

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 899**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C09D 183/04 (2006.01)

C09D 183/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2006 PCT/EP2006/069397**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2007 WO07085320**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2006 E 06830427 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 1976940**

54 Título: **Composición de sol-gel diluible con agua**

30 Prioridad:

26.01.2006 DE 102006003957

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

04.03.2020

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**STANDKE, BURKHARD;
WASSMER, CHRISTIAN y
JENKNER, PETER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 745 899 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de sol-gel diluible con agua

La presente invención se refiere a una composición acuosa especial basada en silano y sol de sílice por el proceso sol-gel, a su preparación y a su uso.

- 5 Los silanos están recibiendo cada vez más interés como materiales de partida en la producción de materiales nanocompuestos por el proceso sol-gel, que incluye los documentos de patente EP 1 288 245 A, EP 0 982 348 A, DE 198 16 136 A, WO 99/036359, US 6 620 514, US 5 357 024 y EP 1 375 615. Los materiales nanocompuestos de este tipo se usan comúnmente como materiales de recubrimiento para cualquiera de una variedad muy amplia de aplicaciones.
- 10 Una desventaja frecuente e importante de los sistemas de recubrimiento conocidos basados en las formulaciones sol-gel es la presencia de cloruro y una alta fracción de disolventes orgánicos, generalmente volátiles y también tóxicos, que se obtienen como subproducto de la hidrólisis de los silanos o se añaden como diluyentes. El uso de una cantidad de agua insuficiente para la hidrólisis completa de los silanos, y la utilización de catalizadores de hidrólisis ácida, permite producir sistemas de sol-gel que son estables en el almacenamiento durante meses, pero
- 15 contienen disolvente. También se conoce que aumentar la cantidad de agua conduce a la hidrólisis completa de los grupos alcoxi y, por tanto, a una drástica reducción en la estabilidad durante el almacenamiento de los sistemas, y/o a la rápida formación de gel después del fin del proceso de hidrólisis, particularmente cuando dichos sistemas pretenden tener un contenido de sólidos muy alto.

- 20 La solicitud de patente alemana 10 2004 037 045.1 se refiere esencialmente a materiales nanocompuestos de silano acuosos con alto contenido de sólidos. Desafortunadamente, sin embargo, la disolubilidad con agua de dichos sistemas de sol-gel es limitada. Los sistemas altamente diluidos con agua presentan casos de precipitación y sedimentación durante el almacenamiento, particularmente a temperatura ligeramente elevada durante el almacenamiento. Para aplicar finas capas en particular es necesario con ciertos métodos de aplicación, tales como pulverización o inmersión, aplicar el sistema de sol-gel en disolución diluida.

- 25 Era un objeto de la presente invención proporcionar un reactivo adicional, sistema de sol-gel sustancialmente acuoso que en particular es regularmente diluible con agua y estable en el almacenamiento.

Este objeto se logra según la invención como se especifica en las reivindicaciones.

- 30 Particularmente, con una alta relación entre componente (ii) y (i), por ejemplo $r = 0,96$, la disolubilidad con agua de dicho material de recubrimiento de sol-gel está generalmente restringida, y en ese caso las disoluciones diluidas también son de baja estabilidad en el almacenamiento. Para obtener bajos espesores de recubrimiento seco $< 10 \mu\text{m}$, es necesario que ciertas formas de aplicación, tales como inmersión o pulverización, por ejemplo, logren una fuerte reducción en el residuo seco por medio de disolventes. Si en este caso se va a usar agua en vez de disolventes orgánicos, ha surgido sorprendentemente que se pueden preparar composiciones de recubrimiento de sol-gel altamente diluibles con agua y al mismo tiempo estables durante el almacenamiento si, a partir de un sistema
- 35 de sol-gel comparable al de la solicitud DE 10 2004 037 045.1, se establece una relación másica relativamente baja entre componente (ii) y componente (i): $r = \text{masa de sólidos del componente (ii)} / \text{masa del componente (i)}$. Con una relación $r \leq 0,75$, son ventajosamente posibles los materiales de recubrimiento de sol-gel diluibles con agua que son estables durante el almacenamiento en dilución.

- 40 Así, sorprendentemente, se ha encontrado que un hidrolizado sustancialmente acuoso que es particularmente reactivo para fines de recubrimiento, y que es de disolubilidad prácticamente infinita con agua y en el estado diluido también es estable en el almacenamiento durante más de cuatro meses, es obtenible simplemente y económicamente mezclando al menos (i) un glicidiloxipropilalcoxisilano, (ii) un sol de sílice acuoso coloidalmente disperso que tiene un contenido de sólidos de $> 1 \%$ en peso, preferentemente $> 20 \%$ en peso, (iii) un ácido orgánico como catalizador de la hidrólisis, especialmente ácido acético, ácido propiónico o ácido maleico, y (iv)
- 45 tetrapropilato de circonio [también denominado circonato de n-propilo: $\text{Zr}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_4$], como reticulante, la relación másica entre la masa de sólidos del componente (ii) y el componente (i) es 0,45 a 0,7, es decir, $r = \text{masa de sólidos (ii)} / \text{masa (i)}$ con $0,45 \leq r \leq 0,7$. Además, particularmente en el caso de metanol, que es tóxico, el alcohol de hidrólisis se retira esencialmente, es decir, $< 3 \%$ en peso hasta cantidades residuales en la región del límite de detección, a partir del hidrolizado, y, cuando sea necesario, se puede sustituir cuantitativamente por agua.

