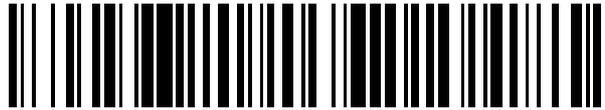


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 812 709**

51 Int. Cl.:

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 7/63 (2008.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/39 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.11.2017 PCT/EP2017/080762**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.06.2018 WO18099942**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2017 E 17805198 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020 EP 3548567**

54 Título: **Composición de revestimiento acuosa libre de cromo con efecto anticorrosivo para sustratos metálicos**

30 Prioridad:

30.11.2016 EP 16201311

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

18.03.2021

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**THEIL, HUBERT;
BROSSELT, ANDRE;
NARJES, HENDRIK;
GELBRICH, THORSTEN;
MUEHLMAYER, JUSTINA y
HOENE, ANDREA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 812 709 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento acuosa libre de cromo con efecto anticorrosivo para sustratos metálicos

5 La presente invención se refiere a una composición de revestimiento libre de cromo que comprende al menos un aglutinante (A) y al menos un complejo de tris(*N,N*-ditiocarbamato) de hierro (III) (B), en la que el aglutinante (A) comprende al menos una resina sintética (A1) y al menos un reticulador (A2). La presente invención también se refiere al uso de esta composición de revestimiento para la protección contra la corrosión de sustratos metálicos, a un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de un sustrato metálico con esta capa de imprimación, a un sustrato al menos parcialmente revestido con la misma y a un artículo o un componente hecho de este sustrato.

10 **Técnica anterior**

15 En muchos sectores tales como, p. ej., el sector de la fabricación aeronáutica y el transporte marítimo así como en el caso de la producción a gran escala de equipos tales como turbinas eólicas, los componentes metálicos usados en cada caso generalmente se tienen que proteger contra la corrosión. Los requisitos para que se obtenga la protección contra la corrosión son muy rigurosos, en particular debido a que por parte del fabricante a menudo se proporciona una garantía de muchos años contra la oxidación. Por otra parte, en particular en el campo de la aviación, a menudo se establecen requisitos muy estrictos para la protección contra la corrosión. Habitualmente, la protección frente a la corrosión se consigue a través del revestimiento de los componentes o los sustratos usados para su producción con al menos un revestimiento adecuado para los mismos.

20 Para obtener suficiente protección contra la corrosión de sustratos metálicos tales como aluminio o aleaciones de aluminio o también aceros opcionalmente galvanizados, se usan pigmentos anticorrosivos basados en compuestos que contienen cromo tales como cromato, que ciertamente ofrecen protección contra la corrosión pero debido a su toxicidad son perjudiciales por motivos sanitarios y ecológicos.

25 Harvey y cols. en *Corrosion Science* 53 (2011) 2184-2190 divulgan inhibidores de la corrosión libres de cromo especialmente para aleaciones de aluminio en el sector de la fabricación aeronáutica que se basan en compuestos inorgánicos (p. ej. volframatos, molibdatos, vanadatos, fosfatos, boratos, silicatos, nitratos, etc.), compuestos orgánicos (benzotriazoles, mercaptobenzotriazoles) o combinaciones de compuestos orgánicos e inorgánicos. El efecto inhibidor de la corrosión de la sustancia que se va a investigar en ese caso se determina al sumergir un sustrato de aluminio en una solución que contiene la sustancia que se va a investigar y determinar la pérdida de peso del sustrato después de retirar los productos corrosivos. Según este método, el dietilditiocarbamato sódico, que es muy hidrosoluble, en general muestra una buena inhibición de la corrosión.

30 El documento DE 199 38 335 A1 divulga un método de tratamiento anticorrosivo libre de cromo para prevenir la formación de óxido blanco. El método proporciona el tratamiento de un metal con una solución acuosa que contiene compuestos que contienen iones fósforo, después de lo cual se aplica un revestimiento acuoso anticorrosivo que contiene una resina acuosa y uno o más compuestos azufrados, p. ej. dimetilditiocarbamato sódico o bis(dimetilditiocarbamato) de cinc(II).

35 El documento US 2008/216705 A1 divulga agentes resistentes a la corrosión y métodos para elaborarlos y usarlos para proteger superficies de metales que están sometidas a corrosión, y más particularmente a agentes sensibles a la corrosión que permiten el uso de cantidades reducidas de cromato o están libres de cromato. El agente resistente a la corrosión comprende una sal metálica neutralizada de un anión orgánico inhibidor de la corrosión, en donde una mezcla acuosa al 2,5% en peso de la sal deshidratada tiene un pH que está por encima de 6 y por debajo de 8.

40 Existe una necesidad de composiciones de revestimiento imprimadoras libres de cromo que sean adecuadas para el revestimiento de sustratos metálicos, en particular sustratos metálicos procedentes del sector de la fabricación aeronáutica, tales como aluminio y aleaciones de aluminio. Estas composiciones de revestimiento deben ser capaces de reemplazar a composiciones de revestimiento basadas en cromo convencionales y permitir un procedimiento de revestimiento más económico y más ecológico en comparación con las composiciones de revestimiento basadas en cromo usadas tradicionalmente. Al mismo tiempo, la composición de revestimiento debe alcanzar el efecto anticorrosivo requerido al menos hasta el mismo punto que el estándar basado en cromo convencional en la industria.

Objetivos de la invención

45 Así, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de revestimiento para el revestimiento al menos parcial de un sustrato metálico con una capa de imprimación que muestre ventajas en comparación con las composiciones de revestimiento conocidas de la técnica anterior. En particular, un objetivo de la presente invención es proporcionar composiciones de revestimiento tales que hagan posible un perfil más ecológico de la composición de revestimiento y el procedimiento de revestimiento en comparación con composiciones de revestimiento tradicionalmente usadas. A modo de ejemplo, deben hacer posible trabajar sin la adición común de cromo o

compuestos que contienen cromo, pero que se pueda alcanzar un efecto anticorrosivo al menos igual y preferiblemente mejorado.

5 Las necesidades descritas anteriormente se cumplen mediante el suministro de una composición de revestimiento libre de cromo según la presente invención, descrita con detalle posteriormente en la presente.

Breve descripción de la invención

Según un primer aspecto, la invención proporciona una composición de revestimiento acuosa libre de cromo que comprende:

(A) al menos un aglutinante que comprende

10 (A1) al menos una resina sintética y

(A2) al menos un reticulador,

caracterizada por que también comprende

(B) al menos un complejo de tris(*N,N*-ditiocarbamato) de hierro(III) (B) de la siguiente fórmula general (I):

15 $[R^1-N(-R^2)-C(=S)-S]_3Fe^{+3}$ (I)

en la que

(i) R^1 y R^2 independientemente = un radical hidrocarbonado alifático lineal, ramificado o cíclico univalente con de 1 a 10 átomos de carbono, o

20 (ii) R^1 = un radical hidrocarbonado alifático lineal o ramificado divalente con de 1 a 10 átomos de carbono, R^2 representa un enlace covalente y R^1 está conectado por medio de este enlace covalente al átomo de nitrógeno de la fórmula (I),

en donde el contenido de agua en la composición de revestimiento es al menos 50,0% en peso basado en el contenido total de diluyentes líquidos presente en la composición de revestimiento.

25 La nueva composición de revestimiento libre de cromo también se denominará en la presente en lo sucesivo composición de revestimiento según la invención. Realizaciones preferidas de la composición de revestimiento según la invención proceden de la siguiente descripción así como de las subreivindicaciones.

30 Según otro aspecto, la presente invención también proporciona un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de un sustrato metálico con una capa de imprimación usando la composición de revestimiento acuosa libre de cromo según la invención, procedimiento que puede omitir que se lleve a cabo un revestimiento con cromato del sustrato usado bajo consideraciones que son toxicológicamente cuestionables en particular en el sector de la fabricación aeronáutica. Como resultado, el procedimiento de revestimiento correspondiente se puede hacer en conjunto más ecológico y más económico que los procedimientos tradicionales.

35 Según un aspecto adicional, la presente invención proporciona el uso de la composición de revestimiento según la invención para obtener una protección contra la corrosión al menos igual y preferiblemente mejor de sustratos metálicos, en particular en el sector de la fabricación aeronáutica.

40 La composición de revestimiento según la invención hace posible proporcionar sustratos revestidos al menos parcialmente con una capa de imprimación que en comparación con los sustratos revestidos con composiciones de revestimiento basadas en cromo usadas tradicionalmente al menos no muestran desventajas y preferiblemente muestran ventajas con respecto a su protección contra la corrosión.

Descripción detallada de la invención

45 La composición de revestimiento según la invención está libre de cromo. En el sentido de la presente invención, una composición de revestimiento se indica como libre de cromo o esencialmente libre de cromo cuando hay menos de 0,1% en peso, preferiblemente menos de 0,05% en peso, de forma más particularmente preferible menos de 0,01% en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento, de compuestos que contienen cromo presentes

en la composición de revestimiento. Lo más preferiblemente, no están presentes en absoluto compuestos que contienen cromo en la composición de revestimiento.

