMATT® OK412	Dióxido de silicio tratado con cera	Evonik Degussa
Oxsol® 100	4-cloro trifluorometilbenceno	Rhodia
Epon® 828	Bisfenol A/resina de epoclorhidrina	Momentive
Erisys® GA-240	Resina de epoxi polifuncional	CVS Specialty Chemicals
DEN® 431	Resina tipo novalac de epoxi	Dow Chemical
Eponex® 1510	Bisfenol A hidrogenado/resina de epoclorhidrina	Momentive-Hexion
Epon® TM811	Resina de epoxi modificada	Momentive
Silquest® A187	Epoxi-silano	Momentive
Silquest® A189	3-mercaptopropil trimetoxisilano (3-MPTMS)	Momentive
Solución de DBTDL	Solución al 10 % de DABCO T12 en xileno	Air Products (como DABCO T12)
Óxido de nanomagnesio	MgO: 20 nm promedio, tamaño de partículas, 50 m <sup>2</sup> /g de superficie	Nano Structured y Amorphous Materials
Maglite® Y	MgO: 10 micrómetros promedio, tamaño de partículas, 55 m <sup>2</sup> /g de superficie	Hallstar
Magchem® 10-325	MgO: 10 micrómetros promedio, tamaño de partículas, 3 m <sup>2</sup> /g de superficie	Martin Marietta Magnesia Specialties
Ortosilicato de litio	Ortosilicato de litio	Rockwood Lithium
Metasilicato de litio	Metasilicato de litio	Rockwood Lithium
Carbonato de litio	Carbonato de litio	Rockwood Lithium
Hybricor®204	Inhibidor de la corrosión híbrido orgánico (azol)/inorgánico	WPC Technologies, Inc.
Mercaptobenzotiazol	2-mercaptobenzotiazol (MBT)	Americas International, Inc.
Dimercaptotiadiazol	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMTD)	Alfa Aesar
Benzotriazol	Cobratec 99/BZ (BZT)	PMC Specialties Group
Sodio mercaptobenzotiazol	Sal de sodio de 2-mercaptobenzotiazol (NaMBT)	TCI America
BYK 358N	Copolímero de acrilato	BYK Chemie
CA1800CX	Mezcla de disolvente/diluyente	PPG Aerospace/PRC Desoto
EAC-8	Acondicionador metálico	PPG Aerospace/Eldorado
Medios de molienda	Parte n.º 74582 mínimo 85 % de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (malla de 16 a 20)	Coors Tek
Turco 4215 NC-LT	Limpiador alcalino	Henkel
Ácido nítrico (68 a 70 %)	Componente de decapado ácido	Fisher Scientific
Ácido sulfúrico (93 a 98 %)	Componente de decapado ácido	Fisher Scientific

(continuación)

Componente	Descripción	Proveedor
Pentahidrato de sulfato de hierro (III)	Componente de decapado ácido	Fisher Scientific
Perlas de hidróxido de sodio	Componente de grabado alcalino	Fisher Scientific
Trietilamina	Componente de grabado alcalino	Air Products
Bostex 378	Componente de grabado alcalino	Akron Dispersions
Desmodur N 3300	Poliisocianato modificado	Bayer
CA8800/B70846	Componente de base de capa superior de poliuretano (capa superior de PU)	PPG Industries
CA8800Z	Componente activador de capa superior de poliuretano	PPG Industries
CA8800CT	Componente diluyente de capa superior de poliuretano	PPG Industries
CA9311/F36173	Componente de base de capa superior de rendimiento avanzado de poliuretano (capa superior de RA de PU)	PPG Industries
CA9300	Componente activador de capa superior de rendimiento avanzado de poliuretano	PPG Industries

5 Para todos los ejemplos, las cantidades dadas para cada material se expresan en términos de gramos por peso, a menos que se indique lo contrario. El Ejemplo 1 es un ejemplo comparativo. (Nota: todos los ejemplos comparativos están etiquetados como "Comp."). Los Ejemplos 2-4 demuestran la preparación de composiciones formadoras de película curables de acuerdo con la presente invención.

TABLA 2: Sin inhibidor frente a ortosilicato de litio (varios niveles)

Material	Compuesto Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4
<b>Componente A</b>	g	g	g	g
Ancamide 2569	20,8	20,8	20,8	20,8
Ancamine 2432	13,8	13,8	13,8	13,8
Ancamine K-54	1,3	1,3	1,3	1,3
Alcohol n-butílico	51,7	51,7	51,7	51,7
Xileno	6,3	6,3	6,3	6,3
<b>Total</b>	<b>93,9</b>	<b>93,9</b>	<b>93,9</b>	<b>93,9</b>
<b>Componente B</b>	g	g	g	g
Epon 828	65,8	65,8	65,8	65,8
Xileno	3,4	3,4	3,4	3,4
Oxsol 100	66,8	66,8	66,8	66,8
Silquest A-187	1,6	1,6	1,6	1,6
Ti-Pure R-706-11	100,0	95,0	90,0	85,0
Ortosilicato de litio	0	5,0	10,0	15,0
Diluyente CA1800CX	23,8	23,8	23,8	23,8
<b>Total</b>	<b>261,4</b>	<b>261,4</b>	<b>261,4</b>	<b>261,4</b>
<b>Peso combinado total</b>	<b>355,3</b>	<b>355,3</b>	<b>355,3</b>	<b>355,3</b>

10 Los Ejemplos de recubrimiento 1-4 se prepararon de la siguiente manera:

Para el Componente A de cada ejemplo, todos los materiales se pesaron en recipientes adecuados y se mezclaron completamente usando un motor neumático y una paleta mezcladora. Para el Componente B de cada ejemplo, todos los materiales con la excepción del Silquest A-187 se pesaron y se colocaron en frascos de vidrio. Luego se agregaron medios dispersantes a cada frasco a un nivel igual a aproximadamente el doble del peso total de los materiales componentes. Los frascos se sellaron con tapas y luego se colocaron en una unidad dispersora Lau con un tiempo de dispersión de 3 horas. Todas las dispersiones finales tuvieron lecturas de calibre Hegman superiores a 7. El Silquest A-187 se agregó a las mezclas del Componente B después de que se completara el proceso de dispersión de pigmento. Cada mezcla final del Componente B se mezcló entonces a fondo. Antes de la aplicación del recubrimiento, las relaciones correspondientes de cada Componente A total y Componente B total mostrado en la TABLA 2 se combinaron entre sí, se mezclaron completamente y se les dio un tiempo de inducción entre 30 y 60 minutos antes de la aplicación.

15 Los recubrimientos de los Ejemplos 1-4 se aplicaron por pulverización en paneles de sustrato de aleación de aluminio desnudo 2024T3 hasta un espesor de película seca de entre 0,6 a 1,2 milésimas de pulgada usando una pistola de pulverización de aire atomizado. Antes de la aplicación del recubrimiento, los paneles de sustrato de aleación de aluminio se prepararon de la siguiente manera. Los paneles de aleación de aluminio se limpiaron con una toallita de metil etil cetona y luego se procesaron como se describe en la siguiente tabla.

<b>Grabado alcalino y proceso de decapado con ácido sulfúrico y nítrico</b>				
<b>Etapas</b>	<b>Descripción del proceso</b>	<b>Solución</b>	<b>Tiempo</b>	<b>Temperatura</b>
1	Limpieza alcalina	Solución de limpieza Turco	5 minutos	60-70 °C
2	Aclarado	Agua DI	1 minuto	ambiente
3	Secado al aire	N/A	0 a 12 h	
4	Grabado alcalino	Solución de grabado alcalino	3 minutos	ambiente
5	Aclarado	Agua DI	1 minuto	ambiente
6	Aclarado con botella rociadora DI	Agua DI	N/A	ambiente
7	Pasivado	Ácido nítrico al 30 % en agua DI	0,25 a 1 minuto	ambiente
8	Aclarado	Agua DI	1	ambiente
9	Proceso de decapado con ácido	Solución de decapado con ácido sulfúrico y nítrico	8	50-60 °C
10	Aclarado	Agua DI	1	ambiente
11	Aclarado	Agua DI	1	ambiente
12	Aclarado con botella rociadora DI	Agua DI	N/A	ambiente
13	Secado al aire	N/A	1 a 3 horas	ambiente

Las soluciones usadas para el proceso de grabado alcalino/decapado con ácido sulfúrico y nítrico se enumeran a continuación. Los procedimientos se describen a continuación.