- 50 Los presentes hidrolizados y también hidrolizados adicionalmente diluidos con agua (denominados en lo sucesivo sistema de sol-gel o composición de sol-gel o, para abreviar, composición, material de recubrimiento o material), son además notables para una estabilidad durante el almacenamiento comparativamente espectacular, es decir, de más de cuatro meses. Además, las presentes composiciones son respetuosas con el medioambiente, estando sustancialmente libres de cloruro, es decir, que contienen preferentemente menos de $0,8 \%$ en peso, en particular
- 55 menos de $0,5 \%$ en peso, de cloruro, basado en la composición, y que tienen solo una fracción comparativamente baja de constituyentes orgánicos volátiles (fracción VOC), de sustancias con riesgo de incendio, e incluso de sustancias tóxicas por completo. Así, las composiciones de la invención también tienen generalmente un punto de inflamación relativamente alto, preferentemente de alrededor $\geq 90^\circ\text{C}$.

En particular, los recubrimientos sobre metal, obtenidos con un material de recubrimiento de la invención, presentan excelentes propiedades de control de la corrosión.

Además, los recubrimientos basados en los presentes materiales de recubrimiento demuestran ser capas de barrera eficaces, particularmente con respecto al agua y al oxígeno.

- 5 Los materiales de recubrimiento de la invención son asimismo notables por espectaculares propiedades de imprimación; es decir, también se pueden usar ventajosamente como promotores de la adhesión, particularmente en forma de capas muy finas.

Además, los recubrimientos obtenibles después de la aplicación de una de las presentes composiciones son notables por una espectacular resistencia al agua y por excelente dureza y resistencia al rayado.

- 10 La presente invención, por consiguiente, proporciona una composición de sol-gel diluible con agua basada en la reacción de al menos los siguientes componentes:

(i) un glicidiloxipropilalcoxisilano,

(ii) un sol de sílice acuoso que tiene un contenido de sólidos de > 1 % en peso,

(iii) un ácido orgánico como catalizador de la hidrólisis, y

- 15 (iv) circonato de n-propilo como reticulante, a partir de una relación másica entre la masa de sólidos del componente (ii) y el componente (i) de 0,45 a 0,7.

El componente (i) se selecciona preferentemente de las series 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildimetoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildiethoxisilano o una mezcla de al menos dos de los silanos anteriormente mencionados.

- 20 Se da preferencia como componente (ii) a un sol de sílice normalmente catiónico, coloidalmente disperso, que tiene un contenido de sólidos de > 1 % a ≤ 50 % en peso, con preferencia muy particular de 30 % a < 50 % en peso, en particular de 40 a < 50 % en peso, es decir, aproximadamente 45 % en peso, siendo el contenido de sólidos determinado generalmente según DIN EN ISO 3251. Los soles de sílice acuosos preferidos tienen en particular un pH de 3 a 5, en particular de 3,5 a 4. También es posible, sin embargo, usar sol de sílice alcalinamente o
- 25 neutramente estabilizado. La distribución del tamaño de partículas se puede determinar de manera convencional por medio de difracción láser (instrumento de medición del tamaño de partículas Coulter LS). Además, los soles de sílice usados según la invención pueden contener no solo partículas acuosas de SiO₂ amorfas, sino también óxidos de elementos acuosos formadores de sol-gel adicionales, tales como óxidos de aluminio u óxidos de silicio/aluminio u óxidos de titanio u óxidos de circonio u óxido de cinc o mezclas de al menos dos de los óxidos anteriormente
- 30 mencionados. Además, los soles de sílice preferidos contienen generalmente partículas acuosas de óxido amorfo, que tienen un tamaño medio de 40 a 400 nm, siendo ejemplos, pero no exclusivamente, Levasil® 200S/30 % y Levasil® 100S/45 %.

El pH se puede determinar de manera convencional, por medio, por ejemplo, de papel de pH, tiras de pH y electrodos de pH.

- 35 Se da preferencia, además, a un ácido orgánico de la serie ácido acético, ácido propiónico y ácido maleico como componente (iii). Así, una composición de la invención contiene preferentemente 0,01 % a 3 % en peso de componente (iii), más preferentemente 0,5 % a 2 % en peso, en particular 1 % a 2 % en peso, basado en la composición.

- 40 El reticulante del componente (iv) se puede usar como un polvo, como un líquido, o en disolución alcohólica para preparar la composición de la invención. Las composiciones de la invención se basan preferentemente en un contenido de componente (iv) de 0,5 % a 8 % en peso.

- 45 Para las composiciones de la invención también es posible usar ventajosamente, como componente (v) adicional, un tetraalcoxisilano, especialmente tetraethoxisilano, al menos un alquilsilano, adecuadamente un alquilalcoxisilano, en particular dimetildiethoxisilano o metiltrimetoxisilano, y/o al menos un feniltrialcoxisilano, especialmente feniltriethoxisilano o feniltrimetoxisilano.

Así, una composición de la invención puede contener componente (v) en una cantidad de 1 % a 10 % en peso, basado en la composición. Apropriadamente en este caso, una fracción de componente (ii) se sustituye correspondientemente por el componente (v).

- 50 Además, se puede mejorar adicionalmente el rendimiento del recubrimiento de sol-gel por selección de aditivos o componentes (vi) específicos adicionales. Los aditivos o componentes (vi) adicionales particularmente adecuados en el material de recubrimiento incluyen ácido fosfórico, fosfatos, tales como fosfatos de metales alcalinos, por ejemplo NaH₂PO₄, Na₂HPO₄, Na₃PO₄, o sales de catión correspondientes, poliácidos y/o heteropoliácidos, y sus sales, tales como ácido crómico, ácido molíbdico, cromatos, siendo ejemplos cromatos y dicromatos de metal alcalino y metal

alcalinotérreo, molibdato de calcio, ácido molibdofosfórico, por nombrar algunos, dispersiones acuosas de aglutinantes orgánicos, especialmente dispersiones acuosas de acrilato, tales como dispersiones de metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo, por ejemplo Plextol® D510, nanopartículas, preferentemente nanopartículas inorgánicas, más preferentemente nanopartículas pirogénicamente producidas, especialmente sílice pirogénica, es decir, sílice pirogénicamente preparada (Aerosil®), y también aminosilanos y aminoalquilsiloxanos, como también se enumera más abajo en más detalle.