5 La composición de revestimiento según la invención está preferiblemente en la forma de una dispersión o solución, más preferiblemente en la forma de una dispersión.

10 La composición de revestimiento según la invención es una composición de revestimiento acuosa. Por el término "acuosa" en relación con la composición de revestimiento según la invención se entiende una composición de revestimiento que contiene – como diluyente y/o dispersante líquido – agua como componente principal (con respecto al diluyente usado). El contenido de agua en la composición de revestimiento según la invención es al menos 50,0% en peso, en particular preferiblemente al menos 60,0% en peso, más preferiblemente al menos 70% en peso y aún más preferiblemente al menos 80% en peso, lo más preferiblemente al menos 90% en peso, en cada caso basado en el contenido total de los diluyentes líquidos presentes en la composición de revestimiento. Como diluyentes adicionales, se pueden considerar, p. ej., disolventes orgánicos.

15 Preferiblemente, la composición de revestimiento según la invención tiene un contenido de materias no volátiles en el intervalo de 30 a 70% en peso, de forma especialmente preferible en el intervalo de 35 a 65% en peso, de forma más particularmente preferible en el intervalo de 40 a 60% en peso, lo más preferiblemente de 45 a 55% en peso, en cada caso basado en el peso total de la composición de revestimiento.

20 Métodos para determinar el contenido de materias no volátiles (también llamado el contenido de sólidos) son conocidos por los expertos. La determinación procede en ese caso según el método descrito en los ejemplos.

25 Preferiblemente, la composición de revestimiento según la invención es una composición de revestimiento de imprimación, es decir una composición de revestimiento que es adecuada para la preparación de una mano de imprimación. El término "imprimación" es conocido por los expertos y se define, p. ej., en Römpp Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag 1998.

30 Preferiblemente, la composición de revestimiento según la invención tiene una concentración en volumen de pigmento (PVC) en un intervalo de 20,0 a 70,0%. El término concentración en volumen de pigmento (PVC) es conocido por los expertos. El término se define en DIN EN ISO 4618 (fecha: marzo de 2007). La concentración en volumen de pigmento (PVC) en ese caso significa la relación del volumen de pigmentos y cargas contenidos en la composición de revestimiento al volumen total de ingredientes no volátiles en la composición de revestimiento, es decir, en particular la relación del volumen de pigmentos y cargas presentes en la composición de revestimiento al volumen total de ingredientes no volátiles de los pigmentos y las cargas y los aglutinantes (sólidos) presentes en la composición de revestimiento, multiplicada por el factor 100.

35 Se prefiere especialmente que la composición de revestimiento según la invención tenga una concentración en volumen de pigmento (PVC) en un intervalo de 25,0 a 60,0%, aún más preferiblemente en un intervalo de 30,0 a 50,0%.

Aglutinante (A)

La composición de revestimiento según la invención comprende al menos un aglutinante (A) que comprende al menos una resina sintética (A1) y al menos un reticulador (A2).

45 Por el término "aglutinante" se entiende en el sentido de la presente invención según DIN EN ISO 4618 (edición alemana, fecha: marzo de 2007) el contenido de materias no volátiles de una composición de revestimiento, tal como la composición de revestimiento según la invención. Así, los pigmentos y las cargas opcionalmente presentes aquí no se incluyen bajo el término aglutinante. Según DIN EN ISO 3251 (fecha: junio de 2008), el contenido de materias no volátiles se puede determinar según el método descrito en los ejemplos. En particular, el término "aglutinante" abarca las resinas sintéticas (A1) presentes en la composición de revestimiento que son responsables de la formación de película. El término "aglutinante" abarca además cualquier reticulador presente en la composición de revestimiento, tal como, p. ej., el componente (A2).

50 Los términos "resina sintética" y "reticulador" se usan dentro del marco de la presente invención para una claridad mejorada o más bien para una mejor capacidad de diferenciación. Ambos términos son conocidos por los expertos y a este respecto tienen un carácter clarificador. Básicamente en el caso del termocurado por reticulación externa de una composición de revestimiento, un revestimiento tiene lugar entre los grupos funcionales de un polímero o una resina sintética y los grupos funcionales del reticulador que son complementarios o reactivos con los mismos.

60 Así, lo anterior significa que la composición de revestimiento según la invención es térmicamente curable, es decir, a través de la reacción química de grupos funcionales reactivos tales como los descritos anteriormente puede tener lugar una reticulación (formación de una película de revestimiento), procedimiento en el que es posible la activación

energética de esta reacción química a través de la energía térmica y opcionalmente bajo la acción catalítica de catalizadores.

5 Por supuesto, no se excluyen mecanismos de curado adicionales, p. ej. un curado físico proporcional (es decir, el curado de una capa de una composición de revestimiento a través de formación de película a través de la pérdida de disolvente de la composición de revestimiento, en donde la reticulación tiene lugar dentro de la mano por medio de formación en bucle de moléculas de polímero). El curado físico, en particular, siempre tendrá lugar proporcionalmente.

10 Preferiblemente, para la preparación de la composición de revestimiento según la invención se hace uso de una solución o dispersión, de forma especialmente preferible al menos una solución, que comprende la al menos una resina sintética (A1). Alternativamente, la resina sintética (A1) se usa directamente o, para incrementar la fluidez, en forma diluida. Preferiblemente, para la preparación de la composición de revestimiento según la invención, se usa al menos una solución o dispersión, de forma especialmente preferible una solución, del al menos un reticulador (A2), que poco antes de la preparación de la composición de revestimiento se combina directamente con la resina sintética (A1), su dilución o una solución o dispersión que contiene la resina sintética (A1) (composición de revestimiento de 2 componentes).

20 Todos los aglutinantes tradicionales conocidos por los expertos son en ese caso adecuados como aglutinante (A) de la composición de revestimiento según la invención.

25 Preferiblemente, el aglutinante (A) comprende al menos una resina sintética (A1), que tiene grupos funcionales reactivos que hacen posible una reacción de reticulación. En ese caso, la resina sintética (A1) es preferiblemente una resina sintética que se reticula externamente térmicamente. A fin de hacer posible una reacción de reticulación, el aglutinante (A), además de la al menos una resina sintética (A1), comprende al menos un reticulador (A2).

Así, la resina sintética (A1) presente en el aglutinante (A) y el al menos un reticulador (A2) adicionalmente presente preferiblemente se reticulan externamente térmicamente, preferiblemente con calentamiento hasta temperaturas de o por encima de 18-23°C, procedimiento en el que también existirá un curado físico proporcional.

30 Cada grupo funcional reactivo reticulable común conocido por los expertos es adecuado como grupo funcional reactivo reticulable de la resina sintética (A1). Preferiblemente, la resina sintética (A1) tiene al menos un tipo de grupos funcionales reactivos, seleccionados del grupo que consiste en grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carboxilo, grupos que tienen al menos un doble enlace C=C, tales como, p. ej., grupos vinilo o grupos (met)acrilato, y grupos epóxido, así como sus mezclas. Se prefieren grupos hidroxilo, grupos carboxilo y/o grupos epóxido, en particular grupos epóxido.

35 El término "(met)acrilato" y "(met)acrilato", respectivamente, en el sentido de la presente invención, comprende en cada caso los significados "metacrilato" y/o "acrilato" y "metacrilato" y/o "acrilato", respectivamente.

40 Preferiblemente, la resina sintética (A1) del aglutinante (A) tiene un contenido de grupos funcionales reactivos reticulables tales como, p. ej., grupos epóxido, en el intervalo de 1,0% en peso a 30% en peso, de forma especialmente preferible de 2,5 a 25% en peso, de forma más particularmente preferible de 5,0 a 20,0% en peso, en particular de 10,0 a 15,0% en peso, en cada caso basado en el peso total del contenido de sólidos de la resina sintética (A1).

45 Preferiblemente, la al menos una resina sintética (A1) del al menos un aglutinante (A) es térmicamente curable en presencia del al menos un reticulador (A2). Preferiblemente, este curado ya tiene lugar a temperatura ambiente, es decir a una temperatura en el intervalo de 18°C a 23°C. Alternativamente, este curado puede tener lugar a temperaturas en el intervalo de 25°C a 80°C o solamente a temperaturas superiores, p. ej. a temperaturas $\geq 80^\circ\text{C}$, $\geq 110^\circ\text{C}$, $\geq 140^\circ\text{C}$ o $\geq 170^\circ\text{C}$.

