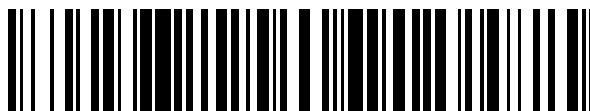


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 754 591**

51 Int. Cl.:

C25D 11/16	(2006.01) C09D 5/02	(2006.01)
C25D 11/08	(2006.01)	
C25D 11/24	(2006.01)	
C23C 18/12	(2006.01)	
B05D 7/14	(2006.01)	
B05D 1/02	(2006.01)	
B05D 3/02	(2006.01)	
C09D 4/06	(2006.01)	
C09D 5/08	(2006.01)	
C09D 175/06	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.10.2016 PCT/EP2016/001745**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.04.2017 WO17067666**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2016 E 16785094 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 3365476**

54 Título: **Revestimiento resistente a álcalis para metales ligeros, en particular aluminio**

30 Prioridad:

22.10.2015 EP 15191132

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

20.04.2020

73 Titular/es:

**EPG (ENGINEERED NANOPRODUCTS
GERMANY) AG (100.0%)
Goethestrasse 30
64347 Griesheim, DE**

72 Inventor/es:

**ARPAC, ETRUGRUL;
SCHNEIDER, HEIKE;
HOYER, GÜNTER;
KOCKLER, RALF y
AREND, SANDRA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 754 591 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

Revestimiento resistente a álcalis para metales ligeros, en particular aluminio

5 La invención se refiere a un sustrato de metal ligero revestido con un material híbrido de sol-gel, en particular de aluminio pulido o anodizado (eloxidado), a un procedimiento para su fabricación así como a una composición de revestimiento que se usa en el procedimiento.

10 Las piezas de construcción de metales ligeros tal como el aluminio se usan cada vez con más frecuencia en la zona exterior e interior de vehículos. Sobre todo las piezas de construcción que se encuentran en la zona exterior, tales como molduras salientes y estribos, requieren un revestimiento que proteja las piezas de construcción frente a la corrosión y frente al ataque de medios agresivos tal como agentes de limpieza. Las superficies de aluminio no tratadas son sensibles frente a la aplicación de soluciones de limpieza con valores de pH de 1 hasta 13,5, tal como se usan cada vez en vías de lavado libres de contacto. Las piezas de construcción se desvalorizan debido a ello también ópticamente y pueden conducir a reclamaciones por parte del cliente e indemnizaciones.

15 Para proteger las superficies de aluminio y estabilizarlas de manera mecánica, se las trata mediante el procedimiento electroquímico de la oxidación anódica, reforzándose de manera sintética la capa de óxido producida naturalmente sobre el metal de aluminio (eloxidación). Dependiendo de las condiciones de fabricación y de las aleaciones de aluminio se conocen distintos tipos de capas de eloxidación. Las capas de eloxidación técnicas se fabrican a temperatura ambiente y densidades de corriente de 1,5 A/dm² en un electrolito de ácido sulfúrico. Las superficies eloxidadas son transparentes y protegen, en comparación con las superficies no tratadas, el aluminio en cierta medida frente a la corrosión y el rayado. Capas de eloxidación duras se generan a temperaturas de aproximadamente 0 °C con densidades de corriente más altas de 2-5 A/dm² en electrolitos de ácido sulfúrico mezclados. Éstas se caracterizan en comparación con la eloxidación técnica por una resistencia a la abrasión y al rayado especialmente elevada. Un tercer procedimiento es el procedimiento de eloxidación al brillo. En este procedimiento se abrillanta el metal antes de la eloxidación técnica mediante electropulido y a continuación se eloxida en un electrolito de ácido sulfúrico. Las capas de eloxidación tienen una estructura porosa, en estos poros pueden introducirse opcionalmente colorantes u otras sustancias. Las aberturas de los poros pueden cerrarse mediante compactación en agua caliente. En este sentido se forma óxido de aluminio hidratado (boehmita) en el poro, que conduce a una mejora de la estabilidad frente a la corrosión. Sin embargo, la estabilidad frente a álcalis no puede mejorarse mediante esto.

20 Mediante la eloxidación si bien se mejora la estabilidad frente a la corrosión en comparación con el aluminio pulido, sin embargo es desventajoso en las capas de eloxidación la falta de estabilidad frente al pH. Ésta se encuentra sólo entre pH 4 a 9. Para valores de pH que se encuentran fuera de este intervalo, debe protegerse de manera evidente por tanto o bien el aluminio pulido o la capa de eloxidación mediante una capa que se encuentra por encima de esto. Este es en particular el caso en todas las aplicaciones en las que entran en contacto las piezas de construcción de Al con medios ácidos o básicos agresivos, tal como por ejemplo en piezas exteriores visibles en el automóvil, como molduras salientes y estribos, que se limpian por vías de lavado alcalino.

25 Por motivos económicos se desea usar a ser posible pocas etapas de proceso para conseguir la estabilidad requerida. Por tanto existe una alta necesidad de un procedimiento químico en húmedo, que evite el proceso de eloxidación que requiere mucha energía y a este respecto proporcione las propiedades de la estabilidad frente a álcalis, estabilidad frente a la corrosión y estabilidad frente a la abrasión.