5

<b>Carga</b>	<b>Solución de limpieza Turco</b>	<b>g/ml</b>
1	Turco 4215 NC LT	48 g
2	Agua DI	Balance total de 1000 ml

El Turco 4215 NC-LT se pesó en un vaso de precipitados de 1000 ml, y se añadió agua DI para lograr 1000 ml de solución. La mezcla se agitó hasta que se disolvió completamente.

<b>Carga</b>	<b>Solución de grabado alcalino</b>	<b>g/ml</b>
1	Perlas NaOH	612 g
2	Agua DI	612 g
3	Bostex 378	60 ml
4	Trietilamina	40 ml
5	Agua DI	3100 ml

10

La carga n.º 2 se pesó en un vaso de vidrio que puede albergar 4000 ml; la carga n.º 1 se pesó en un recipiente distinto; la carga n.º 1 se añadió lentamente a la carga n.º 2 con agitación; generando una reacción exotérmica. La solución se dejó enfriar durante 15 minutos; las cargas restantes se añadieron en orden con una mezcla completa entre las adiciones.

15

<b>Carga</b>	<b>Solución de decapado con ácido sulfúrico y nítrico</b>	<b>g/ml</b>
1	Agua DI	500 ml
2	Ácido sulfúrico (93-98 %)	290 g
3	Ácido nítrico (68-70 %)	150 g
4	Sulfato de hierro (III) • 5H <sub>2</sub> O	76,75 g
5	Agua DI	Balance total de 1000 ml

La carga n.º 1 se colocó en un vaso de precipitados de 1000 ml; la carga n.º 2 y la carga n.º 3 se pesaron en dos recipientes distintos; la carga n.º 2, seguida de la carga n.º 3, se añadieron lentamente al vaso de precipitados de 1000 ml con agitación; surgiendo una reacción exotérmica. La carga n.º 4 se pesó en un recipiente distinto y se añadió lentamente al vaso de precipitados de 1000 ml con agitación. Una vez disuelto, se añadió agua DI para lograr 1000 ml de solución.

20

Los paneles de prueba recubiertos con los Ejemplos de recubrimiento 1-4 se dejaron envejecer en condiciones ambientales durante un mínimo de 7 días, después de lo cual los paneles se inscribieron con una "X" de 10 cm por 10 cm que se marcó en la superficie del panel a una profundidad suficiente para penetrar cualquier recubrimiento de superficie y exponer el metal subyacente. Los paneles de prueba recubiertos marcados se colocaron en una caja de pulverización de sal neutra con cloruro de sodio al 5 % de acuerdo con la norma ASTM B117 (excepción: el pH y la concentración de sal se verificaron semanalmente en lugar de hacerlo diariamente).

25

30 Las clasificaciones que se muestran en la TABLA 3 tuvieron 840 horas de exposición para los ejemplos 1-4. Los

paneles se clasificaron de acuerdo con la siguiente escala:

**Corrosión por marcado:** un número de calificación más bajo es mejor;  
La calificación es de 0 a 100 y el número representa el porcentaje del área por marcado que muestra corrosión visible. **Pulido/naturaleza del marcado:** un número de calificación más bajo es mejor;

5 La calificación es de 0 a 100 y el número representa el porcentaje de marcado que es marcado oscuro/manchado.

**Verrugas:** un número de calificación más bajo es mejor;  
Número total de verrugas adyacentes al marcado y lejos del marcado (es decir, Cara)  
Las verrugas se cuentan hasta 30;

10 **Tamaño máximo de verrugas por marcado:** La clasificación del número más bajo es mejor.

El tamaño de la verruga más grande adyacente al marcado se registra como:

- 0 No hay verrugas por marcado presentes;
- <1,25 mm La verruga más grande por marcado tiene un diámetro inferior a 1,25 mm;
- >1,25 mm La verruga más grande por marcado está comprendida entre 1,25 mm y 2,5 mm diámetros;
- 15 >2,5 mm La verruga más grande por marcado tiene un diámetro superior a 2,5 mm;

TABLA 3: Resultados del ensayo de corrosión para los Ejemplos 1-4

N.º de ejemplo	Descripción	Corrosión por marcado	Pulido por marcado	Verrugas por marcado	Verrugas por cara	Tamaño máximo de verrugas por marcado
Comp. 1	Sin inhibidor	25	95	>30	0	>1,25 mm
2	1,2 % de Li a través de ortosilicato de litio	15	80	0	0	0
3	2,3 % de Li a través de ortosilicato de litio	10	75	0	0	0
4	3,5 % de Li a través de ortosilicato de litio	10	85	0	0	0

- 20 Los datos de corrosión en la TABLA 3 muestran claramente que los Ejemplos de recubrimiento 2, 3 y 4 que contenían el inhibidor de la corrosión ortosilicato de litio a niveles de 1,2 %, 2,3 % y 3,5 % respectivamente, proporcionaron una protección contra la corrosión para el sustrato metálico mejorada de forma considerable en comparación con el Ejemplo de recubrimiento comparativo 1 que no contenía inhibidor de corrosión. La evidencia de la protección mejorada contra la corrosión se observa en presencia de cantidades más bajas de corrosión en el
- 25 marcado, la naturaleza más pulida de los marcados y una reducción en la formación de verrugas en el recubrimiento a lo largo del borde de los marcados.

TABLA 4: Sin inhibidor frente a ortosilicato de litio (nivel elevado)

Material	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6
<b>Componente A</b>	g	g
Gaskamine 328	27,5	27,5
Ancamine K-54	1,3	1,3
Alcohol n-butílico	51,7	51,7
Xileno	6,3	6,3
Ti-Pure R-706-11	18,9	18,9
Óxido de nanomagnesio	35,0	0
Ortosilicato de litio	0	35,0
<b>Total</b>	140,7	140,7
<b>Componente B</b>	g	g
Erisys GA-240	49,2	49,2
DEN 431	21,6	21,6
Xileno	3,4	3,4
Silquest A-187	1,6	1,6
Oxsol 100	35,3	35,3
Diluyente CA1800CX	23,8	23,8
<b>Total</b>	134,9	134,9
<b>Peso combinado total</b>	275,6	275,6

- 30 Los Ejemplos de recubrimiento comparativos 5 y 6 se prepararon de la siguiente manera:

Para el Componente A de cada ejemplo, todos los materiales se pesaron y se colocaron en frascos de vidrio. Luego se agregaron medios de dispersión a cada jarra a un nivel igual a aproximadamente la mitad del peso total de los materiales componentes. Los frascos se sellaron con tapas y luego se colocaron en una unidad dispersora Lau con un tiempo de dispersión de 3 horas. Todas las dispersiones finales tuvieron lecturas de calibre Hegman superiores a 6. Para el Componente B de cada ejemplo, todos los materiales con la excepción del Silquest A-187 se pesaron y se colocaron en frascos de vidrio. Luego se añadieron medios de dispersión a cada recipiente a un nivel igual a aproximadamente el doble del peso total de los materiales componentes. Los frascos se sellaron con tapas y luego se colocaron en una unidad dispersora Lau con un tiempo de dispersión de 3 horas. Todas las dispersiones finales tuvieron lecturas de calibre Hegman superiores a 7. El Silquest A-187 se añadió a las mezclas del Componente B después de completarse el proceso de dispersión de pigmento. Cada mezcla final del Componente B se mezcló entonces a fondo. Antes de la aplicación del recubrimiento, las relaciones correspondientes de cada Componente A total y cada Componente B total mostrados en la TABLA 4 se combinaron entre sí, se mezclaron completamente y se les dio un tiempo de inducción entre 30 y 60 minutos antes de la aplicación.

Los recubrimientos de los Ejemplos 5 y 6 se aplicaron por pulverización en paneles de sustrato de aleación de aluminio desnudo 2024T3 hasta un espesor de película seca de entre 0,6 a 1,5 milésimas de pulgada usando una pistola de pulverización atomizada con aire. Antes de la aplicación del recubrimiento, los paneles de sustrato de aleación de aluminio se prepararon de la siguiente manera. Los paneles de aleación de aluminio 2024T3 se limpiaron con una toallita de metil etil cetona seguida de una abrasión en húmedo con un estropajo ultrafina Scotchbrite® 7448 usando un acondicionador EAC-8 para producir una superficie libre de dispersión de agua. Después de la abrasión, el EAC-8 se roció sobre la superficie del panel y se dejó en reposo durante 1 minuto. Los paneles se aclararon a fondo con agua, se limpiaron con una gasa para asegurar la eliminación del óxido y se dejaron secar durante 1 a 3 horas antes de la aplicación del recubrimiento.