50 Preferiblemente, el aglutinante (A) comprende al menos una resina sintética (A1) seleccionada del grupo que consiste en poliuretanos, poliésteres, poliamidas, poliureas, poliestirenos, policarbonatos, poli(met)acrilatos, resinas basadas en ésteres vinílicos, resinas epoxídicas, resinas de fenol-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, resinas fenólicas y resinas silicónicas así como sus mezclas. Preferiblemente, de 70 a 100% en peso de las resinas sintéticas (A1) se seleccionan de al menos uno de los susodichos polímeros. En ese caso, preferiblemente, por dichos polímeros se entiende en cada caso tanto homopolímeros como copolímeros correspondientes.

60 Preferiblemente, el aglutinante (A) comprende al menos una resina sintética (A1) seleccionada del grupo que consiste en resinas epoxídicas, seleccionándose de forma particularmente preferible al menos una resina sintética (A1) del aglutinante (A) para de 70 a 100% en peso de al menos una de estas resinas epoxídicas. Estas resinas epoxídicas son conocidas por los expertos. Preferiblemente, estas resinas epoxídicas tienen en cada caso al menos dos grupos epóxido preferiblemente terminales. Resinas epoxídicas particularmente preferidas en ese caso son éteres poliglicidílicos de polifenoles preparados a partir de polifenoles y epihalhidridinas. Como polifenoles se pueden usar en particular bisfenol A y/o bisfenol F. Poliepóxidos adecuados adicionales son éteres poliglicidílicos de alcoholes polivalentes, tales como, p. ej., etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-propilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerina y 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano. Adecuadas para el uso como resinas

epoxídicas poliméricas (A1) son, a modo de ejemplo, los productos disponibles comercialmente Epoxy Novolac® o D.E.N.®, tal como, p. ej., D.E.N.® 438-X80, o Polypox®, tal como Polypox® R19, de Dow Chemicals y/o los productos disponibles comercialmente Araldite® de Huntsman, tales como, p. ej., Araldite® EPN 1180, Araldite® EPN 1180 X-80 o Araldite® DY 3601.

Preferiblemente, la resina sintética (A1) tiene un peso equivalente de epóxido (también conocido por los expertos como EEW) en un intervalo de 100 a 300, de forma especialmente preferible en un intervalo de 150 a 280. El peso equivalente de epóxido es la masa de resina sintética (A1) que contiene precisamente 1 mol de grupos epóxido. Preferiblemente, el peso equivalente de epóxido se determina según DIN EN ISO 3001 (fecha: noviembre de 1999).

Como reticulador (A2) son adecuados todos los reticuladores habituales conocidos por los expertos, tales como, p. ej., poliaminas, aminoplásticos, fenoplásticos, bases de Mannich polifuncionales, resinas de melamina, resinas de benzoguanamina, beta-hidroxiálquilamidas, tris(alcoxicarbonilamino)triazinas, poliisocianatos libres y/o poliisocianatos bloqueados, así como compuestos con, de media, al menos dos grupos capaces de transesterificación, p. ej. productos de reacción de diésteres de ácido malónico y poliisocianatos o de ésteres y ésteres parciales de alcoholes polivalentes de ácido malónico con monoisocianatos. Un reticulador (A2) especialmente preferible es una poliamina, es decir una amina con al menos dos grupos amino, que se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en grupos amino primarios y secundarios. Preferiblemente, de 70 a 100% en peso del reticulador (A2) se selecciona de al menos una poliamina. En ese caso, el reticulador (A2) puede comprender dos o varias poliaminas diferentes.

Preferiblemente, el aglutinante (A) comprende al menos una resina sintética (A1), en particular al menos una resina epoxídica, que se cura o más bien se reticula con la participación de grupos amino. Según esto, preferiblemente, el al menos un reticulador (A2) tiene grupos amino. Así, de forma especialmente preferible, como reticulador (A2) se usa al menos una poliamina. Las poliaminas con grupos amino son conocidas por los expertos. Adecuados como reticulador (A2) son, a modo de ejemplo, los productos disponibles comercialmente Aradur®, tal como, p. ej., Aradur® 3986 BD, Waterpoxy®, tal como, p. ej., Waterpoxy® 751, o Cardolite®, tal como, p. ej., Cardolite® NH 2000.

El al menos un reticulador (A2) tiene preferiblemente un índice de amina en un intervalo de 50 a 300, de forma especialmente preferible en un intervalo de 100 a 250, y de forma más particularmente preferible en un intervalo de 150 a 220. El índice de amina se determina preferiblemente según DIN EN ISO 9702 (fecha: octubre 1998).

Para acelerar la reticulación, se pueden añadir catalizadores adecuados a la composición de revestimiento. Estos catalizadores también son conocidos por los expertos. A modo de ejemplo, se puede hacer uso del producto disponible comercialmente Ancamine® K54.

Preferiblemente, la relación en peso relativa de la al menos una resina sintética (A1) y el al menos un reticulador (A2) en la composición de revestimiento según la invención entre sí está en un intervalo de 4:1 a 1:1, de forma especialmente preferible en un intervalo de 3:1 a 1:1, de forma más particularmente preferible en un intervalo de 2,5:1 a 1:1, en particular en un intervalo de 2,2:1 a 1:1, lo más preferiblemente en un intervalo de 1,8:1 a 1:1, en cada caso basado en el contenido de sólidos de la al menos una resina sintética (A1) y el al menos un reticulador (A2). Alternativamente, la relación en peso relativa de la al menos una resina sintética (A1) y el al menos un reticulador (A2) en la composición de revestimiento según la invención entre sí está preferiblemente en un intervalo de 4:1 a 1:0,6, de forma especialmente preferible en un intervalo de 3:1 a 1:0,6, de forma más particularmente preferible en un intervalo de 2,5:1 a 1:0,6, en particular en un intervalo de 2,2:1 a 1:0,6, lo más preferiblemente en un intervalo de 1,8:1 a 1:0,6, en cada caso basado en el contenido de sólidos de la al menos una resina sintética (A1) y el al menos un reticulador (A2) dentro de la composición de revestimiento según la invención.

Preferiblemente, la composición de revestimiento según la invención comprende el aglutinante (A), determinado por medio de los sólidos, en una cantidad de 10 a 55% en peso, de forma especialmente preferible en una cantidad de 15 a 50% en peso, de forma más particularmente preferible en una cantidad de 15 a 40% en peso, de forma particularmente preferible en una cantidad de 18 a 30% en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento.

Preferiblemente, el aglutinante (A) comprende al menos una resina epoxídica (A1), preferiblemente con un valor equivalente de epóxido (EEW) en un intervalo de 100 a 300, y al menos un reticulador (A2) que tiene grupos amino.

Preferiblemente, la al menos una resina epoxídica (A1) tiene además grupos funcionales silano. Alternativamente o adicionalmente, la composición de revestimiento según la invención puede comprender además al menos un aditivo con grupos silano.

El complejo de tris(*N,N*-ditiocarbamato) de hierro(III) (B)

La composición de revestimiento según la invención comprende al menos un complejo de tris(*N,N*-ditiocarbamato) de hierro(III) (B).

Los ditiocarbamatos (también denominados ditiouretanos) son conocidos por los expertos. Son sales y ésteres estables de ácidos de ditiocarbamida inestables con la estructura general R-N(-R'')-C(=S)-S-R', en la que R, R' y R'' en general representan radicales alquilo intercambiables. En general, los ditiocarbamatos tienen poca solubilidad tanto en agua como en disolventes orgánicos y se forman en la reacción de sulfuro de carbono con amoníaco y aminas primarias y secundarias. Típicamente, se usan como aceleradores de la vulcanización y como fungicidas para protección de plantas y materiales. Al entrar en contacto con vestigios de metales pesados, p. ej. Cu, Fe, los ditiocarbamatos forman complejos incoloros, que potencialmente no se pueden tolerar en el uso de ditiocarbamatos para protección de materiales. Ejemplos conocidos para ditiocarbamatos para el uso como fungicida son, p. ej., ferbam (tris(*N,N*-dimetilditiocarbamato de hierro(III))) y ziram (bis(dimetilditiocarbamato de cinc(II))). El último también se puede usar como fungicida de revestimiento.

En complejos de ditiocarbamato inorgánicos, está presente un átomo inorgánico, sobre el que se coordinan los ditiocarbamatos. El número de ditiocarbamatos coordinantes en ese caso se determina a través del número de oxidación del átomo inorgánico.

En el marco de la presente invención, al menos un complejo de tris(*N,N*-ditiocarbamato) de hierro(III) está presente en la composición de revestimiento. Por lo tanto, en este caso, se está tratando con compuestos en los que tres ditiocarbamatos se coordinan sobre un ion hierro con el número de oxidación tres (Fe(III)), a fin de desarrollar un complejo.

En general, los ditiocarbamatos son poco solubles o incluso insolubles en agua así como en disolventes orgánicos. Sin embargo, también se conocen complejos de ditiocarbamato metálico fácilmente hidrosolubles o moderadamente hidrosolubles tales como, p. ej., dietilditiocarbamato sódico o pirrolidinoditiocarbamato amónico.