Así, como componente(s) (vi) adicional(es) para dichas composiciones es posible usar aditivos que mejoran además las propiedades de flujo y las propiedades de control de la corrosión. Los aditivos adecuados (vi) son adyuvantes para el control de flujo y aditivos humectantes del tipo normalmente usados en la industria de las pinturas y los recubrimientos, y también ácido fosfórico o sus sales en una concentración de 0,001 % a 1 % en peso, preferentemente 0,01 % a 0,1 % en peso, más preferentemente 0,03 % a 0,06 % en peso, o dispersiones acuosas de resina, especialmente dispersiones de acrilato, más preferentemente dispersiones acuosas de metacrilato de metilo/acrilato de n-butilo, en una concentración de preferentemente 0,1 % a 50 % en peso, más preferentemente 1 % a 40 % en peso, muy preferentemente 10 % a 30 % en peso, o nanopartículas, preferentemente producidas pirogénicamente, especialmente sílice pirogénica, en una concentración de 0,01 % a 20 % en peso, preferentemente 1 % a 10 % en peso, basado en cada caso en el material de recubrimiento.

Además, la estabilidad de un presente material de recubrimiento, posiblemente altamente diluido, se puede mejorar además ajustando el pH de 6 a 9, preferentemente 7 a 8. Así, por ejemplo, pero no exclusivamente, el pH se puede ajustar por medio de adiciones bien dosificadas de sustancias básicas solubles en agua. Los ejemplos adecuados de las mismas incluyen amoníaco, aminas orgánicas y, con particular ventaja, de la serie de aditivos según (vi), aminosilanos, tales como

$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(AMMO)
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	(AMEO)
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(DAMO)
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	(DAEO)
$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(TRIAMO)
$(\text{OCH}_3)_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	(BisAMMO)
$(\text{OCH}_3)_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	(BisAMEO)

o disoluciones acuosas de los aminoalquilsilanos respectivos anteriormente mencionados, siendo ejemplos Dynasylan® 1122 o Dynasylan® 1124, o los denominados aminosiloxanos, especialmente disoluciones acuosas de aminosiloxanos, tales como Dynasylan® 1151, o Hydrosils basados en al menos uno de los aminoalquilsilanos anteriormente mencionados, del tipo descrito con más detalle más adelante, es decir, en particular, disoluciones acuosas, que se han basificado, de los co-condensados de aminoalcoxisilanos y otros alcoxisilanos organofuncionales.

Las composiciones de la invención, es decir, que incluyen correspondientemente sistemas de sol-gel diluidos con agua, son generalmente fluidos de ligeramente turbios a opalescentes y se distinguen sorprendentemente por partículas de sol que tienen un diámetro promedio de 40 a 200 nm, preferentemente de 50 a 100 nm. El diámetro de las partículas de sol se puede determinar de manera convencional por medio de, por ejemplo, difracción láser. Es particularmente sorprendente en este contexto que las composiciones de la invención también posean ventajosamente, durante un tiempo de almacenamiento de aproximadamente cuatro meses o más, una distribución prácticamente invariable del tamaño de partículas, es decir, son estables en el almacenamiento.

Además, las composiciones de la invención son ventajosamente notables para un contenido de sólidos de > 0,5 % a < 60 % en peso, preferentemente 5 % a 55 % en peso, más preferentemente 10 % a 50 % en peso, muy preferentemente 20 % a 40 % en peso, en particular 25 % a < 35 % en peso, basado en la composición total. El contenido de sólidos de las presentes composiciones se determina apropiadamente según DIN ISO 3251.

Además, es posible establecer el contenido de sólidos y la viscosidad de las presentes composiciones añadiendo agua. Ventajosamente, en este contexto, la cantidad de agua añadida es tal como para dar un contenido de sólidos de 0,5 % a 60 % en peso. Las composiciones de la invención de este tipo generalmente son ventajosamente estables en el almacenamiento durante varios meses.

Además, las composiciones de la invención son notables para un contenido de alcohol de hidrólisis comparativamente bajo de < 3 % en peso, más preferentemente < 1 % en peso, basado en la composición total. El contenido de alcohol de una composición de la invención se puede determinar de manera convencional por medio de, por ejemplo, cromatografía de gases.

La estabilidad durante el almacenamiento se puede prolongar adicionalmente si además de agua se añade un disolvente orgánico particularmente adecuado, por ejemplo $\leq 10\%$ en peso de 1-metoxipropan-2-ol.

Así, las composiciones de la invención pueden tener ventajosamente un contenido de 1-metoxipropan-2-ol de $\leq 10\%$ en peso, preferentemente 5% a 10% en peso, basado en la composición total. Los sistemas de este tipo

5

también son generalmente notables para un alto punto de inflamación.

Las composiciones acuosas de la invención tienen, como parámetro matemático, un contenido de agua de preferentemente aproximadamente $99,5\%$ a 30% en peso, más preferentemente de 90% a 40% en peso, muy preferentemente de 80% a 50% en peso, y en particular de $> 70\%$ en peso, basado en la composición total.

En el caso de una fracción de aproximadamente $> 50\%$ de agua como disolvente, se hace una determinación para dichas composiciones de recubrimiento en general de la cantidad de "componentes no volátiles". Esta determinación se hace normalmente evaporando el agua y el alcohol según DIN EN ISO 3251 - "Determinación de la cantidad de componentes no volátiles". Para este fin, el material se acondiciona generalmente a 125°C durante 1 hora en una placa de aluminio desechable y se determina el contenido de no volátiles por pesada diferencial. El método de determinación se emplea predominantemente para materiales de recubrimiento, aglutinantes para materiales de recubrimiento, dispersiones de polímero, resinas de condensación, dispersiones de polímero con cargas, pigmentos, etc. Este método da valores relativos.