Los paneles de prueba recubiertos con los Ejemplos de recubrimiento 5 y 6 se dejaron envejecer en condiciones ambientales durante un mínimo de 7 días, después de lo cual los paneles se inscribieron con una "X" de 10 cm por 10 cm que se marcó en la superficie del panel a una profundidad suficiente para penetrar cualquier recubrimiento de superficie y exponer el metal subyacente. Los paneles de prueba recubiertos marcados se colocaron en una caja de pulverización de sal neutra con cloruro de sodio al 5 % de acuerdo con la norma ASTM B117 (excepción: el pH y la concentración de sal se verificaron semanalmente en lugar de hacerlo diariamente).

Las clasificaciones que se muestran en la TABLA 5 tuvieron 1920 horas de exposición para los ejemplos 5 y 6. Los paneles se clasificaron de acuerdo con la siguiente escala:

- Corrosión por marcado:** un número de calificación más bajo es mejor; La calificación es de 0 a 100 y el número representa el porcentaje del área por marcado que muestra corrosión visible. **Pulido/naturaleza del marcado:** un número de calificación más bajo es mejor; La calificación es de 0 a 100 y el número representa el porcentaje de marcado que es marcado oscuro/manchado.
- Verrugas:** un número de calificación más bajo es mejor;
- Número total de verrugas adyacentes al marcado y lejos del marcado (es decir, Cara)  
Las verrugas se cuentan hasta 30;
- Tamaño máximo de verrugas por marcado:** La clasificación del número más bajo es mejor.  
El tamaño de la verruga más grande adyacente al marcado se registra como:

- 0 No hay verrugas por marcado presentes;
- <1,16" La verruga más grande por marcado tiene un diámetro inferior a 1,16";
- >1,16" La verruga más grande por marcado está comprendida entre 1,16" y 1,8" diámetros;
- >1,8" La verruga más grande por marcado tiene un diámetro superior a 1/8";

TABLA 5: Resultados del ensayo de corrosión para los Ejemplos 5 y 6

N.º de ejemplo	Descripción	Corrosión por marcado	Pulido por marcado	Verrugas por marcado	Verrugas por cara	Tamaño máximo de verrugas por marcado
Comp. 5	Inhibidor de la corrosión comparativo al 35 %	10	85	4	3	>1/16"
Comp. 6	8,1 % de Li a través de ortosilicato de litio	0	10	na*	na*	na*

na\*: la cara del panel revestido se ampolla y el recubrimiento se delamina a partir del sustrato

Los datos de corrosión en la TABLA 5 muestran claramente que cuando se compara con un inhibidor de corrosión inorgánico exento de cromo conocido en cargas más altas (8,1 % de litio), el polisilicato de litio proporcionó mejoras sobresalientes en la protección contra la corrosión; sin embargo, la película del recubrimiento llegó a ser sensible al



agua, lo que dio como resultado una formación de verrugas y deslaminación graves del recubrimiento del sustrato metálico. Por lo tanto, los polisilicatos de litio han de mantenerse por debajo de los niveles que pueden causar una sensibilidad perjudicial del agua a la película de recubrimiento.

5 TABLA 6: solo MgO (comparativo) frente a MgO/ortosilicato de Li y MgO/metasilicato de Li (combinaciones de acuerdo con la invención)

Material	Ej. comp. 7	Ej. 8	Ej. 9
<b>Componente A</b>	g	g	g
Ancamide 2569	20,8	20,8	20,8
Ancamine 2432	13,8	13,8	13,8
Ancamine K-54	1,3	1,3	1,3
Alcohol N-butílico	29,3	29,3	29,3
Xileno	6,3	6,3	6,3
<b>Total</b>	71,5	71,5	71,5
<b>Componente B</b>	g	g	g
Epon 828	65,8	65,8	65,8
Xileno	3,4	3,4	3,4
Oxsol 100	38,3	38,3	38,3
Silquest A-187	1,6	1,6	1,6
Ti-Pure R-706-11	65,0	60,0	65,0
Óxido de nanomagnesio	10,0	10,0	10,0
Ortosilicato de litio	0	5,0	0
Metasilicato de litio	0	0	5,0
Acetato de n-butilo	6,0	6	10,5
Diluyente CA1800CX	23,8	23,8	23,8
<b>Total</b>	213,9	207,9	223,4
<b>Peso combinado total</b>	285,4	279,4	294,9

Los Ejemplos de recubrimiento 7-9 se prepararon de la siguiente manera:

- 10 Para el Componente A de cada ejemplo, todos los materiales se pesaron en recipientes adecuados y se mezclaron a fondo usando un motor neumático y paletas mezcladoras. Para el Componente B de cada ejemplo, todos los materiales con la excepción del Silquest A-187 se pesaron y se colocaron en frascos de vidrio. Luego se añadieron medios de dispersión a cada frasco a un nivel igual a aproximadamente el doble del peso total de los materiales componentes. Los frascos se sellaron con tapas y luego se colocaron en una unidad dispersora Lau con un tiempo de dispersión de 1,5 horas. Todas las dispersiones finales tuvieron lecturas de calibre Hegman superiores a 7. El Silquest A-187 se añadió a las mezclas del Componente B después de completarse el proceso de dispersión de pigmento. Cada mezcla final del Componente B se mezcló entonces a fondo. Antes de la aplicación del recubrimiento, las relaciones correspondientes de cada Componente A total y cada Componente B total mostrados en la TABLA 6 se combinaron entre sí, se mezclaron completamente y se les dio un tiempo de inducción entre 30 y 60 minutos antes de la aplicación.

- 25 Los recubrimientos de los Ejemplos 7-9 se aplicaron por pulverización en paneles de sustrato de aleación de aluminio desnudo 2024T3 hasta un espesor de película seca de entre 0,6 a 1,2 milésimas de pulgada usando una pistola de pulverización atomizada con aire. Antes de la aplicación del recubrimiento, los paneles de sustrato de aleación de aluminio se prepararon de la siguiente manera como se describe en los ejemplos 1-4.

- 30 Los paneles de prueba recubiertos con los Ejemplos de recubrimiento 7-9 se dejaron envejecer en condiciones ambientales durante un mínimo de 7 días, después de lo cual los paneles se inscribieron con una "X" de 10 cm por 10 cm que se marcó en la superficie del panel a una profundidad suficiente para penetrar cualquier recubrimiento de superficie y exponer el metal subyacente. Los paneles de prueba recubiertos marcados se colocaron en una caja de pulverización de sal neutra con cloruro de sodio al 5 % de acuerdo con la norma ASTM B117 (excepción: el pH y la concentración de sal se verificaron semanalmente en lugar de hacerlo diariamente).

- 35 Las clasificaciones que se muestran en la TABLA 7 tuvieron 1128 horas de exposición para los ejemplos 7-9. Los paneles se clasificaron de acuerdo con la misma escala usada para los Ejemplos 1-4.

TABLA 7: Resultados del ensayo de corrosión para los Ejemplos 7-9

N.º de ejemplo	Descripción	Corrosión por marcado	Pulido por marcado	Verrugas por marcado	Verrugas por cara	Tamaño máximo de verrugas por marcado
Comp. 7	10 % de MgO	25	90	19	0	<1,25 mm

(continuación)

N.º de ejemplo	Descripción	Corrosión por marcado	Pulido por marcado	Verrugas por marcado	Verrugas por cara	Tamaño máximo de verrugas por marcado
8	8,1 % de MgO + 1,2 % de Li a través de ortosilicato de litio	5	80	0	0	0
9	10 % de MgO + 0,8 % de Li a través de metasilicato de litio	10	75	4	0	<1,25 mm

5 Los datos de corrosión en la TABLA 7 muestran claramente que los recubrimientos que contenían los inhibidores de la corrosión de polisilicato de litio además del MgO proporcionaron una mejor protección contra la corrosión para el sustrato metálico en comparación con el MgO solo. La evidencia de la protección mejorada contra la corrosión se observa en presencia de cantidades más bajas de corrosión en el marcado, la naturaleza más pulida de los marcados y una reducción en la formación de verrugas en el recubrimiento a lo largo del borde de los marcados.