En ese caso, la solubilidad es la propiedad de una sustancia para disolverse homogéneamente en un líquido. La solubilidad se describe a través de los límites de solubilidad en la forma de la concentración de saturación. Si a 20°C la cantidad de sustancia máximamente disuelta es menor de 0,1 mol/l de la sustancia disuelta, entonces esta se denomina poco soluble, entre 0,1 y 1 mol/l moderadamente soluble y con una solubilidad de más de 1 mol/l fácilmente soluble. En este caso, se refiere a solubilidad en agua. La solubilidad se puede medir al preparar una solución salina a 20°C en 100 ml de agua desmineralizada y añadir la sal hasta que se obtenga una solución saturada, filtrar la solución y determinar la concentración de sal en el filtrado, p. ej. mediante un espectrómetro de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP).

En cualquier caso, en la presente invención, se hace uso de complejos de tris(*N,N*-ditiocarbamato) de hierro(III). Estos complejos, como se sabe, se deben clasificar como poco solubles.

Los complejos de tris(*N,N*-ditiocarbamato) de hierro(III) (B) se pueden describir por medio de la siguiente fórmula general (I):



en la que

(i) R¹ y R², independientemente = un radical hidrocarbonado alifático lineal, ramificado o cíclico univalente con de 1 a 10 átomos de carbono,

o

(ii) R¹ = un radical hidrocarbonado alifático lineal o ramificado divalente con de 1 a 10 átomos de carbono, R² representa un enlace covalente y R¹ está reticulado a través de este enlace covalente con el átomo de nitrógeno de la fórmula (I).

Los radicales R¹ y R² son radicales iguales o diferentes, preferiblemente radicales iguales. Representan radicales hidrocarbonados alifáticos lineales, ramificados o cíclicos con de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 8, de forma particularmente preferible de 1 a 6, y lo más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Alternativamente, R¹ representa un radical hidrocarbonado alifático lineal o ramificado divalente con de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 8, de forma particularmente preferible de 1 a 6, y lo más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono y R² un enlace covalente, en donde R¹ está reticulado a través del enlace covalente con el átomo de nitrógeno de la fórmula (I).

Un compuesto alifático es un compuesto orgánico (es decir que contiene carbono e hidrógeno) saturado o insaturado, que no es aromático o más bien no aralifático (aromático – alifático mixto). En el marco de la presente invención, un compuesto alifático consiste exclusivamente en átomos de carbono e hidrógeno interconectados, que pueden estar reticulados entre sí tanto cíclicamente como acíclicamente.

5 En un compuesto alifático acíclico, los átomos de carbono están reticulados entre sí linealmente (p. ej. *n*-propilo) o ramificados (p. ej. *iso*-propilo). Así, un compuesto lineal no tiene ramificaciones con respecto a la cadena de carbonos, es decir los átomos de carbono están dispuestos exclusivamente en secuencia lineal en una cadena. Así, ramificado o más bien no lineal significa en el marco de la presente invención que el compuesto considerado en cada caso tiene una ramificación en la cadena de carbonos, es decir, así, aparte de en el caso de los compuestos lineales, al menos un átomo de carbono del compuesto en cuestión es un átomo de carbono terciario o cuaternario. Los denominados compuestos alifáticos cíclicos o más bien compuestos cicloalifáticos son los compuestos en los que al menos una parte de los átomos de carbono presentes en la molécula están reticulados de modo que se formen uno o varios anillos. Por supuesto, además del uno o varios anillos, pueden estar presentes grupos alifáticos lineales o ramificados acíclicos adicionales o más bien porciones moleculares en un compuesto cicloalifático.

Por consiguiente, un radical hidrocarbonado alifático es un radical que cumple los requisitos indicados anteriormente para los compuestos alifáticos, pero es solo una parte de una molécula.

20 Un radical univalente es un radical que está ligado al radical de la molécula por medio de un enlace covalente. Según esto, un radical divalente es un radical que está conectado al radical de la molécula por medio de dos enlaces covalentes.

25 La información en la definición (ii) de los radicales R¹ y R², en particular que el radical R² representa un enlace covalente, es así clara para los expertos. El radical R² en este caso reemplaza al enlace covalente entre R² y el átomo de nitrógeno del ditiocarbamato representado en la fórmula (I), de modo que finalmente se forma una estructura anular. A modo de ejemplo, el radical R¹ puede representar un radical alifático divalente formado a partir de 4 átomos de carbono, que bajo la inclusión del átomo de nitrógeno de la fórmula (I) forma una pirrolidina, que también puede estar sustituida adicionalmente.

30 En una primera realización preferida según la variante (i), los radicales R¹ y R² son radicales hidrocarbonados alifáticos lineales, ramificados o cíclicos univalentes iguales o diferentes con de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 6, y más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono.

35 Lo más preferiblemente, los radicales R¹ y R² según la variante (i) son un radical metileno o etileno.

40 En una realización preferida adicional según la variante (ii), R¹ es un radical hidrocarbonado alifático lineal o ramificado divalente con de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 6, y lo más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono y R² es un enlace covalente, en donde R¹ está conectado al átomo de nitrógeno del ditiocarbamato de fórmula (I) por medio del enlace covalente R².

45 De forma especialmente preferible, R¹ según la variante (ii) es un radical butileno divalente y R² representa un enlace covalente, como resultado de lo cual R¹ está conectado en ambos extremos de su cadena de carbonos de 4 miembros con el átomo de nitrógeno del ditiocarbamato de fórmula (I) y así forma una pirrolidina.

De forma especialmente preferible, los complejos de tris(*N,N*-ditiocarbamato) de hierro(III) (B) son tris(*N,N*-dimetilditiocarbamato) de hierro(III), tris(*N,N*-dietilditiocarbamato) de hierro(III) y tris(pirrolidinoditiocarbamato) de hierro(III).

50 El contenido de (B) en la composición de revestimiento según la invención puede variar dependiendo del uso pretendido. Preferiblemente, el contenido del al menos un complejo de tris(*N,N*-ditiocarbamato) de hierro(III) (B) está en el intervalo de 0,01 a 25,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 20,0% en peso, de forma especialmente preferible en el intervalo de 0,1 a 20,0% en peso, de forma más particularmente preferible en el intervalo de 1,0 a 18,0% en peso, y lo más preferiblemente en el intervalo de 3,0 a 16,0% en peso, en cada caso basado en el contenido de materias no volátiles de la composición de revestimiento según la invención.

Componentes opcionales adicionales (C)

La composición de revestimiento según la invención puede comprender al menos un componente adicional (C).

60 Preferiblemente, este al menos un componente adicional (C) se selecciona del grupo que consiste en diversos pigmentos, cargas, antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes humectantes y dispersantes, promotores de la adherencia, agentes antisedimentantes, emulsionantes, agentes de control del flujo, adyuvantes de la solubilidad, agentes antiespumantes, agentes humectantes, estabilizantes, estabilizantes frente a UV y/o la luz, agentes protectores, desaireadores, inhibidores, catalizadores, ceras, agentes de flexibilización, pirrorretardantes, agentes

hidrorrepelentes, agentes hidrofílicos, agentes tixotrópicos, amortiguadores de impactos, adyuvantes del procesamiento, plastificantes, y mezclas de los susodichos componentes. El contenido de (C) en la composición de revestimiento según la invención puede variar ampliamente dependiendo del uso pretendido. Preferiblemente, el contenido del al menos un componente (C) está en el intervalo de 0,01 a 60,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 60,0% en peso, de forma especialmente preferible en el intervalo de 0,1 a 60,0% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 50,0% en peso y lo más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 40,0% en peso, en cada caso basado en el peso total de la composición de revestimiento según la invención.

El término "pigmento" es conocido por los expertos, p. ej. de DIN 55945 (fecha: octubre de 2001). Por un "pigmento" se entiende en el sentido de la presente invención preferiblemente compuestos pulverulentos o escamosos que son esencialmente, preferiblemente totalmente, insolubles en el medio que los rodea, tal como, p. ej., en la composición de revestimiento según la invención. Los pigmentos se distinguen de las "cargas" preferiblemente a través de su índice de refracción, que para los pigmentos es $\geq 1,7$.