30 Por el estado de la técnica se conocen distintas soluciones para optimizar la estabilidad frente a la corrosión, en este caso en particular la estabilidad frente a ácidos y álcalis de piezas ornamentales y funcionales, en automóviles. A este respecto se han concretado dos planteamientos. El primer planteamiento se basa en un sobrerrevestimiento con una laca transparente sobre el revestimiento anódico, para obtener la óptica. En el segundo planteamiento se intenta reforzar la capa de eloxidación porosa mediante variación del proceso de sellado.

35 El documento EP 1 407 935 A1 describe un procedimiento, en el que las superficies de eloxidación al brillo parcialmente compactadas se cubren con un revestimiento transparente cerámico delgado (Cerapaint, Aluceram). El revestimiento se aplica de manera electrostática, encontrándose el espesor de capa entre 5 y 7 µm. Las superficies dotadas del revestimiento cerámico delgado presentan buenas propiedades de corrosión, sin embargo siendo éstas estables sólo en el intervalo de pH de 1 a 13,5.

40 Por la solicitud de patente DE 10 2012 019 969 A1 se conoce un procedimiento en el que la capa de eloxidación se genera mediante un proceso de eloxidación de manera que se aplica una tensión elevada de manera continua de 0 V hasta una tensión de no desactivación y se usa un gradiente de tensión constante. La estructura de poro que se produce a este respecto presenta una alta densidad de poros, que es excelentemente adecuada para producir una unión para una solución de sol-gel aplicada a continuación.

45 El documento DE 10 2006 011 769 B4 describe un procedimiento, en el que se tratan piezas ornamentales o funcionales eloxidadas al brillo parcial o completamente compactadas por medio de un procedimiento químico en

húmedo de modo que éstas se unen con una capa de moléculas ambivalentes de modo que el extremo funcional está unido con la capa anodizada y el otro extremo funcional sobresale de manera hidrófoba de la capa.

5 El documento WO2009/068168A1 describe un proceso que, partiendo de una capa anodizada sobre aluminio, cubre ésta por una capa de cubierta uniforme. La capa de cubierta se genera a este respecto debido a que los poros se cierran mediante una capa de óxido de aluminio hidratado y adicionalmente se incorporan o se disponen encima de esto silicatos de aluminio.

10 Un procedimiento para el revestimiento de cuerpos moldeados ópticos se ha descrito en el documento DE 102013017217.

15 Aunque con los sistemas conocidos se consiguen ya buenos resultados, sigue habiendo sin embargo un amplio espacio para mejoras, por ejemplo en cuanto a la estabilidad frente a álcalis o en cuanto a la protección de sustratos no eloxidados con revestimientos transparentes.

Por tanto, un objetivo de la invención consistía en encontrar un procedimiento para el revestimiento de aluminio eloxidado, en particular aluminio eloxidado al brillo, sobre sustratos de aluminio, que mostrara una estabilidad frente a álcalis especialmente alta de pH 1 a 14.

20 Otro objetivo de la invención era encontrar un procedimiento para la sustitución sencilla de una superficie oxidada de manera anódica de aluminio o de una aleación de aluminio, es decir un procedimiento que no recurriera al procedimiento de eloxidación caro.

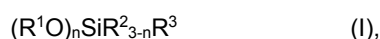
25 El objetivo pudo conseguirse de manera sorprendente debido a que se revisten sustratos de metal ligero, en particular superficies de aluminio eloxidadas o no eloxidadas, con una composición de revestimiento que está constituida por una estructura híbrida de sol-gel, partiendo de determinados componentes.

30 Por tanto, el objetivo de la invención es un procedimiento para la fabricación de un sustrato de metal ligero, en particular sustrato de aluminio, revestido, que contiene las etapas

- a) aplicación química en húmedo de una composición de revestimiento sobre el sustrato de metal ligero y
- b) curado térmico de la composición de revestimiento,

35 en el que la composición de revestimiento contiene un material de sol-gel, obtenido a partir de

A. uno o varios alcoxisilanos parcialmente hidrolizados de fórmula (I)



40 en la que los símbolos e índices tienen los siguientes significados:

- R¹ es alquilo C₁-C₆ o arilo C₁-C₁₀;
- R² es alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄ o alquino C₂-C₄, arilo C₆-C₁₀, aralquilo C₆-C₁₀ o alcarilo C₆-C₁₀,
- R³ es un grupo con funcionalidad epoxi y
- 45 n es 1, 2 o 3;

B. uno o varios alcóxidos metálicos de fórmula (II)



50 en la que los símbolos e índices tienen los siguientes significados:

- M es un metal del 3º o 4º grupo principal o secundario con EN < 1,5, preferentemente Al, Zr, Ti o B, de manera especialmente preferente Al;
- 55 X es (OR⁴), halógeno, NH₃ o una alquil(C₁-C₄)-amina primaria, secundaria o terciaria,
- R⁴ es alquilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₁₀ y
- m es 0 o 1, preferentemente 1,

60 en combinación con uno o varios agentes formadores de complejo del grupo de los compuestos de 1,3-dicarbonilo;

- C. un poliol oligomérico o polimérico y
- D. eventualmente uno o varios poliisocianatos bloqueados.