TABLA 8: Unicoat (sin inhibidor frente a silicato de litio + MgO)

Material	Ej. comp. 10	Ej. 11
<b>Componente</b>	g	g
Ancamide 2445	41,1	41,1
Ancamine 1895	8,8	8,8
Ancamine K-54	1,8	1,8
Alcohol n-butílico	24,1	24,1
Xileno	5,9	5,9
Ti-Pure R-706-11	74,5	25,4
Sílice Gasil U35	4,9	4,9
Blanc-Fix (Micro)	13,1	13,1
<b>Total</b>	<b>174,2</b>	<b>125,1</b>
<b>Componente B</b>	g	g
Eponex 1510	60,7	60,7
Metil n-amil cetona	30,4	30,4
BYK 385N	2,0	2,0
Silquest A-187	5,1	5,1
Oxido de nanomagnesio	0	44,2
Ortosilicato de litio	0	5,0
Bayferrox 3920	2,6	2,6
<b>Total</b>	<b>100,8</b>	<b>150,0</b>
<b>Componente diluyente</b>	g	g
Metil n-amil cetona	16,0	16,0
1:1: alcohol n-butílico:acetona:n-butil acetato		6,0
<b>Total</b>	<b>16,0</b>	<b>22,0</b>
<b>Peso combinado total</b>	<b>291,0</b>	<b>297,1</b>

10

Los Ejemplos de recubrimiento 10-11 se prepararon de la siguiente manera:

15

20

Para el Componente A de cada ejemplo, todos los materiales se pesaron en recipientes adecuados y se colocaron en frascos de vidrio. Luego se añadieron medios de dispersión a cada frasco a un nivel igual a aproximadamente la mitad del peso total de los materiales componentes. Para el Componente B de cada ejemplo, todos los materiales con la excepción de Silquest A-187 se pesaron y se colocaron en frascos de vidrio. Los medios de dispersión se añadieron luego a cada jarro a un nivel igual a aproximadamente el doble del peso total de los materiales componentes. Los frascos de cada componente se sellaron con tapas y luego se colocaron en una unidad dispersora Lau con un tiempo de dispersión de 3,0 horas. Todas las dispersiones finales tuvieron lecturas de calibre Hegman superiores a 7. El Silquest A-187 se añadió a las mezclas del Componente B después de completarse el proceso de dispersión de pigmento. Cada mezcla final del Componente B se mezcló entonces a fondo. Antes de la aplicación del recubrimiento, las relaciones correspondientes de cada Componente A total y cada Componente B total, y cada componente más fino mostrados en la TABLA 8 se combinaron entre sí, se mezclaron completamente y se les dio un tiempo de inducción entre 30 y 60 minutos antes de la aplicación.

Los recubrimientos de los Ejemplos 10-11 se aplicaron por pulverización en paneles de sustrato de aleación de aluminio 2024T3 hasta un espesor de película seca de entre 1,5 a 2,0 milésimas de pulgada usando una pistola de pulverización atomizada con aire. Antes de la aplicación del recubrimiento, los paneles de sustrato de aleación de aluminio se prepararon de la siguiente manera como se describe en los ejemplos 1-4.

Los paneles de prueba recubiertos con los Ejemplos de recubrimiento 10-11 se dejaron envejecer en condiciones ambientales durante un mínimo de 7 días, después de lo cual los paneles se inscribieron con una "X" de 10 cm por 10 cm que se marcó en la superficie del panel a una profundidad suficiente para penetrar cualquier recubrimiento de superficie y exponer el metal subyacente. Los paneles de prueba recubiertos marcados se colocaron en una caja de pulverización de sal neutra con cloruro de sodio al 5 % de acuerdo con la norma ASTM B117 (excepción: el pH y la concentración de sal se verificaron semanalmente en lugar de hacerlo diariamente).

Las clasificaciones que se muestran en la TABLA 9 tuvieron 1104 horas de exposición. Los paneles se clasificaron de acuerdo con la misma escala usada para los Ejemplos 1-4.

TABLA 9: Resultados del ensayo de corrosión para los Ejemplos 10-11

N.º de ejemplo	Descripción	Corrosión por marcado	Pulido por marcado	Verrugas por marcado	Verrugas por cara	Tamaño máximo de verrugas por marcado
Comp. 10	Unicoat sin inhibidor de la corrosión	20	95	>30	0	>1,25 mm
11	Unicoat con 45 % de nanoMgO + 1,2 % de Li a través de ortosilicato de litio	5	65	15	0	<1,25 mm

Los datos de corrosión en la TABLA 9 muestran claramente que los recubrimientos unicoat que contenían los inhibidores de la corrosión de polisilicato de litio además del inhibidor contra la corrosión de óxido de magnesio proporcionaron una protección contra la corrosión significativamente mejor para el sustrato metálico en comparación con la misma formulación unicoat que no contenía inhibidor de la corrosión. La evidencia de la protección mejorada contra la corrosión se observa en presencia de cantidades más bajas de corrosión en el marcado, la naturaleza más pulida de los marcados y una reducción en la formación de verrugas en el recubrimiento a lo largo del borde de los marcados.

TABLA 10: Recubrimiento multicapa (primer recubrimiento que contiene silicato de Li + segundo recubrimiento sin inhibir

Ej. comp. 12 y 14, ej. 13 y 15, ej. 16 y 17						
Material	Ej. comp. 12	Ej. 13	Ej. comp. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17
<b>PRIMER RECUBRIMIENTO</b>						
<b>Componente A</b>	g	g	g	g	g	g
Ancamide 2569	20,8	20,8	20,8	20,8	20,8	20,8
Ancamine 2432	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8	13,8
Ancamine K-54	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Alcohol n-butílico	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3
Xileno	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3
<b>Total</b>	<b>71,5</b>	<b>71,5</b>	<b>71,5</b>	<b>71,5</b>	<b>71,5</b>	<b>71,5</b>
<b>Componente B</b>	g	g	g	g	g	g
Epon 828	65,8	65,8	65,8	65,8	65,8	65,8
Xileno	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
Oxsol 100	38,3	38,3	38,3	38,3	38,3	38,3
Silquest A-187	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Ti-Pure R-706-11	75,0	70,0	75,0	70,0	60,0	60,0
Óxido de nanomagnesio	0	0	0	0	10,0	10,0
Ortosilicato de litio	0	5,0	0	5,0	5,0	5,0
Diluyente CA1800CX	23,8	23,8	23,8	23,8	23,8	23,8
<b>Total</b>	<b>207,9</b>	<b>207,9</b>	<b>207,9</b>	<b>207,9</b>	<b>207,9</b>	<b>207,9</b>
<b>Peso combinado total</b>	<b>279,4</b>	<b>279,4</b>	<b>279,4</b>	<b>279,4</b>	<b>279,4</b>	<b>279,4</b>
<b>SEGUNDO RECUBRIMIENTO</b>						
<b>Componente A</b>	ml	ml	ml	ml	ml	ml

(continuación)

Ej. comp. 12 y 14, ej. 13 y 15, ej. 16 y 17						
Material	Ej. comp. 12	Ej. 13	Ej. comp. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17
CA8800/B70846	100	100			100	
CA9311/F36173			150	150		150
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>150</b>	<b>150</b>	<b>100</b>	<b>150</b>
<b>Componente B</b>						
CA8800Z	50	50			50	
CA9300			50	50		50
<b>Total</b>	<b>50</b>	<b>50</b>	<b>50</b>	<b>50</b>	<b>50</b>	<b>50</b>
<b>Componente C</b>						
CA8800CT	50	50			50	
Acetona			20	20		20
<b>Total</b>	<b>50</b>	<b>50</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>50</b>	<b>20</b>
<b>Volumen combinado total</b>	<b>200</b>	<b>200</b>	<b>220</b>	<b>220</b>	<b>200</b>	<b>220</b>

Los Ejemplos de recubrimiento 12-17 se prepararon de la siguiente manera:

5 Primer recubrimiento: Para todos los Ejemplos, todos los materiales del Componente A se pesaron en recipientes adecuados y se mezclaron a fondo usando un motor neumático y paletas mezcladoras. Para el Componente B de cada ejemplo, todos los materiales con la excepción de Silquest A-187 se pesaron y se colocaron en frascos de vidrio. Los medios de dispersión se añadieron luego a cada jarro a un nivel igual a aproximadamente el doble del peso total de los materiales componentes. Los frascos se sellaron con tapas y luego se colocaron en una unidad dispersora Lau con un tiempo de dispersión de 3,0 horas. Tras las 3,0 horas de tiempo de dispersión para el