Pigmentos adecuados se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en pigmentos de color inorgánicos y orgánicos, pigmentos de efecto y sus mezclas. Ejemplos de pigmentos de color inorgánicos adecuados son pigmentos blancos tales como blanco de cinc, sulfuro de cinc o litozonos libres de plomo; pigmentos negros tales como hollín, negro de hierro-manganeso o negro de espinela; colores brillantes tales como óxido de cromo, verde de óxido de cromo hidratado, verde de cobalto o verde de ultramar, azul de cobalto, azul de ultramar o azul de manganeso, violeta de ultramar o violeta de cobalto y manganeso, óxido de hierro rojo, sulfoselenuro de cadmio, rojo de molibdato o rojo de ultramar; óxido de hierro pardo, fases parda, de espinela y corindón mixtas o naranja de cromo; u óxido de hierro amarillo, amarillo de níquel y titanio, amarillo de cromo y titanio, sulfuro de cadmio, sulfuro de cadmio y cinc, amarillo de cromo o vanadato de bismuto. Ejemplos de pigmentos de color inorgánicos adicionales son sílice, alúmina, hidrato de alúmina, en particular boehmita, dióxido de titanio, óxido de circonio, óxido de cerio y sus mezclas. Ejemplos de pigmentos de color orgánicos adecuados son pigmentos monoazoicos, pigmentos bisazoicos, pigmentos de antraquinona, pigmentos de bencimidazol, pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de dicetopirrolpirrol, pigmentos de dioxazina, pigmentos de indantrona, pigmentos de isoindolina, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de azometina, pigmentos tioindigoides, pigmentos de complejos metálicos, pigmentos de perinona, pigmentos de perileno, pigmentos de ftalocianina o negro de anilina.

El término "carga" es conocido por los expertos, p. ej. de DIN 55945 (fecha: octubre de 2001). Por una "carga" en el sentido de la presente invención se entiende preferiblemente una sustancia que es esencialmente, preferiblemente completamente, insoluble en la composición de revestimiento según la invención, que se usa en particular para incrementar el volumen. Preferiblemente, las "cargas" en el sentido de la presente invención se distinguen de los "pigmentos" a través de su índice de refracción, que para las cargas es $< 1,7$. Se puede usar cualquier carga común conocida por los expertos. Ejemplos de cargas adecuadas son caolín, dolomita, calcita, creta, sulfato cálcico, sulfato bórico, grafito, silicatos tales como silicatos magnésicos, en particular silicatos estratificados apropiados tales como hectorita, bentonita, montmorillonita, talco y/o mica, ácidos silícicos, en particular ácidos silícicos pirogénicos, hidróxidos tales como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio o cargas orgánicas tales como fibras textiles, fibras celulósicas, fibras polietilénicas o polvo polimérico; además, se hace referencia a Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, página 250 y siguientes, «Füllstoffe».

Un asunto adicional de la presente invención es un procedimiento para la preparación de la composición de revestimiento según la invención. El procedimiento según la invención comprende al menos la etapa de mezclar los componentes (A), (B) y opcionalmente (C).

Esta etapa del procedimiento según la invención se lleva a cabo preferiblemente por medio de un mezclador, dispersor o dispersor en línea de alta velocidad.

Procedimiento según la invención

Un asunto adicional de la presente invención es un procedimiento para revestir al menos parcialmente un sustrato metálico con una mano de imprimación que comprende al menos una etapa (1),

- (1) poner en contacto al menos parcialmente el sustrato metálico con la composición de revestimiento según la invención.

Por el término "puesta en contacto" en el sentido de la presente invención se entiende preferiblemente una inmersión del sustrato que se va a revestir en la composición de revestimiento usada, una pulverización o rociadura del sustrato con la composición de revestimiento o una aplicación con rodillo de la composición de revestimiento sobre el sustrato que se va a revestir.

Más preferiblemente, "la puesta en contacto" se efectúa mediante la pulverización del sustrato que se va a revestir al menos parcialmente con la composición de revestimiento. Esta pulverización puede tener lugar a través de

pulverización electrostática, a través de revestimiento por pulverización con aire o a través de revestimiento por pulverización sin aire.

5 A continuación, la composición de revestimiento aplicada se cura o se deja curar. El grosor de la película en seco del revestimiento obtenido como resultado está preferiblemente en un intervalo de 5 a 35 μm , en particular de 10 a 25 μm , como mano curada. A modo de ejemplo, la mano se puede curar al ser calentada durante de 10 a 40 minutos a de 15 a 40°C.

10 El sustrato que se va a revestir parcialmente en ese caso se puede pretratar antes de la etapa (1) con un método de pretratamiento adecuado. Preferiblemente, no existe pretratamiento o existe un pretratamiento del sustrato metálico con una anodización con ácido tartárico-ácido sulfúrico (TSA) según DIN EN 4704 (fecha: mayo de 2012).

Un procedimiento preferido para revestir al menos parcialmente un sustrato metálico con una mano de imprimación comprende así al menos las etapas (1) y (2):

- 15
- (1) pretratamiento del sustrato metálico con una anodización con ácido tartárico-ácido sulfúrico (TSA) según DIN EN 4704 (fecha: mayo de 2012), y
 - (2) poner en contacto al menos parcialmente el sustrato metálico directamente después de la etapa (1) con la composición de revestimiento según la invención.

20 Todas las realizaciones preferidas descritas en la presente anteriormente en relación con la composición de revestimiento según la invención también son realizaciones preferidas de la composición de revestimiento según la invención usada en el procedimiento según la invención para revestir al menos parcialmente un sustrato con una mano de imprimación.

25 Un asunto adicional de la presente invención es una mano de imprimación obtenible según el procedimiento según la invención indicado anteriormente.

Un asunto adicional de la presente invención es un procedimiento para revestir al menos parcialmente un sustrato con un revestimiento de múltiples capas que comprende al menos las etapas de:

- 30
- (1) poner en contacto al menos parcialmente el sustrato metálico con la composición de revestimiento según la invención para la aplicación al menos parcial de una mano de imprimación sobre el sustrato y
 - (2) aplicación de al menos una capa adicional, preferiblemente una capa de mano final y/o una capa de mano transparente, sobre la mano de imprimación aplicada según la etapa (1).

35 Todas las realizaciones preferidas descritas en la presente anteriormente en relación con la composición de revestimiento según la invención también son realizaciones preferidas de la composición de revestimiento según la invención usada en el procedimiento según la invención para revestir al menos parcialmente un sustrato con un revestimiento de múltiples capas.

40 Comúnmente, al menos una capa adicional se aplica sobre la mano de imprimación aplicada según la etapa (1), en particular una capa de mano final y/o una capa de mano transparente, lo más preferiblemente una capa de mano final. Preferiblemente, la mano de imprimación se cura antes de la aplicación de la capa adicional según la etapa (2). Típicamente, el curado de la mano de imprimación puede tener lugar durante de 10 a 40 minutos a de 15 a 40°C, preferiblemente a de 18 a 23°C. En una realización preferida, se lleva a cabo antes de la etapa (2) el secado durante un período de 1 a 24 horas, preferiblemente a de 15 a 40°C.

45 En un procedimiento preferido, antes de la puesta en contacto con la composición de revestimiento según la invención, el sustrato metálico se pretrata con una anodización con ácido tartárico-ácido sulfúrico (TSA) según DIN EN 4704 (fecha: mayo de 2012). Preferiblemente, no tiene lugar un pretratamiento del sustrato metálico con una solución acuosa que contiene compuestos que contienen iones fósforo.

50 Un procedimiento preferido para revestir al menos parcialmente un sustrato con un revestimiento de múltiples capas comprende así al menos las etapas de:

- (1) pretratamiento del sustrato metálico con una anodización con ácido tartárico-ácido sulfúrico (TSA) según DIN EN 4704 (fecha: mayo de 2012),

- (2) puesta en contacto al menos parcial del sustrato metálico directamente después de la etapa (1) con la composición de revestimiento según la invención para la aplicación al menos parcial de una mano de imprimación sobre el sustrato, y
- (3) aplicación de al menos una capa adicional, preferiblemente una capa de mano final o una capa de mano transparente, sobre la mano de imprimación aplicada según la etapa (2).

Los métodos de aplicación generales de la al menos una capa adicional según la etapa (3) corresponden a los descritos anteriormente para la mano de imprimación. La aplicación de la al menos una capa adicional, en particular de la mano final, tiene lugar en los grosores de película habituales y familiares, p. ej. en grosores de película en seco después del curado en el intervalo de 15 a 100 micrómetros, en particular de 25 a 80 o de 28 a 70 micrómetros.

El curado de la al menos una capa adicional según la etapa (3) tiene lugar solo o, en el caso de más de una capa aplicada, conjuntamente según los métodos habituales y familiares tales como, p. ej., calentamiento en un horno de aire circulante o a través de irradiación con lámparas de IR. También es posible el curado actínico a través de, p. ej., irradiación UV en el caso de sistemas de curado por radiación.