10

15

Así, para composiciones de la invención, un contenido de no volátiles particularmente preferido es desde $0,5\%$ hasta 50% en peso.

Se da preferencia particular aquí a los sistemas con 5% a $< 30\%$ en peso de componentes no volátiles.

20

Las composiciones de la invención pueden comprender además al menos un tensioactivo. En particular es posible de esta forma, mediante la adición de un tensioactivo de silicona, por ejemplo BYK-348 (polidimetilsiloxano modificado con poliéter), lograr una mejora adicional en la humectación del sustrato, que puede hacer una contribución ventajosa para evitar los problemas de flujo en asociación con la producción de recubrimientos, particularmente sobre sustratos metálicos. Se da preferencia en general a un contenido de tensioactivo de $< 0,5\%$ en peso, en particular de $0,1\%$ a $0,3\%$ en peso, basado en la composición.

25

También es posible añadir lo que se denomina sistemas Hydrosil a las composiciones de la invención.

Por sistemas Hydrosil se indica aquí esencialmente sistemas acuosos basados en agua sin cloruro, predominantemente ligeramente ácidos, pero también neutros y básicos, que contienen una mezcla de (fluoro)alquil-/aminoalquil-/hidroxil- (y/o alcoxi-) siloxanos solubles en agua, casi completamente hidrolizados, como se puede observar de, por ejemplo, los documentos de patente EP 0 716 127 A, EP 0 716 128 A, EP 0 846 717 A y EP 1 101 787 A. Los ejemplos incluyen Dynasylan® HS 2909, Dynasylan® HS 2775, Dynasylan® HS 2776 y Dynasylan® HS 2627. Es particularmente ventajosa la adición de Dynasylan® F 8815 a una presente composición en una relación másica de $1:0,01$ a $0,01:1$, más preferentemente de alrededor $1:0,1$ a $0,1:1$, teniendo el Dynasylan® F 8815 acuoso usado aquí un contenido de sustancia activa de preferentemente $< 80\%$ en peso, más preferentemente $< 40\%$ en peso, muy preferentemente de $0,1\%$ a 20% en peso, en particular de aproximadamente 13% a 15% en peso, basado en la composición y determinado según DIN EN ISO 3251, como se ha descrito anteriormente. Las composiciones resultantes de la invención son ventajosamente notables tras la aplicación por propiedades altamente hidrófobas y oleófobas (también denominadas "fáciles de limpiar") en la parte del recubrimiento.

30

35

Una composición de sol-gel de la invención, especialmente un sistema diluido con agua, tiene un pH de preferentemente 6 a 9, en particular de 7 a 8.

40

Asimismo, con la presente invención se proporciona un proceso de preparación de una composición de sol-gel de la invención introduciendo inicialmente el componente (i), dosificando posteriormente en el componente (iii) con mezcla eficaz, luego añadiendo el componente (iv), a partir de aquí añadiendo el componente (ii), y provocando que la reacción tenga lugar, siendo la reacción llevada a cabo si se desea con la adición de al menos un diluyente, y a partir de una relación másica entre la masa de sólidos del componente (ii) y el componente (i) de $0,45$ a $0,7$.

45

Los diluyentes que se pueden usar en el presente proceso incluyen agua, metanol, etanol y/o 1-metoxipropan-2-ol y también alcoholes adicionales, tales como propanol o isopropanol, por ejemplo.

Cuando se usan uno o más componente(s) (v), se introduce(n) inicialmente preferentemente junto con el componente (i) en el proceso de la invención.

50

En el proceso de la invención, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 0 a 35°C , más preferentemente a 5 a 25°C , durante un periodo de 1 a 60 minutos, más preferentemente durante 5 a 20 minutos, y se deja que la mezcla de producto resultante reaccione posteriormente apropiadamente a una temperatura de aproximadamente 35 a 85°C , preferentemente a 50 a 60 o 60 a 70°C , es decir, preferentemente algo por debajo del punto de ebullición

del alcohol de hidrólisis, durante 10 minutos a 4 horas, más preferentemente durante 30 minutos a 3 horas. La reacción y reacción posterior se llevan a cabo generalmente con mezcla eficaz, tal como con agitación, por ejemplo.

Posteriormente, se retira el alcohol de hidrólisis formado en la reacción, particularmente metanol, etanol y/o n-propanol, del sistema de mezcla de productos resultante mediante destilación bajo presión reducida, y se sustituye la cantidad de alcohol retirada por una cantidad correspondiente de agua.

Una posibilidad adicional es añadir un tensioactivo a la mezcla de reacción o al producto mezcla, por ejemplo, pero no exclusivamente, BYK 348.

Una opción alternativa es diluir la mezcla de productos resultantes, que generalmente es de ligeramente turbia a opalescente, y/o establecer el contenido de sólidos deseado, cuando sea posible, usando agua y/o 1-metoxipropan-2-ol u otros alcoholes.

En el proceso de la invención se prefiere añadir componente(s) (vi) a la mezcla de productos.

La presente mezcla de productos o presente composición se puede mezclar además con un Hydrosil, preferentemente uno que contiene una sustancia activa fluorofuncional. Se añade en particular como concentrado de Hydrosil en una cantidad de 13 % a 15 % en peso, calculado como la sustancia activa y basado en la composición posterior, con mezcla eficaz. Las composiciones obtenidas de esta forma son ventajosamente notables tras la aplicación para un recubrimiento duro resistente al rayado, y adicionalmente un recubrimiento de este tipo, en los experimentos de humectación con agua, tiene un ángulo de contacto de $> 105^\circ$.

Por consiguiente, la presente invención proporciona además composiciones de sol-gel que son obtenibles por el proceso de la invención.