10 Componente B de los Ejemplos 13 y 15, una cantidad adicional de medios se añadió a cada frasco en un nivel aproximadamente igual al peso total de los materiales componentes. Los frascos se sellaron con tapas y luego se colocaron en una unidad dispersora Lau con una hora adicional de tiempo de dispersión. Todas las dispersiones tuvieron lecturas de calibre Hegman superiores a 7. El Silquest A-187 se añadió a las mezclas del Componente B de

15 todos los Ejemplos después de completarse el proceso de dispersión de pigmento. Cada mezcla final del Componente B se mezcló entonces a fondo. Antes de la aplicación del recubrimiento, las relaciones correspondientes de cada Componente A total y cada Componente B total mostrados en la TABLA 6 se combinaron entre sí, se mezclaron completamente y se les dio un tiempo de inducción entre 30 y 60 minutos antes de la aplicación. Los primeros recubrimientos de los Ejemplos 12-17 se aplicaron por pulverización en paneles de sustrato

20 de aleación de aluminio 2024T3 hasta un espesor de película seca de entre 0,7 a 1,3 milésimas de pulgada usando una pistola de pulverización atomizada con aire. Antes de la aplicación del recubrimiento, los paneles de sustrato de aleación de aluminio se prepararon de la siguiente manera como se describe en los ejemplos 1-4. Siguiendo la aplicación del primer recubrimiento de cada Ejemplo, los paneles de prueba se almacenaron en condiciones ambientales durante 12 a 24 horas antes de la aplicación del segundo recubrimiento de cada Ejemplo.

25 Segundo recubrimiento: Para los Ejemplos 12, 13, 14, 15, 16 y 17, las cantidades correspondientes del Componente A y del Componente B que se muestran en la Tabla 10 para cada Ejemplo se añadieron a recipientes del tamaño adecuado y se mezclaron a fondo usando un motor neumático y paletas mezcladoras. La cantidad correspondiente del Componente C que se muestra en la Tabla 10 para cada Ejemplo se añadió luego a los componentes A y B combinados correspondientes para cada Ejemplo. Una vez que los segundos recubrimientos para los Ejemplos 12 a

30 17 se mezclaron a fondo, se aplicaron por pulverización sobre los paneles previamente recubiertos con los primeros recubrimientos de los Ejemplos 12 a 17 de una manera en la que cada segundo Ejemplo de recubrimiento se aplicó sobre el primer Ejemplo de recubrimiento correspondiente (como se muestra en la tabla 10). El espesor de la película seca para los segundos recubrimientos varió entre aproximadamente 2,0 milésimas de pulgada a 3,0

35 milésimas de pulgada. La aplicación de cada segundo recubrimiento se realizó entre 10 minutos y 60 minutos después de la mezcla inicial de cada segundo recubrimiento final.

Los paneles de prueba totalmente recubiertos revestidos con los Ejemplos de recubrimiento 12-17 se dejaron envejecer en condiciones ambientales durante un mínimo de 7 días, después de lo cual los paneles se inscribieron con una "X" de 10 cm por 10 cm que se marcó en la superficie del panel a una profundidad suficiente para penetrar cualquier recubrimiento de superficie y exponer el metal subyacente. Los paneles de prueba recubiertos marcados se colocaron en una caja de pulverización de sal neutra con cloruro de sodio al 5 % de acuerdo con la norma ASTM B117 (excepción: el pH y la concentración de sal se verificaron semanalmente en lugar de hacerlo diariamente).

45 Las clasificaciones que se muestran en la TABLA 11 tuvieron 1176 horas de exposición. Los paneles se clasificaron de acuerdo con la misma escala usada para los Ejemplos 1-4.

TABLA 11: Resultados del ensayo de corrosión para los Ejemplos 12-17

N.º de ejemplo	Descripción	Corrosión por marcado	Pulido por marcado	Verrugas por marcado	Verrugas por cara	Tamaño máximo de verrugas por marcado
Comp. 12	Primer recubrimiento-capa superior de PU del segundo recubrimiento sin inhibidor	25	95	>30	0	>2,5 mm
13	Primer recubrimiento-1,2 % de litio a través del segundo recubrimiento de ortosilicato de litio-capa superior de PU-sin inhibidor	15	85	3	0	<1,25 mm
Comp. 14	Primer recubrimiento-segundo recubrimiento sin inhibidor-capa superior de RA de PU sin inhibidor	40	90	>30	0	>2,5 mm
15	Primer recubrimiento-1,2 % de litio a través del segundo recubrimiento de ortosilicato de litio-RA de PU-sin inhibidor	25	85	4	0	<1,25 mm
16	Primer recubrimiento-1,2 % de litio a través de ortosilicato de litio + 10 % del segundo recubrimiento de MgO-PU-sin inhibidor	20	90	4	0	<1,25 mm
17	Primer recubrimiento-1,2 % de litio a través de ortosilicato de litio + 10 % del segundo recubrimiento de MgO-RA de PU-sin inhibidor	25	85	5	0	<1,25 mm

Los datos de corrosión en la TABLA 11 muestran claramente que los sistemas de recubrimiento multicapa en los que el segundo recubrimiento no contenían los inhibidores de la corrosión (Ejemplos 12-17), la resistencia a la corrosión sobre la aleación de aluminio 2024 fue significativamente mejor cuando el primer recubrimiento contenía en sí mismo ortosilicato de litio (13 y 15) o en combinación con óxido de magnesio (16 y 17) en comparación cuando el primer recubrimiento no contenía inhibidor de la corrosión (12 y 14). La evidencia de la protección mejorada contra la corrosión se observa en presencia de cantidades más bajas de corrosión en el marcado y una reducción en la formación de verrugas en el recubrimiento a lo largo del borde de los marcados.

5

10

TABLA 12 Recubrimiento multicapa (primer recubrimiento inhibido + segundo recubrimiento inhibido)

Material	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23	Material	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23
<b>PRIMER RECUBRIMIENTO</b>							<b>SEGUNDO RECUBRIMIENTO</b>						
<b>Componente A</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>Componente A</b>	<b>ml</b>	<b>ml</b>	<b>ml</b>	<b>ml</b>	<b>g</b>	<b>ml</b>
Ancamide 2569	20,8	20,8	20,8	20,8	18,4	20,8	CA8800/B70846	100		100			
Ancamine 2432	13,8	13,8	13,8	13,8	12,2	13,8	CA9311/F36173		150		150		150
Ancamine K-54	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	Joncryl 500					72,1	
Alcohol n-butílico	29,3	29,3	29,3	29,3	24,2	29,3	Acetato de n-butilo					10,0	
Xileno	6,3	6,3	6,3	6,3	2,9	6,3	N-metil amil cetona					10,0	
Óxido de nanomagnesio					15,0	15,0	Gasil IJ35					4,9	
Ti-Pure R-706-11					30,0		Hybricor 204					20,0	
<b>Total</b>	<b>71,5</b>	<b>71,5</b>	<b>71,5</b>	<b>71,5</b>	<b>104,0</b>	<b>86,5</b>	Bayferrox 3920					2,6	
							Ortosilicato de litio					5,0	
<b>Componente B</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	Blanc-Fix (Micro)					13,1	
Epon 828	65,8	65,8	65,8	65,8	60,1	65,8	Ti-Pure R-706-11					49,5	
Epon TM 8111					9,6		<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>150</b>	<b>100</b>	<b>150</b>	<b>187,2</b>	<b>150</b>
Acetato de n-butilo					29,8								
Xileno	3,4	3,4	3,4	3,4	1,5	3,4	<b>Componente B</b>	<b>ml</b>	<b>ml</b>	<b>ml</b>	<b>ml</b>	<b>g</b>	<b>ml</b>
Oxsol 100	38,3	38,3	38,3	38,3		38,3	CA8800Z	50		50			
Silquest A-187	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	CA9300		50		50		50
Ti-Pure R-706-11	70,0	70,0	60,0	60,0		40,0	3-MPTMS					4,0	
Óxido de nanomagnesio			10,0	10,0		20,0	Solución DBTDL					0,8	
Maglite Y					15,0		Xileno					17,4	
MagChem 10-325					30,0		Desmodur N 3300					42,3	
Silice OK-412					10,0		<b>Total</b>	<b>50</b>	<b>50</b>	<b>50</b>	<b>50</b>	<b>64,5</b>	<b>50</b>
Ortosilicato de litio	5,0	5,0	5,0	5,0									
Acetona			23,8	23,8	16,3		<b>Componente C</b>	<b>ml</b>	<b>ml</b>	<b>ml</b>	<b>ml</b>	<b>g</b>	<b>ml</b>