Asimismo, el curado de la al menos una capa según la etapa (3) puede tener lugar solo o conjuntamente con el curado de la mano de imprimación según la etapa (2), es decir el curado de la al menos una capa adicional según la etapa (3) puede tener lugar separadamente o junto con la mano de imprimación según la etapa (2). Las condiciones de curado, en particular las temperaturas de curado, se adaptan, p. ej., a la sensibilidad a la temperatura de los sustratos usados o a la elección del aglutinante usado. Así, el curado puede tener lugar, p. ej., en el intervalo de temperatura ambiente (de 18 a 23°C) o también a temperaturas elevadas en el intervalo de, p. ej., 40°C a 120°C, preferiblemente de 60°C a 90°C. La duración de la fase de curado también se selecciona individualmente y depende, entre otras cosas, de los factores ya mencionados (p. ej. la elección del aglutinante y/o las temperaturas de curado). Así, el curado puede tener lugar a lo largo de un período de 5 a 120 minutos, preferiblemente de 10 minutos a 40 minutos. Opcionalmente, el curado puede estar precedido por una fase de evaporación o más bien presecado, p. ej. a temperatura ambiente durante un período de 1 a 60 minutos. Se prefiere llevar a cabo después de la etapa (2) una etapa de secado o curado a lo largo de 1 a 168 horas, preferiblemente a de 15 a 40°C. Qué condiciones de curado se vayan a usar con qué sustratos y/o composiciones de revestimiento es parte del conocimiento general común en la especialidad, de modo que la condición pueda ser ajustada y seleccionada por un experto.

Sustrato para el procedimiento según la invención

Adecuados como sustrato usado según la invención son todos los sustratos metálicos que son usados y conocidos comúnmente por los expertos. Preferiblemente, los sustratos usados según la invención no son ferrosos, más preferiblemente los sustratos se seleccionan del grupo que consiste en magnesio, aleaciones de magnesio, titanio, aluminio o aleaciones de aluminio, en particular aleaciones a base de aluminio. Las aleaciones pueden tener al menos un metal y/o semimetal adicional, tal como, p. ej., cobre. Preferiblemente, los sustratos en ese caso siempre tienen al menos una superficie de magnesio, aluminio o sus aleaciones. De forma especialmente preferible, la superficie está completamente constituida por aluminio o aleaciones de aluminio. El aluminio o la aleación de aluminio están preferiblemente laminados en frío o termotratados, en bruto o provistos de un recubrimiento metálico (término técnico: "chapado"), p. ej., de aluminio. Ejemplos de aleaciones especialmente adecuadas son aleaciones de aluminio-cobre. Se prefieren especialmente sustratos de aluminio o aleaciones que contienen aluminio, en particular aleaciones de aluminio de los grupos 2xxx y 7xxx según se denominan por "The Aluminum Association". Ejemplos de aleaciones de aluminio más particularmente preferidas son 2024-T3 (en bruto o chapadas), 7075-T6 (en bruto o chapadas), 7017 y 7020.

Alternativamente, también son adecuados sustratos de hierro, acero y sus aleaciones. Adecuado como acero es preferiblemente acero seleccionado del grupo que consiste en acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero de alta resistencia a la tracción, acero galvanizado tal como acero galvanizado en caliente, acero galvanizado aleado (tal como, p. ej., Galvalume®, Galvannealed® o Galfan®) y acero aluminizado. Preferiblemente, los sustratos usados de acero o basados en acero tienen una calidad de acero de al menos 2,5. La calidad del acero se puede determinar según DIN EN ISO 8501-1 (fecha: diciembre de 2007).

Los sustratos usados en ese caso pueden ser en particular partes de piezas usadas en la fabricación aeronáutica para la construcción de un avión. Antes de que se use el sustrato, preferiblemente tiene lugar una limpieza y/o una retirada de grasa del sustrato.

Antes de la puesta en contacto al menos parcial con la composición de revestimiento según la invención, el sustrato metálico que se va a usar según la invención se puede tratar con una composición de pretratamiento adecuada, preferiblemente acuosa. Composiciones de pretratamiento apropiadas son conocidas por los expertos y están disponibles comercialmente. Así, los sustratos de aluminio, basados en aluminio o una aleación que contiene aluminio se pueden pretratar por medio de una anodización con ácido tartárico-ácido sulfúrico (TSA) según DIN EN 4704 (fecha:

5 mayo de 2012). A modo de ejemplo, los sustratos de acero o basados en acero se pueden pretratar por medio de un pretratamiento según DIN EN ISO 12944-4 (fecha: julio de 1998). Preferiblemente, el sustrato metálico se pretrata con una anodización con ácido tartárico-ácido sulfúrico (TSA) según DIN EN 4704 (fecha: mayo de 2012). Preferiblemente, no tiene lugar un pretratamiento del sustrato metálico con una solución acuosa que contiene compuestos que contienen iones fósforo.

10 La composición de revestimiento según la invención se usa preferiblemente para el revestimiento al menos parcial con una mano de imprimación de estos sustratos, que se usan en la fabricación aeronáutica, la construcción de buques y/o la construcción de barcos, es decir en particular para el revestimiento apropiado de sustratos que se usan para fabricar aeronaves, buques y/o barcos, en particular aeronaves.

Uso

La composición de revestimiento según la invención es adecuada como una mano de imprimación que se va a aplicar sobre un sustrato opcionalmente al menos parcialmente revestido.

15 La presente invención también se refiere al uso de esta composición de revestimiento según la invención para la protección contra la corrosión de sustratos metálicos, en particular de sustratos metálicos en el sector de la fabricación aeronáutica.

20 Un asunto adicional de la presente invención es un revestimiento de múltiples capas obtenible según el procedimiento según la invención indicado anteriormente.

Un asunto adicional de la presente invención es un sustrato metálico al menos parcialmente revestido con la composición de revestimiento según la invención.

25 Un asunto adicional de la presente invención es un artículo o una pieza hechos de al menos un sustrato así al menos parcialmente revestido.

La presente invención se aclarará con referencia a los ejemplos posteriores.

Ejemplos

30 1. Métodos de prueba

1.1 Determinación del contenido de materias no volátiles

35 La determinación del contenido de materias no volátiles tiene lugar según DIN EN ISO 3251 (fecha: junio de 2008). En este procedimiento, se pesa 1 g de muestra en un plato de aluminio previamente secado y se seca durante 60 minutos a 130°C en una cabina de secado, se enfría en un desecador y a continuación se recupera. El residuo basado en la cantidad total de la muestra usada corresponde al contenido de materias no volátiles.

1.2 Prueba de nebulización por pulverización de sal neutra

40 La determinación del efecto anticorrosivo de las manos sobre una muestra tiene lugar con la prueba de nebulización por pulverización de sal neutra (también conocida como prueba de pulverización de sal) siguiendo DIN EN ISO 9227:2012 DE. A este fin, se realizaron dos arañazos con un cúter en sección transversal sobre el sustrato metálico revestido con una composición de revestimiento según la invención o una composición de revestimiento comparativa a través de la mano hasta el sustrato. En la prueba, a lo largo de un período de 3.000 h, una solución acuosa de cloruro sódico al 5% con un valor de pH del depósito de 6,5 a 7,2 (a 25±2°C) a una temperatura ambiente de prueba de 35±2°C actúa sobre la plancha de muestra con incisiones. El grosor de la película en seco de la mano se va a dar en [µm]. Se evalúa el efecto anticorrosivo según la longitud de la penetración bajo la mano en el arañazo.

45 1.3 Prueba de corrosión filiforme

50 La determinación de la corrosión filiforme sirve para establecer la resistencia a la corrosión de una mano sobre un sustrato. Esta determinación se lleva a cabo siguiendo DIN EN ISO 4623-2:2004-06 DE para el sustrato metálico revestido con una composición de revestimiento según la invención o una composición de revestimiento comparativa a lo largo de 504 h y 1.008 h. En ese procedimiento, la mano en cuestión, empezando desde un daño lineal a la mano, es penetrada en la forma de una corrosión subsuperficial lineal o filiforme. La longitud del hilo más largo y la longitud promedio de los hilos en [mm] en ese caso se miden según ISO 4628-10. La longitud del hilo más largo y la longitud promedio de los hilos son una medida de la resistencia de la mano a la corrosión.

2. Preparación de complejos de tris(*N,N*-ditiocarbamato) de hierro(III) (B) para ser usados según la invención

Para la preparación de tris(*N,N*-dimetilditiocarbamato) de hierro(III), se añadieron gota a gota 200 ml de una solución acuosa de nonahidrato de nitrato de hierro(III) 0,86 molar en 300 ml de una solución acuosa 1,9 molar de hidrato de dimetilditiocarbamato sódico (CAS: 207233-95-2) y se agitó vigorosamente durante al menos 6 h a una temperatura de 15-25°C. Después de la filtración sobre un papel de filtro tradicional y el secado a 40°C, se obtenía un rendimiento >95%.

Se preparó tris(*N,N*-dietilditiocarbamato) de hierro(III) correspondientemente al procedimiento anterior, pero en lugar de una solución acuosa de hidrato de dimetilditiocarbamato sódico, se usó una solución acuosa de trihidrato de dietilditiocarbamato sódico (CAS: 20624-25-3). Se obtuvo un rendimiento de > 90%.

Se preparó tris(*N,N*-pirrolidinoditiocarbamato) de hierro(III) correspondientemente al procedimiento anterior, pero en lugar de una solución acuosa de hidrato de dimetilditiocarbamato sódico, se usó una solución acuosa de pirrolidinoditiocarbamato amónico (CAS: 5108-96-3). Se obtuvo un rendimiento de > 90%.