En términos generales, las composiciones de la invención se pueden preparar del siguiente modo:

En general, se introduce inicialmente el componente (i), se dosifica en él (iii), luego se dosifica en ellos (iv), y posteriormente se añade (ii); la relación entre los componentes (ii) y (i) está establecida, y como componentes adicionales se hace uso si se desea del (de los) componente(s) (v), si se desea, el (los) componente(s) (vi) y, si se desea, un diluyente. Además, se debe garantizar la mezcla eficaz.

Como resultado de la fracción de sol de sílice es posible introducir sustancialmente más agua en la mezcla que la que es necesaria para la hidrólisis del silano de (i) y, por tanto, si se desea, (v). A medida que se establece la hidrólisis, generalmente hay un ligero aumento en la temperatura de la mezcla de reacción. En este caso es posible llevar a cabo enfriamiento adicional o, donde sea necesario, calentamiento suave. Se deja que reaccione posteriormente apropiadamente la mezcla de reacción o mezcla de productos durante un cierto tiempo a temperatura ligeramente más alta con agitación. Tras la reacción, por tanto, el producto es un hidrolizado con, en general, una copiosa cantidad de agua y también alcohol de hidrólisis, tal como metanol, etanol o n-propanol, por ejemplo.

En el proceso de la invención, el alcohol de hidrólisis, especialmente metanol, que es tóxico, se retira de la mezcla de productos resultantes mediante destilación y se sustituye por cantidades correspondientes de agua.

El hidrolizado tiene una espectacular estabilidad durante el almacenamiento y también se puede diluir ventajosamente casi hasta el infinito por adición adicional de agua. La hidrólisis va acompañada con el inicio de la lenta condensación de las moléculas de silano entre sí, pero también con grupos OH sobre la superficie de las partículas de SiO_2 , que conduce a la formación preliminar de una red orgánica/inorgánica, pero generalmente no va acompañada por ninguna deposición de producto de reacción. A pesar de esto, las composiciones sol-gel de la invención son sorprendentemente estables en almacenamiento incluso en el estado diluido con agua.

También es posible mezclar ventajosamente componentes adicionales con la presente composición, siendo ejemplos un tensioactivo, cantidades adicionales de agua, 1-metoxipropan-2-ol, y una mezcla Hydrosil, por nombrar algunos ejemplos.

De esta forma, se obtienen ventajosamente fluidos diluibles, estables durante el almacenamiento, ligeramente turbios, opalescentes, altamente móviles. Además, basándose en sus propiedades reológicas, las composiciones de la invención son en general particularmente fáciles de usar y diluibles con agua en prácticamente cualquier proporción, poseyendo incluso dichos sistemas de sol-gel diluidos con agua excelente estabilidad durante el almacenamiento.

Las composiciones de la invención se emplean generalmente por aplicación a un sustrato, por aplicación con brocha, rociado, pulverización, recubrimiento con cuchilla o inmersión, por ejemplo, por nombrar algunas posibilidades. Antes del recubrimiento es posible limpiar o, en particular, desengrasar la superficie a proteger, especialmente una superficie metálica, por métodos que son comunes en la industria de los recubrimientos. La limpieza puede tener lugar, por ejemplo pero no exclusivamente, por medios químicos, mecánicos o térmicos. Normalmente, tras la aplicación del material de recubrimiento de sol-gel, el recubrimiento se somete a un breve

secado inicial y luego se puede someter a tratamiento térmico posterior, es decir, curado. Así, después de las operaciones de recubrimiento, se prefiere llevar a cabo el tratamiento térmico a una temperatura > 150 °C. En este contexto, las composiciones de la invención también son notables por las excelentes propiedades de rendimiento.

Así, se puede producir una capa de sol-gel usando una composición de la invención, en particular una composición diluible con agua, como capa de control de la corrosión o capa de imprimación, en una variedad de formas, en particular sobre un sustrato metálico. Las técnicas adecuadas en este contexto incluyen, generalmente, todas las técnicas que son adecuadas para materiales de recubrimiento líquidos en el sector de los recubrimientos, tales como pulverización, aplicación con brocha, aplicación con rodillo, inmersión y recubrimiento con cuchilla. Se da preferencia a aspirar a espesores de capa seca de 0,1 a 10 µm, dándose preferencia particular a espesores de capa seca de 1 µm e inferiores. La capa de sol-gel generalmente se seca al aire para formar recubrimientos que son firmes al tacto. Puede tener lugar reticulación posterior a temperatura elevada. Se prefiere secar primero la capa de sol-gel, aplicada a una superficie metálica, a temperatura ambiente durante algunos minutos, preferentemente 0,5 a 100 minutos, más preferentemente 1 a 20 minutos, en particular 5 a 10 minutos, antes que llevar a cabo, ventajosamente, una curado completo, preferentemente a 100 a 400 °C, más preferentemente a 150 a 250 °C, muy preferentemente a 180 a 220 °C. El tiempo para el curado completo puede variar entre algunos segundos, días y semanas dependiendo de la temperatura, y preferentemente es desde 0,5 hasta 60 minutos, más preferentemente desde 0,5 hasta 20 minutos. El curado en condiciones de aire forzado ha demostrado ser particularmente apropiado, por ejemplo, pero no exclusivamente, en una estufa de secado con aire forzado, a una temperatura de 200 a 220 °C dentro de un periodo de 5 a 20 minutos.

Las propiedades mecánicas del recubrimiento y la resistencia al agua del recubrimiento se provocan ventajosamente mediante la adición de circonato de n-propilo, titanato de n-butilo o acetilacetato de titanio como reticulante.