(continuación)

Material	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23	Material	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23
<b>PRIMER RECUBRIMIENTO</b>							<b>SEGUNDO RECUBRIMIENTO</b>						
<b>Componente A</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>Componente A</b>	<b>ml</b>	<b>ml</b>	<b>ml</b>	<b>ml</b>	<b>g</b>	<b>ml</b>
CA1800X	23,8	23,8				23,8	CA8800CT	50		50			
<b>Total</b>	<b>207,9</b>	<b>207,9</b>	<b>207,9</b>	<b>207,9</b>	<b>173,9</b>	<b>192,9</b>	Acetona		20		20		20
							Xileno						9,0
<b>Componente C</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	Metil n-propil cetona						9,0
1:1:1 alcohol n-butílico:acetona:n-butil acetato					31,3		N-butil acetato						6,9
<b>Total</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>31,3</b>	<b>0</b>	Hybricor 204	18 (g)	18 (g)	18 (g)	18 (g)		18 (g)
							<b>Total</b>	<b>~68</b>	<b>~38</b>	<b>~68</b>	<b>~38</b>	<b>~38</b>	<b>~38</b>
	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>		<b>ml</b>	<b>ml</b>	<b>ml</b>	<b>ml</b>	<b>g</b>	<b>ml</b>
<b>Combinado total</b>	<b>279,4</b>	<b>279,4</b>	<b>279,4</b>	<b>279,4</b>	<b>309,2</b>	<b>279,4</b>	<b>Combinado total</b>	<b>~218</b>	<b>~238</b>	<b>~218</b>	<b>~238</b>	<b>276,6</b>	<b>~238</b>

Los Ejemplos de recubrimiento 18 a 23 se prepararon de la siguiente manera:

Primer recubrimiento: Para los Ejemplos 18, 19, 20 y 21, todos los materiales para el Componente A se pesaron en recipientes adecuados y se mezclaron a fondo usando un motor neumático y una paleta mezcladora. Para los Ejemplos 22 y 23, todos los materiales para el Componente A se pesaron y se colocaron en frascos de vidrio. Luego se agregaron medios de dispersión a cada recipiente a un nivel igual a aproximadamente la mitad del peso total de los materiales componentes. Los frascos se sellaron con una tapa y luego se colocaron en una unidad dispersora Lau con un tiempo de dispersión de 3,0 horas. Para los Ejemplos 18, 19, 20, 21 y 23, todos los materiales para el Componente B, con la excepción del Silquest A-187, se pesaron y se colocaron en frascos de vidrio. Luego se agregaron medios de dispersión a cada frasco a un nivel igual a aproximadamente el doble del peso total de los materiales componentes. Los frascos se sellaron con tapas y luego se colocaron en una unidad dispersora Lau con un tiempo de dispersión de 3,0 horas. Tras haber transcurrido 3,0 horas de tiempo de dispersión para el Componente B de los Ejemplos 18 y 19, se agregó una cantidad adicional de medio a cada frasco a un nivel aproximadamente igual al peso total de los materiales componentes. Los frascos se sellaron con tapas y luego se colocaron en una unidad dispersora de Lau durante una hora adicional de tiempo de dispersión. Todas las dispersiones tenían lecturas de calibre Hegman superiores a 7. El Silquest A-187 se agregó a las mezclas del Componente B después de completarse el proceso de dispersión de pigmento. Cada mezcla final del Componente B se mezcló entonces a fondo. Para el Ejemplo 22, todos los materiales para el Componente B, con la excepción del Silquest A-187, la sílice OK-412 y la acetona, se pesaron y se colocaron en un frasco de vidrio. Luego se agregaron medios de dispersión al frasco a un nivel igual a aproximadamente el doble del peso total de los materiales componentes. El frasco se selló con una tapa y luego se colocó en una unidad dispersora Lau con un tiempo de dispersión de aproximadamente 3 horas. Después del proceso de dispersión de aproximadamente 3 horas, se agregaron el OK-412 y la acetona al frasco y se colocaron de nuevo en la unidad dispersora Lau durante aproximadamente 5 minutos. El Silquest A-187 se agregó luego a la mezcla del Componente B después de completarse el proceso de dispersión de pigmento. La mezcla final del Componente B se mezcló entonces a fondo.

Antes de la aplicación del recubrimiento, las relaciones correspondientes de cada Componente A total, Componente B total y Componente C total mostradas en la TABLA 12 se combinaron entre sí, se mezclaron completamente y se les dio un tiempo de inducción de entre 30 y 60 minutos antes de la aplicación. Los primeros recubrimientos de los Ejemplos 18-23 se aplicaron por pulverización sobre paneles de sustrato de aleación de aluminio 2024T3 hasta un espesor de película seca de entre 0,7 a 1,3 milésimas de pulgada usando una pistola de pulverización atomizada con aire. Antes de la aplicación del recubrimiento, los paneles de sustrato de aleación de aluminio se prepararon de la misma manera que se describe para los ejemplos 1-4. Después de la aplicación del primer recubrimiento para cada Ejemplo, los paneles recubiertos se almacenaron en condiciones ambientales durante 12 a 24 horas antes de la aplicación del segundo recubrimiento de cada Ejemplo.

Segundo recubrimiento: Para los Ejemplos 18 a 23, las cantidades correspondientes de los materiales del Componente C que se muestran en la Tabla 12 para cada Ejemplo se agregaron a recipientes de tamaño adecuado y se mezclaron completamente usando un motor neumático y una paleta mezcladora. Para los Ejemplos 18, 19, 20, 21 y 23, las cantidades correspondientes del Componente A y el Componente B que se muestran en la Tabla 12 para cada Ejemplo se agregaron a recipientes de tamaño adecuado y se mezclaron a fondo usando un motor neumático y una paleta mezcladora. La cantidad correspondiente del Componente C que se muestra en la Tabla 12 para cada Ejemplo (18, 19, 20, 21 y 23) se agregó luego a los componentes A y B combinados correspondientes para cada Ejemplo para producir cada uno un segundo ejemplo de recubrimiento combinado final. Para el Ejemplo 22, todos los materiales para el Componente A se pesaron y se colocaron en un frasco de vidrio. Luego se agregaron medios de dispersión al frasco a un nivel igual a aproximadamente el doble del peso total de los materiales componentes. El frasco se selló con una tapa y luego se colocó en una unidad dispersora Lau con un tiempo de dispersión de 3,0 horas. Para los Componentes B del Ejemplo 22, todos los materiales se pesaron en un recipiente adecuado y se mezclaron a fondo usando un motor neumático y una paleta mezcladora. La cantidad total de los Componentes A, B y C mostrados en la Tabla 12 para el Ejemplo 22 se agregaron luego a un recipiente de tamaño adecuado y luego se mezclaron a fondo con un agitador con motor neumático y una paleta mezcladora para producir el segundo ejemplo de recubrimiento combinado final.

Una vez que los segundos recubrimientos para los Ejemplos 18 a 23 se mezclaron a fondo, se aplicaron por pulverización sobre los paneles previamente recubiertos con los primeros recubrimientos de los Ejemplos 18 a 23 de una manera en la que cada segundo ejemplo de recubrimiento se aplicó sobre el primer ejemplo de recubrimiento correspondiente (es decir, el segundo ejemplo de recubrimiento 20 se aplicó sobre el primer ejemplo de recubrimiento 20). El espesor de la película seca para los segundos recubrimientos varió entre aproximadamente 1,5 milésimas de pulgada y 2,5 milésimas de pulgada. La aplicación de cada segundo recubrimiento se realizó entre 10 minutos y 60 minutos después de la mezcla inicial de cada segundo recubrimiento final.

Los paneles de prueba totalmente recubiertos revestidos con los Ejemplos de recubrimiento 18-23 se dejaron envejecer en condiciones ambientales durante un mínimo de 7 días, después de lo cual los paneles se inscribieron con una "X" de 10 cm por 10 cm que se marcó en la superficie del panel a una profundidad suficiente para penetrar cualquier recubrimiento de superficie y exponer el metal subyacente. Los paneles de prueba recubiertos marcados se colocaron en una caja de pulverización de sal neutra con cloruro de sodio al 5 % de acuerdo con la norma ASTM



B117 (excepción: el pH y la concentración de sal se verificaron semanalmente en lugar de hacerlo diariamente).