65 Además es objeto de la invención un sustrato de metal ligero, en particular sustrato de aluminio, revestido con el procedimiento de acuerdo con la invención.

Además es objeto de la invención un sustrato de metal ligero, en particular sustrato de aluminio revestido con la composición de revestimiento de acuerdo con la invención.

5 Igualmente es objetivo de la invención el uso de una composición de revestimiento de acuerdo con la invención para el revestimiento de sustratos de metal ligero, en particular sustratos de aluminio.

Además es objeto de la invención una composición de revestimiento que contiene un material de sol-gel obtenido a partir de

- 10
- A. 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano parcialmente hidrolizado,
 - B. sec-butilato de aluminio, complejado con acetoacetato de etilo,
 - C. un poliéster ramificado, que contiene grupos hidroxilo y
 - D. eventualmente uno o varios poliisocianatos bloqueados, preferentemente alifáticos.

15 El revestimiento preparado de acuerdo con la invención se caracteriza por una combinación ventajosa de estabilidad frente a álcalis, estabilidad frente a la corrosión y estabilidad frente a la abrasión.

20 Sorprendentemente se encontró ahora que el sistema presenta una estabilidad frente a álcalis hasta pH 14 (según ensayo de cambio SWA según la norma VW TL182) y una resistencia a la abrasión y al rayado claramente mejorada que las superficies descritas en el estado de la técnica. Por ejemplo tampoco se muestra ningún daño ópticamente evidente tras 1000 carreras en el ensayo de Crockmeter. Además se encontró ahora que mediante otra modificación del sistema mencionados anteriormente con isocianatos también puede conseguirse una clara mejora de la estabilidad frente a la corrosión (ensayo CASS) tanto sobre piezas de construcción de Al eloxidadas, sin embargo en particular sobre piezas de construcción de Al no eloxidadas.

25 Con ello se posibilita mediante la invención evitar o sustituir el procedimiento de eloxidación caro.

Las ventajas conseguidas mediante la invención se encuentran con ello en los siguientes campos:

- 30
- proceso de revestimiento sencillo, sin procesos de sellado complicados o realizados en múltiples etapas;
 - estabilidades químicas y mecánicas significativamente mejoradas sin alterar el aspecto óptico, en particular en caso de piezas de construcción eloxidadas al brillo;
 - procedimiento económico, que no modifica el aspecto de superficie del aluminio y
 - se reproduce la estructura de superficie (pulida, refinada, deslustrada).

35 Sin querer estar unido a esta teoría, pueden aclararse las mejoras de propiedades encontradas debido a que mediante el uso del alcoholato de metal complejado se realiza por un lado una apertura de anillo del silano, que permite la reticulación orgánica con el poliol añadido. Por otro lado se realiza una formación de enlaces de SiOAl, mediante los cuales se modifica la parte inorgánica de la red. Se produce una red híbrida con estabilidad frente a álcalis mejorada, que debido a la alta compactación ofrece muy buena protección frente a la corrosión. Con ello puede mejorarse la estabilidad frente a álcalis conocida de sistemas a base de SiO₂ puros. Mediante adición posterior de un poli- o diisocianato se realiza una reticulación adicional a modo de uretano, que contribuye a la mejora adicional de la acción de protección.

45 Los metales ligeros en el sentido de la invención son metales y aleaciones con una densidad por debajo de 5 g/cm³. Se prefieren Al, Mg y Ti así como sus aleaciones, prefiriéndose especialmente Al y sus aleaciones, en particular con los elementos Mn, Mg, Cu, Si, Ni, Zn y Be. La denominación de aleaciones de aluminio sigue la norma EN 573-3/4.

50 Los términos "oxidado de manera anódica", "anodizado" y "eloxidado" se usan en el contexto de la invención de manera sinónima.

En una forma de realización preferente se trata en el caso del sustrato de un sustrato de aluminio no eloxidado.

55 En otra forma de realización se trata en el caso del sustrato de un sustrato de aluminio eloxidado.

Componente A

En la fórmula (I) del alcoxisilano parcialmente hidrolizado tienen los símbolos e índices preferentemente los siguientes significados:

- 60
- R¹ es preferentemente metilo, etilo, propilo o butilo, estando los dos últimos grupos no ramificados o ramificados, preferentemente no ramificados, de manera especialmente preferente metilo o etilo.
 - n es preferentemente 2 o 3, preferentemente 3.
 - R² es preferentemente alquilo C₁-C₄, en particular metilo o etilo.
 - 65 R³ es preferentemente un grupo epoxialquilo, cuyo grupo alquilo puede estar interrumpido con uno o varios heteroátomos, tal como oxígeno o nitrógeno. El grupo alquilo puede estar sustituido además con uno o varios

sustituyentes, tal como por ejemplo hidroxilo, amino, carboxilo o arilo. El grupo alquilo puede encontrarse como cadena lineal, ramificado y/o en forma de anillo. Los grupos alquilo preferentes contienen de 1 a 20, en particular de 1 a 10 átomos de carbono fuera del anillo de oxirano. De manera especialmente preferente se interrumpe el grupo alquilo por un átomo de oxígeno. Un grupo con funcionalidad epoxi especialmente preferente es el grupo glicidiloxipropilo.