Además, por una adición apropiada de dimetildietoxisilano, es posible mejorar el efecto hidrófobo y la elasticidad del recubrimiento. Añadiendo fenilalcóxido de silicio cuando se prepara el material de recubrimiento de la invención es posible ejercer una influencia ventajosa sobre tanto la estabilidad térmica como la elasticidad de dicho recubrimiento. La adición de metiltrietoxisilano tiene el efecto ventajoso de mejorar las propiedades hidrófobas del recubrimiento. Además, se pueden mejorar más la resistencia al rayado y la resistencia a la abrasión, en particular añadiendo tetraetoxisilano cuando se prepara el material de recubrimiento.

Se puede prevenir en gran medida la formación de óxido por partículas sólidas sobre sustratos sensibles al ácido, tales como acero, si el pH se establece a 7 o ligeramente superior. Para este fin es posible añadir aditivos básicos al sistema de sol-gel. La idoneidad es poseída en principio por todas las bases solubles en agua, pero particularmente por aminas básicas, siendo poseída idoneidad muy particular por aminosilanos básicos y también hidrolizados de aminosilano básico, tales como Dynasylan® 1151 (Degussa), por ejemplo.

La presente invención proporciona asimismo el uso de una composición de sol-gel de la invención para recubrir superficies de sustrato, siendo la composición aplicada al sustrato y curada térmicamente.

Por ejemplo, después de la aplicación de la composición de la invención al sustrato, el recubrimiento se puede evaporar o secar inicialmente adecuadamente durante 0,5 a 100 minutos y posteriormente el recubrimiento se puede curar ventajosamente a una temperatura en el intervalo desde 60 hasta 400 °C.

Por ejemplo, pero no exclusivamente, el curado se puede llevar a cabo en las siguientes condiciones: precalentar la unidad de secado, luego durante 30 a 60 minutos a 150 °C o 10 a 30 minutos a 180 °C o aproximadamente 20 minutos a 200 °C o aproximadamente 10 a 20 minutos a 220 °C. En este caso es posible lograr espesores de capa de < 1 a 15 µm, preferentemente 0,1 a 10 µm, más preferentemente 0,2 a 5 µm. Las particularmente adecuadas, con particular ventaja, son capas como una capa de control de la corrosión sobre superficies metálicas o una capa de imprimación con un espesor de capa de 0,1 a aproximadamente 1 µm.

Los recubrimientos se obtienen usando las presentes composiciones.

Los recubrimientos y artículos o sustratos así recubiertos son además notables con particular ventaja por una espectacular resistencia a la abrasión y resistencia al rayado, buena resistencia a la intemperie, en particular con respecto a radiación UV y lluvia.

Así, los sistemas de sol-gel de la invención también son adecuados en particular para producir recubrimientos mecánicamente estables, resistentes al rayado y resistentes a la abrasión, altamente hidrófobos, promotores de la adhesión y resistentes a productos químicos con excelente efecto de control de la corrosión sobre superficies metálicas.

Por ejemplo, los recubrimientos se producen preferentemente, pero no exclusivamente, sobre papel, para producir un revestimiento, por ejemplo, sobre cartón, madera, madera sólida, por ejemplo, madera prensada, sobre plásticos, tales como melamina, sobre recubrimientos, sobre piedra, cerámica, pero en particular sobre metal y/o aleaciones metálicas, tales como aluminio, aleaciones de aluminio, acero, acero galvanizado, acero inoxidable, por ejemplo sobre láminas metálicas o piezas moldeadas, particularmente en la industria automotiva y como una capa intermedia o como una última mano o como una única capa de control de la corrosión sobre una superficie metálica o como una

capa de imprimación, por nombrar algunos ejemplos. Los recubrimientos son notables especialmente como aplicación directa sobre una superficie metálica.

La presente invención se ilustra por los ejemplos que siguen, sin ser limitada la materia de la invención.

Ejemplos:

5 Determinación del contenido de sólidos:

Según DIN ISO 3251, se entiende que el contenido de sólidos de líquidos o materiales de recubrimiento significa la cantidad de componentes no volátiles, siendo la determinación llevada a cabo en condiciones bien definidas.

Se determinó el contenido de sólidos de las presentes composiciones de recubrimiento o componentes líquidos del siguiente modo en un método basado en DIN ISO 3251 (QM-AA AS-FA-SL 7001):

- 10 Se cargó un plato de aluminio desechable (d = aproximadamente 65 mm, h = aproximadamente 17 mm) con aproximadamente 1 g de muestra (exactitud 1 mg) en una balanza analítica. Se giró el plato brevemente para distribuir el producto uniformemente dentro de él. Se guardó el plato en una estufa de secado a aproximadamente 125 °C durante 1 hora. Después del fin del procedimiento de secado, se enfrió el plato hasta temperatura ambiente durante 20 minutos en un desecador y se volvió a pesar en la balanza analítica hasta una exactitud de 1 mg. Para cada experimento fue necesario llevar a cabo al menos dos determinaciones e informar el valor promedio.

Evaluación de las propiedades de corrosión por un método basado en DIN 50021 (ensayo CASS):

Se disponen los sustratos metálicos recubiertos en la disolución de ensayo a 50 °C durante 24 horas. Se cubren completamente los sustratos metálicos con el líquido corrosivo. A partir de aquí, se san los sustratos de ensayo de la disolución de ensayo y se evalúa visualmente la corrosión:

20 Criterios de evaluación:

+: solo trazas aisladas o ninguna traza de corrosión visible

o: clara corrosión (picaduras) evidente

-: muy grave corrosión (picaduras) evidente

- 25 La disolución de ensayo se prepara según DIN 50021 (véase DIN 50021, página 3, sección 5.3, Disolución de ensayo para DIN 50021 – Ensayo CASS).

Medición del espesor de capa seca:

Aparato de ensayo:

- Dualscope MP4C de Fischer
- Dualscope MP40 de Fischer

30 Ensayo:

Para la medición de un recubrimiento curado, se coloca la sonda sobre la película de pintura y se lee la medición en μm . Dependiendo del tamaño del área recubierta, se debe determinar una pluralidad de mediciones (3 a 10). Como medida de dispersión es posible usar la diferencia entre el valor más grande y el más pequeño, o la desviación estándar. Se puede leer el número de mediciones.