Las clasificaciones que se muestran en la TABLA 13 tuvieron 1176 horas de exposición para los Ejemplos 18, 19, 20, 21 y 23, y 1104 horas para el Ejemplo 22. Los paneles se clasificaron de acuerdo con la misma escala usada para los Ejemplos 1-4.

TABLA 13: Resultados del ensayo de corrosión para los Ejemplos 18-23

N.º de ejemplo	Descripción	Corrosión por marcado	Pulido por marcado	Verrugas por marcado	Verrugas por cara	Tamaño máximo de verrugas por marcado
18	Primer recubrimiento-1,2 % de litio a través del segundo recubrimiento de ortosilicato de litio-PU + azol (Hybricor)	20	85	3	0	<1,25 mm
19	Primer recubrimiento-1,2 % de litio a través del segundo recubrimiento de ortosilicato de litio-RA de PU + azol (Hybricor)	5	70	2	0	<1,25 mm
20	Primer recubrimiento-1,2 % de litio a través de ortosilicato de litio + 10 % del segundo recubrimiento PU + azol (Hybricor)	25	90	4	0	>1,25 mm
21	Primer recubrimiento-1,2 % de litio a través de ortosilicato de litio + 10 % del segundo recubrimiento-RA de PU + azol (Hybricor)	5	70	3	0	<1,25 mm
22	Primer recubrimiento-sin litio + 60 % del segundo recubrimiento de MgO-PU + 1,2 % de litio a través de ortosilicato de litio + azol (Hybricor)	5	70	1	0	<1,25 mm
23	Primer recubrimiento-sin LioSi + 35 % del segundo recubrimiento de MgO-PA PU + azol (Hybricor)	10	70	5	0	<1,25 mm

Los datos de corrosión en la TABLA 13 muestran claramente que los recubrimientos multicapa de los seis ejemplos proporcionaron una buena resistencia a la corrosión cuando tanto el primer recubrimiento como el segundo recubrimiento comprendían al menos un inhibidor de la corrosión seleccionado entre un compuesto de litio, óxido de magnesio y un azol. La buena resistencia a la corrosión se evidencia por una mínima formación de verrugas a lo largo del borde del marcado y, en algunos casos, un producto mínimo de corrosión en el marcado.

TABLA 14: Recubrimiento multicapa (primer recubrimiento inhibido + segundo recubrimiento inhibido) - varias fuentes de azoles + litio

Material	Ej. 24-27	Ej. 28	Material	Ej. 24	Ej. 25	Ej. 26	Ej. 27	Ej. 28
<b>PRIMER RECUBRIMIENTO</b>			<b>SEGUNDO RECUBRIMIENTO</b>					
<b>Componente A</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>Componente A</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>ml</b>
Ancamide 2569	20,8	20,8						
Ancamine 2432	13,8	13,8	CA9311/F36173	70,2	70,2	70,2	70,2	75,0
Ancamine K-54	1,3	1,3	<b>Total</b>	<b>70,2</b>	<b>70,2</b>	<b>70,2</b>	<b>70,2</b>	<b>75,0</b>
Alcohol n-butílico	29,3	29,3						
Xileno	6,3	6,3	<b>Componente B</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>ml</b>
<b>Total</b>	<b>71,5</b>	<b>71,5</b>						
			CA9300	19,3	19,3	19,3	19,3	25,0

(continuación)

Material	Ej. 24-27	Ej. 28	Material	Ej. 24	Ej. 25	Ej. 26	Ej. 27	Ej. 28
<b>Componente B</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>Total</b>	<b>19,3</b>	<b>19,3</b>	<b>19,3</b>	<b>19,3</b>	<b>25,0</b>
Epon 828	65,8	65,8						
Xileno	3,4	3,4	<b>Componente C</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>g</b>	<b>ml</b>
Oxsol 100	38,3	38,3	Acetona	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Silquest A-187	1,6	1,6	Hybricor 204					9,0 (g)
Ti-Pure R-706-11	60,0	58,0	Mercaptobenzotiazol	2,2				
Óxido de nanomagnesio	10,0	10,0	Dimercaptotriadiazol		2,2			
Ortosilicato de magnesio	5,0		Benzotriazol			2,2		
Carbonato de litio		7,0	Mercaptobenzotiazol de sodio				2,2	
CA1800X	23,8	23,8	<b>Total</b>	<b>12,2</b>	<b>12,2</b>	<b>12,2</b>	<b>12,2</b>	<b>~19</b>
<b>Total</b>	<b>207,9</b>	<b>207,9</b>						
			<b>Total combinado</b>	<b>101,7</b>	<b>101,7</b>	<b>101,7</b>	<b>101,7</b>	<b>~119</b>
<b>Total combinado</b>	<b>279,4</b>	<b>279,4</b>						

Los Ejemplos de recubrimiento 24-28 se prepararon de la siguiente manera:

- 5 Primer recubrimiento: Para los Ejemplos 24 a 28, todos los materiales para el Componente A se pesaron en recipientes adecuados y se mezclaron a fondo usando un motor neumático y una paleta mezcladora. Todos los materiales para el Componente B, con la excepción del Silquest A-187, se pesaron y se colocaron en frascos de vidrio. Luego se agregaron medios de dispersión a cada frasco a un nivel igual a aproximadamente el doble del peso total de los materiales componentes. Los frascos se sellaron con tapas y luego se colocaron en una unidad dispersora Lau con un tiempo de dispersión de 3,0 horas. Todas las dispersiones tenían lecturas de calibre Hegman superiores a 7. El Silquest A-187 se agregó a las mezclas del Componente B después de completarse el proceso de dispersión de pigmento. Cada mezcla final del Componente B se mezcló entonces a fondo.

- 10 Antes de la aplicación del recubrimiento, las relaciones correspondientes de cada Componente A total, Componente B total y Componente C total mostradas en la TABLA 14 se combinaron entre sí, se mezclaron completamente y se les dio un tiempo de inducción de entre 30 y 60 minutos antes de la aplicación. Los primeros recubrimientos de los Ejemplos 24-28 se aplicaron por pulverización sobre paneles de sustrato de aleación de aluminio 2024T3 hasta un espesor de película seca de entre 0,5 a 1,3 milésimas de pulgada usando una pistola de pulverización atomizada con aire. Antes de la aplicación del recubrimiento, los paneles de sustrato de aleación de aluminio se prepararon de la misma manera que se describe para los ejemplos 1-4. Después de la aplicación del primer recubrimiento para cada Ejemplo, los paneles recubiertos se almacenaron en condiciones ambientales durante 12 a 24 horas antes de la aplicación del segundo recubrimiento de cada Ejemplo.

- 15 Segundo recubrimiento: Para los Ejemplos 24 a 28, las cantidades correspondientes de los materiales del Componente C que se muestran en la Tabla 14 para cada Ejemplo se agregaron a recipientes de tamaño adecuado y se mezclaron completamente usando un motor neumático y una paleta mezcladora. Antes de la aplicación de cada segundo recubrimiento, las cantidades totales correspondientes mostradas en la Tabla 14 para cada Componente A, Componente B y Componente C de cada segundo ejemplo de recubrimiento se colocaron luego en contenedores de tamaño adecuado y luego se mezclaron completamente con un agitador con motor neumático y una paleta mezcladora para producir cada segundo ejemplo de recubrimiento combinado.

- 20 Una vez que los segundos recubrimientos para los Ejemplos 24 a 28 se mezclaron a fondo, se aplicaron por pulverización sobre los paneles previamente recubiertos con los primeros recubrimientos de los Ejemplos 24 a 28 de una manera en la que cada segundo ejemplo de recubrimiento se aplicó sobre el primer ejemplo de recubrimiento correspondiente (es decir, el segundo ejemplo de recubrimiento 24 se aplicó sobre el primer ejemplo de recubrimiento 24). El espesor de la película seca para los segundos recubrimientos varió entre aproximadamente 1,5 milésimas de pulgada y 2,5 milésimas de pulgada. La aplicación de cada segundo recubrimiento se realizó entre 10 minutos y 60 minutos después de la mezcla inicial de cada segundo recubrimiento final.