Como alcoxisilanos modificados con epoxi son adecuados por ejemplo 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3,4-epoxibutiltrimetoxisilano, 3,4-epoxibutiltriethoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropildimetiletoxosilano, 3-glicidiloxipropildimetilmetoxosilano, 3-glicidiloxipropilmetildietoxosilano y 3-glicidiloxipropilmetildimetoxosilano.

El grupo con funcionalidad epoxi no puede hidrolizarse.

Las relaciones molares adecuadas son para la hidrólisis parcial: silano de fórmula general (I) con respecto a agua en general 7,5 : 1 - 1 : 1,5, preferentemente 5 : 1 - 1 : 1, prefiriéndose especialmente la relación 1 : 1.

Componente B

Los metales adecuados son metales con una electronegatividad < 1,5 (según Pauling) del 3º y 4º grupo principal y secundario del sistema periódico de los elementos químicos, preferentemente Al, Ti, Zr y B. Se prefiere especialmente Al.

En la fórmula general (II) es n 0 o 1, preferentemente 1. X es preferentemente un grupo OR⁴. OR⁴ es preferentemente alcoxi C₁₋₆, ariloxi C₆₋₁₀ o H. Los grupos preferentes OR⁴ son metoxi, etoxi, propoxi y butoxi. Se prefieren especialmente etoxi y sec-butoxi.

Se prefieren especialmente alcóxidos de aluminio, en particular tri-sec-butóxido de aluminio (tri-sec-butilato de aluminio, tri-sec-butanolato de aluminio).

Los alcóxidos metálicos, por ejemplo sec-butilato de aluminio, que presentan mediante una formación de complejo adecuada una reducción medible de la velocidad de hidrólisis y de condensación, reaccionan con alcoxisilanos de fórmula general (I) según una cantidad de agua claramente subestequiométrica con respecto a la hidrólisis completa de los grupos (RO), la denominada hidrólisis parcial realizada para dar condensados homogéneos, transparentes, aún líquidos que forman tras la adición de un polioliol (componente C) capas de estabilidad hidrolítica extraordinariamente alta.

Los agentes formadores de complejo adecuados son compuestos de 1,3-dicarbonilo, por ejemplo β-dicetonas, y β-cetoésteres. Ejemplos son acetoacetato de etilo, acetoacetato de alilo, acetoacetato de metacriloxietilo, 3-acetil-6-trimethoxihexan-2-ona, 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona, acetato de metilbutiloilo, acetato de etilbenzoilo. Se prefieren como agentes formadores de complejo β-dicetonas, y β-cetoésteres, prefiriéndose especialmente acetilacetona (pentano-2,4-diona) y acetoacetato de etilo (éster acetoacético, etil-3-oxobutirato), en particular acetoacetato de etilo.

Han resultado adecuadas las relaciones molares de alcóxido de metal con respecto a agente formador de complejo de 0,9:1,1 y especialmente adecuada 1:1.

Componente C

Son adecuados como componente C polioles oligoméricos o poliméricos, tal como poli(alcoholes vinílicos) (que pueden obtenerse por ejemplo con las marcas Mowiol® o poliésteres con grupos OH).

Como componente C pueden usarse preferentemente poliesterpolioles, polieterpolioles, poliesteresterpolioles, policarbonatopolioles, polietercarbonatopolioles, derivados de polibutadieno, derivados a base de polisiloxanos así como sus mezclas, tal como se conocen por la preparación de poliuretanos.

Los poliesterpolioles adecuados pueden ser policondensados de di- así como eventualmente tri- y tetraoles y ácidos di- así como eventualmente tri- y tetracarboxílicos o ácidos hidroxycarboxílicos o lactonas. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres pueden usarse también los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores para la preparación de los poliésteres.

Los poliesterpolioles se preparan de manera conocida mediante policondensación de ácidos policarboxílicos alifáticos y/o aromáticos con 4 a 16 átomos de carbono, eventualmente de sus anhídridos así como eventualmente de sus ésteres de bajo peso molecular, incluyendo ésteres de anillo, usándose como componente de reacción predominantemente polioles de bajo peso molecular con 2 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de alcoholes adecuados son a este respecto etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles tal como polietilenglicol, además 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, butanodiol(1,3), butanodiol(1,4), hexanodiol(1,6) e

isómeros, neopentilglicol o hidroxipivalato de neopentilglicol o mezclas de los mismos, prefiriéndose hexanodiol(1,6) e isómeros, butanodiol(1,4), neopentilglicol y hidroxipivalato de neopentilglicol. Además pueden usarse también polioles tal como trimetilolpropano, glicerol, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o tris(2-hidroxietil)isocianurato o mezclas de los mismos. De manera especialmente preferente se usan dioles, de manera muy especialmente preferente butanodiol(1,4) y hexanodiol(1,6), de manera muy especialmente preferente hexanodiol(1,6).

Como ácidos dicarboxílicos pueden usarse a este respecto por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexandicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico y/o ácido 2,2-dimetilsuccínico. Como fuente de ácido pueden usarse también los correspondientes anhídridos.

Pueden usarse de manera conjunta adicionalmente también ácidos monocarboxílicos, tal como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico.