La relación molar de hierro(III) a la sal sódica o amónica apropiada del complejo de ditiocarbamato en ese caso se fijó a de 1 a 3,3.

3.1 Preparación de las composiciones de revestimiento V1 a V5 no según la invención

Los dos componentes de las composiciones de revestimiento V1 a V5 no según la invención se prepararon como sigue (Tabla 1): las posiciones 1 - 5 se presentaron y se predispersaron 15 min, después de lo cual las posiciones 6 - 12, cuando fuera aplicable, se añadieron con agitación. Después de eso, la mezcla se dispersó durante 30 min un máximo de 50°C hasta una granularidad de menos de 20 µm, medida con un grindómetro según Hegman (ISO 1524), por medio de un molino de bolas. Las posiciones 13 y 14 del componente 1 se agitaron después de la dispersión. Los ingredientes del componentes 2 se añadieron juntos en la secuencia especificada y se mezclaron íntimamente, después de lo cual los dos componentes de la composición de revestimiento se mezclaron poco antes del uso.

Tabla 1: preparación de las composiciones de revestimiento V1 a V5 no según la invención

Pos.	Ingrediente	V1	V2	V3	V4	V5
	componente 1					
1	Waterpoxy® 751	17,75	17,75	17,75	17,75	17,75
2	TMDD® BG 52	1,90	1,90	1,90	1,90	1,90
3	Butilglicol	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
4	AMP-90®	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
5	Agua VE	13,79	13,79	13,79	13,79	13,79
6	Lucenac® 10MO	9,83	9,02	8,21	8,90	7,97
7	Silicato de aluminio ASP 600	8,77	8,04	7,32	7,94	7,11
8	Titanio rutilo 2310	12,84	11,78	10,72	11,62	10,40
9	Novacite® L-207 A	2,56	2,35	2,14	2,32	2,07
10	Sillitin® N 85	3,95	3,62	3,30	3,58	3,20
11a	Dimetilditiocarbamato sódico		3,14	6,27		
11b	Pirrolidinoditiocarbamato amónico				3,60	7,20
12	Che® Coat DF 0682	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
13	Agua VE	5,69	5,69	5,69	5,69	5,69
14	Byk® 346	0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
	componente 2					
15	Éter diglicídico de bisfenol A. $M_w < 700$ g/mol	13,34	13,34	13,34	13,34	13,34
16	Silquest® A-187	1,86	1,86	1,86	1,86	1,86

Pos.	Ingrediente	V1	V2	V3	V4	V5
	<u>componente 1</u>					
17	Acetato de butilo	5,07	5,07	5,07	5,07	5,07
18	Agua	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0

Waterpoxy® 751 es un aducto de amina disponible comercialmente disuelto en agua de BASF. Tiene un contenido de sólidos de 59% en peso, basado en su peso total.

5 TMDD® BG 52 es la denominación comercial para el 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol, un tensioactivo disponible comercialmente de BASF que actúa como inhibidor de la espuma o más bien como agente humectante.

AMP-90® es la denominación comercial para el 2-amino-2-metil-1-propanol con 10% de agua de Angus-Chemie GmbH, que sirve como adyuvante de dispersión.

10 Lucenac® 10MO es un talco disponible comercialmente de Luzenac Europe SAS.

Novacite® L-207 A es una carga disponible comercialmente de Malvern Minerals Co.

15 Sillitin® N 85 es una carga con base de sílice-caolinita, disponible comercialmente de Hoffmann Mineral.

Che® Coat DF 0682 es un agente antiespumante disponible comercialmente de Erbsloh.

20 Byk® 346 es un agente humectante disponible comercialmente de BYK con un contenido de sólidos de 52% en peso.

Silquest® A-187 se basa en glicidoxipropiltrimetoxisilano y está disponible comercialmente de Momentive con un contenido de sólidos de 52% en peso.

25 La composición de revestimiento V1 está así libre de cualquier ditiocarbamato, mientras que V2 - V3 y V4 - V5, respectivamente, contienen ditiocarbamatos fácilmente solubles que no son para ser usados según la invención.

3.2 Preparación de sustratos revestidos con las composiciones de revestimiento V1 a V5 no según la invención

30 Cada vez que una de las composiciones de revestimiento V1 a V5 no según la invención se aplica como revestimiento de imprimación sobre una plancha de una aleación de aluminio disponible comercialmente (EN AW 2024, sustrato T3 chapado, donde la capa de chapado es un chapado de aluminio de la más alta pureza) como sustrato.

Las láminas usadas en cada caso tienen una superficie total de aproximadamente 70 cm². Cada lámina se pretrató por medio de una anodización con ácido tartárico-ácido sulfúrico (TSA) según DIN EN 4704 (fecha: mayo de 2012).

35 Sobre cada sustrato (T3) se aplica sobre una cara una de las composiciones de revestimiento V1 a V5 no según la invención por medio de pulverización con una pistola pulverizadora. El grosor de película en seco en cada caso es 14-20 µm.

3.3. Investigación del efecto anticorrosivo de sustratos revestidos con las composiciones de revestimiento V1 a V5 no según la invención

40 Los sustratos previamente descritos T3V1, T3V2, T3V3, T3V4 y T3V5 revestidos con una de las composiciones de revestimiento V1 a V5 se examinaron con respecto a su inhibición de la corrosión.

45 Para prepararlas para la prueba de nebulización con pulverización de sal neutra, las planchas así revestidas se almacenaron 7 días a 15-25°C, después de lo cual se marcó un corte cruzado con una anchura de 1 mm en una profundidad de 300 µm.

50 Para prepararlas para la prueba de corrosión filiforme, las planchas así revestidas se almacenaron 24 h a 15-25°C, tras lo cual se aplicó una capa de mano final (D1) en un grosor de película en seco de 50 a 70 µm para obtener las láminas revestidas T3V1D1, T3V2D1, T3V3D1, T3V4D1 y T3V5D1. Para la aplicación de la capa de mano final en cada caso se usaba el producto comercial Glasurit® de la serie 68 (RAL 9010), una mano final basada en poliuretano de 2 componentes. El secado o más bien el curado posterior tenía lugar por medio de un almacenamiento de las láminas revestidas a lo largo de 7 días a 15-25°C.

La prueba de nebulización con pulverización de sal neutra y la prueba de corrosión filiforme se llevaron a cabo en una secuencia de pruebas correspondiente a los métodos de determinación indicados anteriormente. Los resultados se dan en las Tablas 2 y 3, en las que cada valor es el valor promedio de una determinación doble, estandarizado con respecto al resultado de T3V1.

5
Tabla 2:

Resultados de la prueba de nebulización con pulverización de sal neutra sobre sustratos 2024-T3 chapados revestidos con una de las composiciones de revestimiento V1 a V5 no según la invención

10

Composición del sustrato	del	Penetración en la prueba de nebulización con pulverización de sal neutra, después de 3.000 h
T3V1		1,0
T3V2		1,6
T3V3		1,1
T3V4		1,7
T3V5		1,0

Tabla 3:

15 Resultados de la prueba de corrosión filiforme sobre sustratos 2024-T3 chapados revestidos con una de las composiciones de revestimiento V1 a V5 no según la invención y una mano final D1.

Composición del sustrato	Penetración en la prueba de corrosión filiforme	
	504 h	1.008 h
T3V1D1	1,0	1,0
T3V2D1	2,35	2,87
T3V3D1	2,39	3,08
T3V4D1	2,02	2,82
T3V5D1	1,67	2,57

20 Los resultados de las Tablas 2 y 3 muestran inequívocamente que en comparación con la composición de revestimiento V1, que está libre de ditiocarbamatos, añadir dimetilditiocarbamato sódico fácilmente hidrosoluble (V2-V3) y pirrolidinoditiocarbamato amónico moderadamente soluble (V4-V5), respectivamente, a las composiciones de revestimiento conduce a un efecto anticorrosivo claramente peor, en el mejor de los casos a uno comparable a V1. La interacción de los ditiocarbamatos fácilmente o moderadamente hidrosolubles con la matriz aglutinante de la composición de revestimiento parece así ser desfavorable.

25 *4.1 Preparación de las composiciones de revestimiento E1 a E3 según la invención y la composición de revestimiento comparativa V6*

Los dos componentes de las composiciones de revestimiento E1 a E3 según la invención y la composición de revestimiento comparativa V6 se prepararon al añadir los ingredientes respectivos juntos en la secuencia especificada y mezclarlos íntimamente en un dispersor (Tabla 4).