- 25 Los paneles de prueba totalmente recubiertos revestidos con los Ejemplos de recubrimiento 24-28 se dejaron envejecer en condiciones ambientales durante un mínimo de 7 días, después de lo cual los paneles se inscribieron con una "X" de 10 cm por 10 cm que se marcó en la superficie del panel a una profundidad suficiente para penetrar cualquier recubrimiento de superficie y exponer el metal subyacente. Los paneles de prueba recubiertos marcados se colocaron en una caja de pulverización de sal neutra con cloruro de sodio al 5 % de acuerdo con la norma ASTM B117 (excepción: el pH y la concentración de sal se verificaron semanalmente en lugar de hacerlo diariamente).

Las clasificaciones que se muestran en la TABLA 15 tuvieron 1152 horas de exposición. Los paneles se clasificaron

de acuerdo con la misma escala usada para los Ejemplos 1-4.

TABLA 15: Resultados del ensayo de corrosión para los Ejemplos 24-28

N.º de ejemplo	Descripción	Corrosión por marcado	Pulido por marcado	Verrugas por marcado	Verrugas por cara	Tamaño máximo de verrugas por marcado
24	Primer recubrimiento-1,2 % de litio a través del ortosilicato de litio + 10 % del segundo recubrimiento de MgO-RA de PU + azol (MBT)	5	40	0	0	0
25	Primer recubrimiento-1,2 % de litio a través del ortosilicato de litio + 10 % del segundo recubrimiento de MgO-RA de PU + azol (DMTD)	5	50	0	0	0
26	Primer recubrimiento-1,2 % de litio a través del ortosilicato de litio + 10 % del segundo recubrimiento de MgO-RA de PU + azol (BZT)	10	50	0	0	0
27	Primer recubrimiento-1,2 % de litio a través del ortosilicato de litio + 10 % del segundo recubrimiento de MgO-RA de PU + azol (NaMBT)	5	30	0	0	0
28	Primer recubrimiento-1,3 % de litio a través del carbonato de litio + 10 % del segundo recubrimiento de MgO-RA de PU + azol (Hybricor)	10	30	0	0	0

- 5 Los datos de corrosión en la TABLA 15 muestran claramente que los recubrimientos multicapa de los cinco ejemplos proporcionaron una buena resistencia a la corrosión cuando tanto el primer recubrimiento como el segundo recubrimiento comprendían al menos un inhibidor de la corrosión seleccionado entre un compuesto de litio, óxido de magnesio y un azol. La buena resistencia a la corrosión se evidencia por la no formación de verrugas a lo largo del borde del marcado y un producto mínimo de corrosión en el marcado.

10

TABLA 16: Comparaciones clave en la resistencia a la corrosión (Resumen)

N.º de ejemplo	Descripción	Corrosión por marcado	Pulido por marcado	Verrugas por marcado	Verrugas por cara	Tamaño máximo de verrugas por marcado
Comp. 1	Recubrimiento único: Sin inhibidor	25	95	>30	0	>1,25 mm
2	Recubrimiento único: 1,2 % de litio (a través de silicato)	15	80	0	0	0
➤ Adición del silicato de litio a un recubrimiento único de la resistencia contra la corrosión significativamente mejorada						
15	Primer recubrimiento-1,2 % de litio (a través de silicato) segundo recubrimiento-RA de PU-sin inhibidor	25	85	4	0	<1,25 mm
➤ La aplicación de un segundo recubrimiento sin inhibir sobre el primer recubrimiento inhibido con litio produjo un recubrimiento multicapa con resistencia a la corrosión que también se mejoró frente al recubrimiento único sin inhibidor						
➤ Sin embargo, la aplicación de la capa superior sin inhibir suprimió parte de los beneficios de inhibición de la corrosión del primer recubrimiento (es decir, único).						

(continuación)

N.º de ejemplo	Descripción	Corrosión por marcado	Pulido por marcado	Verrugas por marcado	Verrugas por cara	Tamaño máximo de verrugas por marcado
19	Primer recubrimiento-1,2 % de litio (a través de silicato) segundo recubrimiento-RA de PU + azol (Hybricor)	5	70	2	0	<1,25 mm
➤ La incorporación del inhibidor de azol en el segundo recubrimiento (aplicado sobre el primer recubrimiento inhibido de litio) superó la supresión de los beneficios de inhibición de la corrosión observados cuando un segundo recubrimiento sin inhibir se aplicó sobre el primer recubrimiento.						

TABLA 17: Comparaciones clave en la resistencia a la corrosión (Resumen)

N.º de ejemplo	Descripción	Corrosión por marcado	Pulido por marcado	Verrugas por marcado	Verrugas por cara	Tamaño máximo de verrugas por marcado
Comp. 1	Recubrimiento único: Sin inhibidor	25	95	>30	0	>1,25 mm
8	1,2 % de litio (a través de silicato) y 10 % de MgO	5	80	0	0	0
➤ Adición de MgO y silicato de litio a un recubrimiento único de la resistencia contra la corrosión significativamente mejorada						
17	Primer recubrimiento-1,2 % de litio (a través de silicato) y 10 % de MgO del segundo recubrimiento-RA de PU-sin inhibidor	25	85	5	0	<1,25 mm
➤ La aplicación de un segundo recubrimiento sin inhibir sobre el primer recubrimiento inhibido con litio y MgO produjo un recubrimiento multicapa con resistencia a la corrosión que también se mejoró frente al recubrimiento único sin inhibidor ➤ Sin embargo, la aplicación de la capa superior sin inhibir suprimió parte de los beneficios de inhibición de la corrosión del primer recubrimiento (es decir, único).						
21	Primer recubrimiento-1,2 % de litio (a través de silicato) + 10 % de MgO segundo recubrimiento-RA de PU + azol (Hybricor)	5	70	3	0	<1,25 mm
➤ La incorporación del inhibidor de azol en el segundo recubrimiento (aplicado sobre el primer recubrimiento inhibido de litio y MgO) superó la supresión de los beneficios de inhibición de la corrosión observados cuando un segundo recubrimiento sin inhibir se aplicó sobre el primer recubrimiento.						

- 5 La adición de los inhibidores reivindicados de la invención a un recubrimiento proporciona una mejor resistencia a la corrosión cuando se compara con los mismos recubrimientos sin inhibidor, independientemente de si el recubrimiento se usa como una capa única o si se aplica un segundo recubrimiento sobre la primera capa. Sin embargo, la aplicación de una capa superior sin inhibir sobre una primera capa inhibida que contiene los inhibidores de la corrosión de la invención da como resultado cierta supresión de la inhibición de la corrosión. La incorporación del inhibidor de corrosión en el primer y el segundo recubrimiento de un sistema de recubrimiento multicapa permite que la resistencia a la corrosión sea similar a la de la capa inhibida única.
- 10

**REIVINDICACIONES**

1. Un sustrato metálico recubierto multicapa que comprende:

5 (a) un sustrato metálico;  
(b) una primera composición formadora de película curable aplicada a dicho sustrato metálico, en donde la primera composición formadora de película curable comprende:

10 (1) un componente aglutinante formador de película orgánico curable; y  
(2) un componente inhibidor de la corrosión; y

(c) una segunda composición formadora de película curable aplicada sobre la parte superior de al menos una porción de la primera composición formadora de película curable; en donde la segunda composición formadora de película curable comprende:

15 (1) un componente aglutinante formador de película orgánico curable, que es igual o diferente al componente aglutinante formador de película orgánico curable en la primera composición formadora de película curable; y  
(2) un componente inhibidor de la corrosión que es igual o diferente al componente inhibidor de la corrosión en la primera composición formadora de película curable; y en donde el componente inhibidor de la corrosión  
20 (2) en cada una de las primera y segunda composiciones formadoras de película curables comprende independientemente (i) un compuesto de litio que comprende silicato de litio y/o una sal de litio; (ii) óxido de magnesio y/o (iii) un azol.

25 2. El sustrato metálico recubierto multicapa de la reivindicación 1, en el que están presentes cada uno del compuesto de litio, óxido de magnesio y azol.

3. El sustrato metálico recubierto multicapa de la reivindicación 1, en el que el componente inhibidor de la corrosión (2) en la primera composición formadora de película curable (b) comprende óxido de magnesio y el componente inhibidor de la corrosión (2) en la segunda composición formadora de película curable (c) comprende un compuesto de litio (i) y/o un azol (iii).

30 4. El sustrato metálico recubierto multicapa de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además (d) una composición formadora de película adicional aplicada sobre la parte superior de al menos una porción de la segunda composición formadora de película curable (c).