35 Calibración:

Antes de cada serie de mediciones, se investiga el instrumento por medio de normalización (determinación del punto cero) en el artículo sin recubrir en medición, con posterior medición de una lámina de ensayo. Si la desviación en el espesor de capa medido es $> 1 \mu\text{m}$, se lleva a cabo una calibración correctora con un folleto de ensayo certificado.

Ejemplo 1

40 Producción de sistema de sol-gel 1

Aparato:

Reactor con agitación con aparato de destilación, bomba de vacío

Aparato de dosificación, termómetros de fase líquida y de cabeza.

Procedimiento:

Se introdujeron 415,6 g de Dynasylan® GLYMO como carga inicial y se añadieron 20,6 g de ácido acético con agitación. Inmediatamente después se dosificaron 41,1 g de TYZOR® NPZ. Después de 5 minutos, la temperatura había aumentado aproximadamente 2 a 5 °C. En ese momento se agitaron 417,0 g de Levasil® 100S/45 % (sol de sílice acuoso con un contenido de sólidos de 45 % en peso) durante el transcurso de 1 minuto. Se garantizó una buena acción de la agitación. Inmediatamente después se añadieron gota a gota 477,3 g de agua DI, otra vez rápidamente. Cuando se alcanzó la máxima temperatura (aproximadamente 42 °C), se agitó más la dispersión opaca a 75 a 80 °C (reflujo) durante 2 horas. Después de que la dispersión se hubiera enfriado hasta una temperatura de la fase líquida de aproximadamente 50 °C, se dosificaron 356,4 g adicionales de agua DI. Posteriormente se separó el metanol por destilación a una temperatura de la fase líquida de aproximadamente 50 a 60 °C y una presión absoluta de aproximadamente 270 mbar. Al final de la destilación, la temperatura de la fase líquida ascendió hasta 60 a 65 °C con presión invariable. Asimismo, la temperatura de cabeza aumentó hasta > 62 °C. En ese momento solo se separó agua por destilación y, por tanto, se finalizó la destilación. Después de que la dispersión se hubiera enfriado hasta ≤ 50 °C, se repuso la cantidad de agua DI retirada mediante destilación, que era > 59,4 g. La dispersión se agitó más durante al menos 2 horas. Se descargó a TA.

El producto tuvo un aspecto opaco lechoso.

La relación $r = \text{masa de sólidos del componente (ii)} / \text{masa del componente (i)}$ fue 0,45.

Masa final:

Rendimiento prácticamente del 100 %: 1498 g

Las propiedades fisicoquímicas del producto fueron las siguientes:

Contenido de sólidos (1 h, 125 °C)	36 % en peso	(basado en DIN ISO 3251)
Contenido de SiO ₂	aproximadamente 16 % en peso	(AN-SAA-1653)
pH	4 a 5	
Densidad (20 °C)	1,148 g/mL	(DIN 51757)
Viscosidad (20 °C)	aproximadamente 8 mPa·s	(DIN 53015)
Metanol después de la hidrólisis	< 3 %	(AN-SAA 0272)

Ejemplo comparativo 1a

Producción del sistema de sol-gel 1a

Aparato:

Reactor con agitación con aparato de destilación

Aparato de dosificación

Termómetros internos

Procedimiento:

Se introdujeron 363,6 g de Dynasylan® GLYMO como carga inicial y se añadieron 18,0 g de ácido acético con agitación. Inmediatamente después se dosificaron 36,0 g de TYZOR® NPZ. Después de 5 minutos, la temperatura había aumentado aproximadamente 2 a 5 °C. En ese momento se agitaron 782,4 g de Levasil® 100S/45 durante el transcurso de 3 minutos. Se garantizó una buena acción de la agitación. Cuando se alcanzó la máxima temperatura (10 minutos después del fin de la adición del sol de sílice), se agitó la dispersión opaca adicionalmente hasta 75 a 80 °C (reflujo) durante 2 horas. Después de enfriarse la dispersión hasta una temperatura de la fase líquida de aproximadamente 50 °C, se dosificaron 312,0 g de agua DI. Posteriormente se separó el metanol por destilación a una temperatura de la fase líquida de aproximadamente 50 a 60 °C y una presión absoluta de aproximadamente 270 mbar. Al final de la destilación, la temperatura de la fase líquida ascendió hasta 63 a 65 °C con presión invariable. Asimismo, la temperatura de cabeza aumentó hasta > 62 °C. En ese momento solo se separó agua por destilación y, por tanto, se finalizó la destilación. Después de que la dispersión se hubiera enfriado hasta ≤ 50 °C, se repuso la cantidad de agua retirada mediante destilación. La dispersión se agitó adicionalmente durante aproximadamente 2 horas.

El producto tuvo un aspecto opaco lechoso.

La relación $r = \text{masa de sólidos del componente (ii)} / \text{masa del componente (i)}$ fue 0,96.

Masa final

Rendimiento prácticamente del 100 %: 1364 g

Análisis:

Determinación	Resultado	Método
Viscosidad	< 100 mPa·s	DIN 53015
Densidad	1,24 - 1,25 g/mL	DIN 51757
Sólidos	46 % - 49 %	Basado en DIN ISO 3251
pH	4,7 - 5,0	
SiO ₂	27 % - 30 %	AN-SAA 1653
Metanol después de la hidrólisis	< 3 %	AN-SAA 0272

5 Ejemplo 2

Disolubilidad con agua de los sistemas de sol-gel del Ejemplo 1 y el Ejemplo comparativo 1a

Se diluyeron los productos del Ejemplo 1 y del Ejemplo comparativo 1a 1:1 con agua DI y se almacenaron a 50 °C. Después de algunos días de almacenamiento fue evidente un claro sedimento en el caso del producto del Ejemplo comparativo 1a, pero no ocurrió con el producto del Ejemplo 1.