Los compuestos adecuados se comercializan por ejemplo por Covestro con las marcas Desmophen®. Se prefiere en particular Desmophen D651 MDA/X, un poliésterpoliol ramificado de Covestro.

Componente D

Como componente D son adecuados los poliisocianatos bloqueados de acuerdo con la invención a base de por ejemplo 1,4-butilendiisocianato, 1,6 hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4 y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato, los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos (H12-MDI) o sus mezclas de cualquier contenido de isómeros, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (nonanotriisocianato), 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), 1,5-naftilendiisocianato, 2,2'- y/o 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,3- y/o 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,3-bis(isocianatometil)benceno (XDI), alquil-2,6-diisocianatohexanoatos (lisindiisocianatos) con grupos alquilo con 1 a 8 átomos de carbono así como mezclas de los mismos. Además, las modificaciones tal como por ejemplo compuestos que contienen estructura de alofanato, uretdiona, uretano, isocianurato, biuret, iminoxadiazindiona o oxadiazintriona que se basan en los diisocianatos mencionados son módulos adecuados del componente D así como compuestos polinucleares tal como por ejemplo MDI polimérico (pMDI) así como combinaciones de todos.

De manera especialmente preferente se usan diisocianatos bloqueados a base de HDI y IPDI.

Los grupos isocianato se encuentran parcial o totalmente bloqueados, de modo que no pueden reaccionar inmediatamente con un grupo reactivo frente a isocianato. Esto garantiza que la reacción tenga lugar sólo a una determinada temperatura (temperatura de bloqueo). Los agentes de bloqueo típicos se encuentran en el estado de la técnica y se seleccionan de modo que a temperaturas entre 60 y 220 °C, dependiendo de la sustancia, se disocian de nuevo del grupo isocianato y sólo entonces reaccionen con el grupo reactivo frente a isocianato. Los agentes de bloqueo típicos son por ejemplo caprolactama, metiletilcetoxima, pirazoles tal como por ejemplo 3,5-dimetil-2-pirazol o 1-pirazol, triazoles tal como por ejemplo 1,2,4-triazol, diisopropilamina, dietilmalonato, dietilamina, fenol o sus derivados o imidazol.

Los correspondientes isocianatos bloqueados pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo con las marcas Desmodur® de Covestro. Se prefieren especialmente poliisocianatos bloqueados a base de isoforondiisocianato y hexametilendiisocianato, tal como pueden obtenerse con la denominación Desmodur® PL 340 y 350 de Covestro.

La preparación de la composición de revestimiento se realiza ventajosamente en varias etapas. En primer lugar se prepara el hidrolizado parcial (componente de partida A), en el que se añade el alcóxido silano (I) con agua en la relación molar 7,5:1 - 1:1,5, preferentemente en la relación 5:1 - 1:1 y de manera especialmente preferente en la relación 1:1 y se agita de manera intensa a temperatura ambiente. Han resultado adecuados espacios de tiempo entre 8 y 16 horas, de manera especialmente preferente 12 horas.

La preparación del complejo de alcóxido metálico (componente de partida B) se realiza a bajas temperaturas entre -10 °C y 0 °C, prefiriéndose especialmente temperaturas a 0 °C en el baño de hielo. Al alcóxido metálico dispuesto se realiza, con exclusión de aire, la adición del agente formador de complejo. A continuación se realiza la agitación, preferentemente entre 8 y 48 horas, prefiriéndose especialmente 24 horas.

La preparación de la solución base mediante reacción de los componentes de partida A y B se realiza en general mediante mezclado del componente de partida A con el componente de partida B a temperaturas entre preferentemente -10 °C y 0 °C, prefiriéndose especialmente el baño de hielo con 0 °C.

La mezcla se realiza mediante adición de la solución de complejo metálico con agitación al hidrolizado previo del alcóxido silano (I) en la relación molar 0,1:1 - 1:1, preferentemente 0,2:1 - 0,5:1, en particular 0,3:1 - 0,4:1.

La duración de la agitación se realiza a temperaturas entre 0 °C y 50 °C, prefiriéndose de 10 a 30 °C, prefiriéndose

ES 2 754 591 T3

especialmente 25 °C. La duración de agitación y con ello la duración del mezclado homogéneo asciende a entre 1 y 60 minutos, preferentemente a entre cinco y 45 minutos, de manera especialmente preferente a 30 minutos.

5 A la mezcla producida de los componentes A y B se añade como componente C un poliol oligomérico o polimérico, por ejemplo un poli(alcohol vinílico) o poliesteralcohol.

La relación molar de alcoxisilano (I) con respecto a poliol asciende en general a 2:1 - 1:2.

10 Para completar la reacción, se añaden gota a gota, por cada 50 ml de solución de reacción, entre 3 y 100 ml, preferentemente de 3 a 50 y de manera especialmente preferente de 4 a 4,5 ml de agua destilada y se agita durante de una a cinco horas adicionales, preferentemente 2 horas adicionales (solución base).

Opcionalmente pueden añadirse a la mezcla descrita poliisocianatos como componente D.

15 En una forma de realización preferente contiene la composición de revestimiento isocianatos bloqueados como componente D. Éste se añade normalmente con agitación a la solución de los componentes A, B y C.

20 A este respecto, la relación de grupos hidroxilo libres en el poliol con respecto a grupos NCO asciende en general a de 5:1 a 1:1, preferentemente a de 2,5:1 a 1:1, en particular a de 1,2:1 a 1:1.

Para completar la reacción se agita posteriormente, normalmente entre 1 y 3 h.

25 En otra forma de realización, la composición de revestimiento no contiene isocianatos bloqueados como componente D.

30 Para la preparación de soluciones de revestimiento se añaden a la solución base disolventes habituales en el comercio para el ajuste de la viscosidad adecuada, tal como se describen por ejemplo en manuales técnicos para lacas. Ejemplos de ello son alcoholes alifáticos, ésteres alifáticos, alcoholes que contienen grupos alcoxi tal como por ejemplo 1-metoxi-2-propanol, cetonas, también sustituidas, tal como por ejemplo acetato de butilo o xileno o también mezclas de éstos.

Las cantidades añadidas por 50 ml de composición de revestimiento se encuentran entre 5 y 200 ml, preferentemente entre 10 y 100 ml y de manera especialmente preferente entre 10 y 20 ml.

35 Además pueden añadirse a la solución base aditivos habituales en el comercio para la adaptación de la reología, en particular coadyuvantes de humectación y coadyuvantes de nivelación, tal como se comercializan por ejemplo por la empresa Byk en las más diversas realizaciones.

40 En una forma de realización, para conseguir distintos efectos de color se añaden a la solución base además de los aditivos mencionados anteriormente o bien como colorantes pigmentos (orgánicos e inorgánicos, iones inorgánicos de color o complejos de color, pigmentos de efecto) o sustancias colorantes solubles. De manera representativa para la pluralidad de los pigmentos que se encuentran en el mercado se mencionan a modo de ejemplo de la gama de BASF SE, pigmentos de efecto Black Olive™>, pigmentos de efecto a base de mica, pigmentos de brillo perlado Dynacolor®, pigmentos Firemist® a base de borosilicato, Glacier™ Frost White, pigmento negro perlado Graphitan®, pigmentos de efecto Lumina® a base de mica, pigmentos de efecto Lumina® Royal a base de mica, pigmentos de brillo perlado MagnaPearl®, pigmentos de brillo perlado Mearlin®, pigmentos de brillo Mearlite®, pigmentos de aluminio metalizados a vacío Metasheen®, pigmentos de efecto Paliocrom®, pigmentos de efecto Paliocrom® Brilliant, pigmentos de efecto de color Santa Fe™ u otros, tal como por ejemplo Timrex KS4, Aerosil 200 y Iriodin 299 o bien de Timrex KS4, Aerosil 200 y Iriodin 532. En el caso sustancias colorantes de complejo metálico se trata por ejemplo de cromo aniónico y complejos de cobalto de sustancias colorantes azoicas. El catión es por ejemplo o bien un ion sodio o un ion amonio sustituido. Las ftalocianinas solubles sustituidas pertenecen igualmente a esta categoría.

55 Ejemplos de pigmentos azoicos orgánicos son: amarillo y naranja monoazoico, naftol, naftol AS, lacas de color azoicas, benzimidazolona, complejos organometálicos.

Ejemplos de pigmentos policíclicos orgánicos son: ftalocianina, quinacridona, perileno y perinona, tioindigo, antraquinona, dioxazina, isoindolinona e isoindolina, diceto-pirrolpirrol (DPP), triarilcarbonio, quinoftalona. Ejemplos de pigmentos inorgánicos son:

60 óxido de hierro, verde de óxido de cromo, azul ultramarino, azul de hierro, verde ftalocromo, distintos óxidos metálicos mixtos, bi-vanadato, óxido de manganeso (MnO). Como sustancias colorantes se tienen en cuenta por ejemplo sustancias colorantes de antraquinona, sustancias colorantes azoicas, sustancias colorantes de dioxazina, sustancias colorantes de índigo, sustancias colorantes de nitro y nitroso, sustancias colorantes de ftalocianina, sustancias colorantes de azufre, sustancia colorante de trifenilmetano. Ejemplos especiales son rojo Congo, naranja de metilo, rodamina B o rojo de metilo. Los pigmentos necesarios para 50 ml de solución de revestimiento dependen de la intensidad deseada del color y son suficientes de 0,1 a 20 g, preferentemente entre 1 y 15 g, de manera

especialmente preferente entre dos y 12 g.

5 Para la dispersión intensiva se dispersan las mezclas de solución base y pigmento por ejemplo en un molino de chorro de bolas con en general de 1000 a 2500 revoluciones/min, preferentemente con 2000 revoluciones/min. El tiempo de dispersión se encuentra en general en de 5 a 120 minutos, preferentemente en de 10 a 80 minutos y de manera especialmente preferente en de 50 a 70 minutos.

10 La aplicación química en húmedo (etapa a)) de la composición de revestimiento puede aplicarse a través de las técnicas de revestimiento químicas en húmedo habituales, conocidas por el experto, por ejemplo pulverización, inmersión, vertido, proyección, aplicación con rodillos, extensión, aplicación por rasqueta o revestimiento por cortina. Pueden usarse por ejemplo también procedimientos de impresión, tal como por ejemplo serigrafía. Se prefiere una aplicación mediante pulverización, por ejemplo en molduras salientes eloxidadas al brillo.