10 Resumen: solo el producto del Ejemplo 1 es estable en almacenamiento en dilución con agua.

Los productos diluidos con agua estables durante el almacenamiento son importantes para las aplicaciones prácticas de pulverización e inmersión si se va a lograr espesor de capa seca de 1 µm e inferiores.

Ejemplo 3

Producción de un sistema de sol-gel neutralizado

15 Se cargó el producto del Ejemplo 1 en un recipiente con agitación y se mezcló con agitación rigurosa y monitorización continua de pH con Dynasylan® 1151 (un hidrolizado acuoso de aminosilano de Degussa). Se dosificó Dynasylan® 1151 hasta que se había alcanzado un pH de 7 en la composición. El producto resultante fue estable en el almacenamiento a temperatura ambiente durante más de cuatro meses. Dentro del tiempo de almacenamiento hubo un cambio en pH. Al final del tiempo de almacenamiento fue 6.

20 Ejemplo 4

Estabilidad durante el almacenamiento

25 Se almacenaron los productos del Ejemplo 1 y del Ejemplo comparativo 1a en una estufa de secado en botellas de vidrio cerradas a 50 °C durante un tiempo prolongado. El producto del Ejemplo comparativo 1a experimentó gelificación después de un tiempo de almacenamiento inferior a 100 días, mientras que el producto del Ejemplo 1 estuvo todavía líquido incluso después de 180 días de almacenamiento a 50 °C. Esto muestra que la estabilidad durante el almacenamiento de los productos de la invención incluso en el estado sin diluir es notablemente mejor que la del sistema de sol-gel del Ejemplo comparativo 1a.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de sol-gel diluible con agua basada en la reacción de al menos los siguientes componentes:
 - (i) un glicidiloxipropilalcoxisilano,
 - (ii) un sol de sílice acuoso que tiene un contenido de sólidos de $> 1\%$ en peso,
 - 5 (iii) un ácido orgánico como catalizador de la hidrólisis, y
 - (iv) circonato de n-propilo como reticulante,a partir de una relación másica entre la masa de sólidos del componente (ii) y el componente (i) de 0,45 a 0,7, y el contenido de alcohol de hidrólisis de dicha composición es $< 3\%$ en peso.
- 10 2. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1, caracterizada por un sol de sílice coloidalmente disperso que tiene un contenido de sólidos de $> 20\%$ a 50% en peso como componente (ii).
3. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por un contenido de componente (iv) de $0,5\%$ a 8% en peso, basado en la composición.
4. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por al menos un tetraalcoxisilano, al menos un alquilsilano y/o al menos un feniltrialcoxisilano como componente (v) adicional.
- 15 5. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por al menos un componente (vi) adicional de la serie ácido fosfórico, fosfatos, poliácidos y/o heteropoliácidos, sales de poliácidos y/o heteropoliácidos, adyuvantes para el control de flujo, agentes humectantes, tensioactivos, dispersiones acuosas de aglutinantes orgánicos, nanopartículas, aminoalquilsilanos, aminoalquilsiloxanos y disoluciones acuosas de dichos aminoalquilsilanos y aminoalquilsiloxanos.
- 20 6. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por un contenido de 1-metoxipropan-2-ol de $\leq 10\%$ en peso, basado en la composición total.
7. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por la adición de un sistema de Hydrosil hidrofobizante y/u oleofobizante en una relación másica de 1:0,01 a 0,01:1, conteniendo el sistema de Hydrosil empleado aquí preferentemente $< 80\%$ en peso de dichos siloxanos como sustancia activa.
- 25 8. Un proceso de preparación de una composición de sol-gel según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 introduciendo inicialmente el componente (i), posteriormente dosificando el componente (iii) con mezcla eficaz, luego añadiendo el componente (iv), a partir de aquí añadiendo el componente (ii), y provocando que tenga lugar la reacción, siendo la reacción llevada a cabo opcionalmente con la adición de al menos un diluyente, y a partir de una relación másica entre la masa de sólidos del componente (ii) y el componente (i) de 0,45 a 0,7, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 0 a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante un periodo de 1 a 60 minutos y se deja que la mezcla de producto reaccione después a una temperatura de 35 a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos a 4 horas, y que el alcohol de hidrólisis formado en la reacción, metanol, etanol y/o n-propanol, se retira/n del sistema y la cantidad de alcohol retirada en esta operación se sustituye por una cantidad correspondiente de agua.
- 30 9. Un proceso según la reivindicación 8, caracterizado por que se usa agua, metanol, etanol y/o 1-metoxipropan-2-ol como diluyente.
- 35 10. Un proceso según la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque cuando se usa uno o más componentes (v) se introduce(n) inicialmente junto con componente (i).
11. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por que el (los) componente(s) (vi) se añade(n) a la mezcla de productos.
- 40 12. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado por que el pH de la mezcla de reacción o mezcla de productos se ajusta hasta un valor de 6 a 9.
13. Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado porque la mezcla de productos se diluye con agua.
- 45 14. El uso de una composición de sol-gel según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, preparada según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, para el recubrimiento de superficies de sustrato.
15. El uso según la reivindicación 14 para el recubrimiento de papel, cartón, madera, madera prensada, plástico, películas de recubrimiento, piedra, cerámica, metal o aleaciones metálicas.

16. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15 para producir una capa de control de la corrosión sobre un metal o una aleación metálica.

17. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16 como recubrimiento promotor de la adhesión (capa de imprimación).

5 18. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17 como capa de control de la corrosión o una capa de imprimación con un espesor de capa de 0,1 a 10 μm .