15 La composición de revestimiento aplicada sobre el sustrato se cura normalmente a temperaturas de 130 a aprox. 200 °C, preferentemente de 170 a 190 °C (etapa b)), aplicándose en el caso de una superficie de eloxidación temperaturas de hasta aprox. 160 °C y tiempos de curado de aprox. 1 h. La compactación térmica puede realizarse eventualmente también mediante radiación IR o NIR.

20 El curado puede realizarse mediante un tipo discrecional de alimentación de calor (temperatura ambiente, radiación de infrarrojo, radiación de microondas). En el caso de alimentación de calor convencional asciende el tiempo de curado a entre 20 y 120 minutos, de manera especialmente preferente a entre 50 y 70 minutos. Las temperaturas de curado se encuentran a de 120 a 220 °C, preferentemente a de 140 a 200 °C y de manera especialmente preferente a de 150 a 190 °C.

25 El curado por microondas se realiza con instalaciones habituales en el mercado y el tiempo de curado asciende a entre 5 y 20 minutos, de manera especialmente preferente a entre 5 y 15 minutos.

30 El sustrato dotado de la capa híbrida puede ser un producto semielaborado, tal como placas, chapas, tubos, barras o hilos, una pieza de construcción o bien componente o un producto acabado. Puede usarse por ejemplo para instalaciones, herramientas, electrodomésticos, piezas de construcción eléctricas, máquinas, piezas de vehículos, en particular piezas de construcción de automóviles, instalaciones de producción, fachadas, intercambiadores de calor, planchas o partes de los mismos.

35 Los revestimientos son adecuados en particular para sustratos de aluminio tal como carcasas metálicas de aparatos electrónicos, piezas de construcción de aparatos ópticos, partes de vehículos en la zona interior y exterior, piezas de construcción en la construcción de máquinas e instalaciones, motores, piezas de construcción de aparatos técnicos médicos, piezas de construcción de electrodomésticos, otros aparatos eléctricos y turbinas, electrodomésticos, piezas de construcción de fachadas, componentes de ascensores, partes de dispositivos transportadores, partes de muebles, aparatos de jardín, máquinas agrícolas, herrajes, piezas de construcción de motores e instalaciones de producción en general.

40 La invención se explica adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no deben limitar de ningún modo.

45 Ejemplo 1

Se dispusieron 0,246 mol de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GLYMO) y a esto se añadieron gota a gota 0,246 mol de agua destilada. La mezcla se agitó durante 24 h (solución A).

50 Se dispusieron 0,095 mol de acetoacetato de etilo en un matraz redondo y se enfriaron en un baño de hielo. Se añadieron gota a gota 0,095 mol de sec-butóxido de aluminio por medio de un embudo de goteo de modo que la temperatura de la mezcla siguiera estando por debajo de 40 °C. La mezcla se agitó durante 24 h (solución B).

55 Se combinaron la solución A y la solución B de manera que la solución A se enfrió en un baño de hielo y se añadió gota a gota la solución B. A continuación se dejó agitar posteriormente durante 1 h. A la mezcla producida se añadieron 59,7 g de poliéster ramificado con grupos OH libres (Desmophen® D651 MPA/X) y se agitó hasta que la solución se volvió transparente. Para finalizar se añadieron 0,692 mol de agua y 1,900 mol de etanol a la mezcla y se agitó posteriormente durante 2 h.

60 Ejemplo 2

Se dispusieron 0,246 mol de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GLYMO) y a esto se añadieron gota a gota 0,246 mol de agua destilada. La mezcla se agitó durante 24 h (solución A).

65 Se dispusieron 0,095 mol de acetoacetato de etilo en un matraz redondo y se enfriaron en un baño de hielo. Se añadieron gota a gota 0,095 mol de sec-butolato de aluminio por medio de un embudo de goteo de modo que la temperatura de la mezcla siguiera estando por debajo de 40 °C. La mezcla se agitó durante 24 h (solución B).

5 Se combinaron la solución A y la solución B de manera que la solución A se enfrió en un baño de hielo y se añadió gota a gota la solución B. A continuación se dejó agitar posteriormente durante 1 h. A la mezcla producida se añadieron 59,7 g de un poliéster ramificado, que contiene grupos hidroxilo (Desmophen® D651 MPA/X) y se agitó hasta que la solución se volvió transparente. A continuación se añadió una mezcla de poliisocianatos alifáticos bloqueados a base de isoforondiisocianato (IPDI) y hexametilendiisocianato (9,00 g de Desmodur® PL340 y 20,88 g de Desmodur® PL350) a la mezcla y se agitó posteriormente. Para finalizar se añadieron 0,278 mol de agua y 1,900 mol de etanol a la mezcla y se agitó posteriormente durante 2 h.

10 *Revestimiento por pulverización*

Para el revestimiento por pulverización se mezcló la solución de revestimiento descrita previamente con 8 g de 1-metoxi-2-propanol y se aplicó con una boquilla de 0,5 mm sobre paneles Q de la aleación de aluminio AW EN 5005 o sobre perfiles extruidos eloxidados al brillo de la aleación AW EN 6060.

15 *Curado de la capa con calor*

La capa se curó térmicamente a una temperatura de 160 °C durante una hora.

20 Las propiedades de las capas preparadas de acuerdo con la invención se sometieron a ensayo con los siguientes procedimientos:

Estabilidad frente a álcalis

25 La estabilidad frente a álcalis de la superficie se comprobó a 23 °C mediante un procedimiento con la siguiente sucesión (ensayo con ácido-calor-estabilidad frente a álcalis):

- inmersión durante 10 min en solución de pH 1 (ácido clorhídrico 0,1 N)
- lavado en agua completamente desalinizada y secado
- 30 - almacenamiento con calor durante 1 h a 40 °C (sucesión de prueba posterior sin enfriamiento)
- inmersión durante 10 min en solución de pH 14 (solución de hidróxido de sodio 1,0 N)
- lavado en agua completamente desalinizada y secado

35 Tras la realización no hubo ninguna modificación óptica en comparación con el estado de partida.

Resistencia al rayado:

40 La resistencia al rayado de las superficies de los revestimientos se sometió a ensayo con ayuda de un ensayo de Crockmeter (de acuerdo con la norma EN ISO 105-X12 con 1000 carreras dobles y 9 N de fuerza de apoyo usando una esponja (Scotch-Brite™ SCH106).

Tras la realización no hubo ninguna modificación óptica en comparación con el estado de partida.

45 Estabilidad frente a la corrosión

Para la prueba de la estabilidad frente a la corrosión del revestimiento de superficie se sometió éste a un ensayo de niebla salina según la norma DIN EN ISO 9227. En particular se usó el ensayo CASS según la norma DIN EN ISO 9227 CASS.

50 Tras 48 h de ensayo CASS no hubo ninguna modificación con respecto al estado de partida.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un sustrato de metal ligero, en particular de aluminio, revestido, que contiene las etapas

- 5 a) aplicación química en húmedo de una composición de revestimiento sobre el sustrato de metal ligero y
b) curado térmico de la composición de revestimiento,

en el que la composición de revestimiento contiene un material de sol-gel, obtenido a partir de

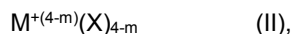
10 A. uno o varios alcoxisilanos parcialmente hidrolizados de fórmula (I),



15 en la que los símbolos e índices tienen los siguientes significados:

- R¹ es alquilo C₁-C₆ o arilo C₁-C₁₀
R² es alquilo C₁-C₄, alqueno C₂-C₄ o alquino C₂-C₄, arilo C₆-C₁₀, aralquilo C₆-C₁₀ o alcarilo C₆-C₁₀,
R³ es un grupo con funcionalidad epoxi y
20 n es 1, 2 o 3;

B. uno o varios alcóxidos metálicos de fórmula (II)



25 en la que los símbolos e índices tienen los siguientes significados:

- M es un metal del 3º o del 4º grupos principales o secundarios con EN < 1,5, preferentemente Al, Zr, Ti o B,
de manera especialmente preferente Al;
30 X es (OR⁴), halógeno, NH₃ o una alquil(C₁-C₄)-amina primaria, secundaria o terciaria;
R⁴ es alquilo C₁-C₆ o arilo C₆-C₁₀ y
m es 0 o 1, preferentemente 1

en combinación con uno o varios agentes formadores de complejo del grupo de los compuestos de 1,3-dicarbonilo;

- 35 C. uno o varios polioles oligoméricos o poliméricos y
D. eventualmente uno o varios poliisocianatos bloqueados.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los símbolos e índices en la fórmula (I) tienen los siguientes significados:

- 40 R¹ es alquilo C₁-C₄;
R³ es 3-glicidiloxipropilo y
n es 3.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el compuesto (I) se selecciona de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la hidrólisis parcial del compuesto de fórmula (I) se produce mediante adición de 0,13 a 1,5 moles de agua, con respecto a 1 mol del compuesto (I).

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los símbolos e índices en la fórmula (II) tienen los siguientes significados:

- 55 M es Al, Zr, Ti o B;
X es OR⁴;
R⁴ es alquilo C₁-C₆ y
m es 0 o 1.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto (II) es tris-sec-butóxido de aluminio.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el agente formador de complejo del componente B se selecciona de acetilacetona y acetoacetato de etilo.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que como componente C se usa un

poliesterpoliol ramificado.

- 5 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el componente D está presente y como componente D se usan uno o varios poliisocianatos bloqueados a base de isoforondiisocianato o hexametilendiisocianato.
- 10 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la aplicación química en húmedo en la etapa a) se realiza mediante pulverización.
- 10 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el curado térmico en la etapa b) se realiza a una temperatura en el intervalo de 130 a 200 °C.
- 15 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el sustrato de metal ligero, en particular sustrato de aluminio, es un estribo o una moldura saliente.
- 15 13. Sustrato de metal ligero, en particular sustrato de aluminio, revestido con un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11.
- 20 14. Sustrato de metal ligero, revestido con una composición de revestimiento, tal como se describe en una de las reivindicaciones 1 a 9.
15. Uso de una composición de revestimiento tal como se describe en una de las reivindicaciones 1 a 9 para el revestimiento de sustratos de metal ligero, en particular sustratos de aluminio.