30 Los dos componentes de las composiciones de revestimiento E1 a E3 según la invención y la composición de revestimiento comparativa V6 se prepararon como sigue (Tabla 4): las posiciones 1 - 5 se presentaron y predispersaron durante 15 min, después de lo cual las posiciones 6 - 12, cuando fuera aplicable, se añadieron con agitación. Después de eso, la mezcla se dispersó durante 30 min a un máximo de 50°C hasta una granularidad de menos de 20 µm, medida con un grindómetro según Hegman (ISO 1524), por medio de un molino de bolas. Las posiciones 13 y 14 del componente 1 se agitaron después de la dispersión. Los ingredientes del componentes 2 se añadieron juntos en la secuencia especificada y se mezclaron íntimamente, después de lo cual los dos componentes de la composición de revestimiento se mezclaron poco antes del uso.

35

Tabla 4: Preparación de las composiciones de revestimiento E1-E3 según la invención y la composición de revestimiento comparativa V6.

Pos.	Ingrediente	V6	E1	E2	E3
	componente 1				
1	Waterpoxy® 751	14,59	14,59	14,59	14,59
2	TMDD® BG 52	1,54	1,54	1,54	1,54
3	Butilglicol	0,51	0,51	0,51	0,51
4	AMP®-90	0,10	0,10	0,10	0,10
5	Agua VE	11,18	11,18	11,18	11,18
6	Lucenac® 10MO	7,97	7,33	7,33	7,33
7	Silicato de aluminio ASP 600	7,11	6,54	6,54	6,54
8	Titanio rutilo 2310	10,41	9,58	9,58	9,58
9	Novacite® L-207 A	2,07	1,91	1,91	1,91
10	Sillitin® N 85	3,20	2,95	2,95	2,95
11a	Tris(N,N-dietilditiocarbamato) de hierro(III)		2,46		
11b	Tris(N,N-dimetilditiocarbamato) de hierro(III)			2,46	
11c	Tris(N,N-pirrolidinoditiocarbamato) de hierro(III)				2,46
12	Che® Coat DF 0682	0,15	0,15	0,15	0,15
13	Agua VE	4,62	4,62	4,62	4,62
14	Byk®-346	0,51	0,51	0,51	0,51
	componente 2				
15	Éter diglicídico de bisfenol A. $M_w < 700$ g/mol	11,82	11,82	11,82	11,82
16	Acetato de butilglicol	3,94	3,94	3,94	3,94
17	agua	20,27	20,27	20,27	20,27

- 5 Las composiciones de revestimiento E1 a E3 según la invención contienen así un complejo de tris(N,N-ditiocarbamato) de hierro(III) mientras que la composición de revestimiento comparativa V6 está libre de ditiocarbamatos.

La cantidad de agua añadida en la última etapa en la preparación de las composiciones de revestimiento E1 a E3 y V6 sirve para controlar la viscosidad.

- 10 *4.2 Preparación de sustratos revestidos con las composiciones de revestimiento E1 a E3 según la invención y la composición de revestimiento comparativa V6*

Una de las composiciones de revestimiento E1 a E3 según la invención o la composición de revestimiento comparativa V6 se aplica en cada caso como revestimiento de imprimación a una plancha hecha de una aleación de aluminio disponible comercialmente (EN AW 2024, sustrato T3 chapado, donde la capa de chapado es un recubrimiento de aluminio de la más alta pureza) como sustrato.

- 15

Las láminas usadas en cada caso tienen una superficie total de aproximadamente 70 cm². Cada lámina se pretrató por medio de una anodización con ácido tartárico-ácido sulfúrico (TSA) según DIN EN 4704 (fecha: mayo 2012).

- 20 Sobre cada sustrato (T3) se aplica sobre una cara una de las composiciones de revestimiento E1 a E3 según la invención o la composición de revestimiento comparativa V6 por medio de pulverización con una pistola de pulverización. El grosor de película en seco en cada caso es 20-35 µm.

4.3 Investigación del efecto anticorrosivo de sustratos revestidos con las composiciones de revestimiento E1 a E3 según la invención y la composición de revestimiento comparativa V6

Los sustratos previamente descritos T3E1, T3E2, T3E3 y T3V6 revestidos con una de las composiciones de revestimiento E1 a E3 y V6, respectivamente, se examinaron con respecto a su inhibición de la corrosión.

5 Para prepararlas para la prueba de nebulización con pulverización de sal neutra, las planchas así revestidas se almacenaron 7 días a 15-25°C, después de lo cual se marcó un corte cruzado con una anchura de 1 mm en una profundidad de 300 µm.

10 Para prepararlas para la prueba de corrosión filiforme, las planchas así revestidas se almacenaron 24 h a 15-25°C, después de lo cual se aplicó una capa de mano final (D1) en un grosor de película en seco de 50 a 70 µm para obtener las láminas revestidas T3E1D1, T3E2D1, T3E3D1 y T3V6D1. Para la aplicación de la capa de mano final en cada caso se usó el producto comercial Glasurit® de la serie 68 (RAL 9010), una mano final basada en poliuretano de 2 componentes. El secado o más bien el curado posterior tenía lugar por medio de un almacenamiento de las láminas revestidas a lo largo de 7 días a 15-25 °C.

15 La prueba de nebulización con pulverización de sal neutra y la prueba de corrosión filiforme se llevaron a cabo en una secuencia de prueba correspondiente a los métodos de determinación indicados anteriormente. Los resultados se dan en las Tablas 5 y 6, en las que cada valor es el valor promedio de una determinación doble, estandarizado con respecto al resultado de T3V6.

20 Tabla 5:

Resultados de la prueba de nebulización con pulverización de sal neutra sobre sustratos 2024-T3 chapados revestidos con una de las composiciones de revestimiento E1 a E3 según la invención o la composición de revestimiento comparativa V6.

25

Composición sustrato	del	Penetración en la prueba de nebulización con pulverización de sal neutra, después de 3.000 h
T3V6		1,0
T3E1		0,9
T3E2		1,0
T3E3		0,6

Tabla 6:

30 Resultados de la prueba de corrosión filiforme sobre sustratos chapados 2024-T3 revestidos con una de las composiciones de revestimiento E1 a E3 según la invención o la composición de revestimiento comparativa V6 y una mano final D1.

Composición del sustrato	Penetración siguiendo la prueba de corrosión filiforme	
	504 h	1.008 h
T3V6D1	1,00	1,00
T3E1D1	1,00	0,96
T3E2D1	0,74	0,77
T3E3D1	0,82	0,70

35 Los resultados de las Tablas 5 y 6 confirman el efecto anticorrosivo mejorado de manos preparadas a partir de una de las composiciones de revestimiento E1 a E3 según la invención en comparación con una mano preparada a partir de la composición de revestimiento comparativa V6 sobre sustratos de aluminio (2024-T3 chapado).

40 La prueba de nebulización con pulverización de sal neutra (Tabla 5) muestra que después de 3.000 h, la penetración de sustratos T3E1 a T3E3 revestidos según la invención era al menos comparable o claramente mejorada en comparación con el sustrato T3V6 revestido con la composición de revestimiento comparativa V6. El mejor resultado en la prueba de nebulización con pulverización de sal neutra se obtuvo con tris(N,N-pirrolidinoditiocarbamato) de hierro(III).

45 Asimismo, la penetración como resultado de la corrosión filiforme (Tabla 6) se mejoraba claramente. Ya después de 504 h, se muestra una reducción visible de la penetración de T3E2D1 y T3E3D1 en comparación con T3V6D1. Con una duración total de la prueba de 1.008 h, todos los sustratos T3E1D1 a T3E3D1 revestidos según la invención se comportaban claramente mejor en parte siguiendo la corrosión filiforme en comparación con el sustrato T3V6D1 revestido con la composición de revestimiento comparativa V6.

5 La combinación de los resultados de las dos pruebas de protección contra la corrosión de las Tablas 5 y 6 muestra inequívocamente que los sustratos revestidos con una composición de revestimiento según la invención se comportan mejor en al menos una de las dos pruebas en comparación con el ejemplo comparativo. Mientras que, por ejemplo, T3E2 después de 3.000 h de prueba de nebulización con pulverización de sal neutra muestra una penetración comparable, la penetración como resultado de corrosión filiforme sobre T3E2D1 está claramente mejorada con relación al ejemplo comparativo T3V6D1.

5.1 Preparación de las composiciones de revestimiento E4 a E6 según la invención y la composición de revestimiento comparativa V7

10 En una investigación adicional, se examinó el efecto del contenido en peso del complejo de ditiocarbamato sobre la composición de revestimiento, p. ej. sobre tris(*N,N*-dimetilditiocarbamato) de hierro(III). A este fin, se prepararon composiciones de revestimiento E4 a E6 según la invención adicionales y una composición de revestimiento comparativa V7 adicional (Tabla 7).

15 Los dos componentes de las composiciones de revestimiento E4 a E6 según la invención y la composición de revestimiento comparativa V7 se prepararon del siguiente modo (Tabla 7): las posiciones 1 - 5 se presentaron y se predispersaron 15 min, después de lo cual las posiciones 6 - 12, cuando fuera aplicable, se añadieron con agitación. Después de eso, la mezcla se dispersó durante 30 min a un máximo de 50°C hasta una granularidad de menos de 20 µm, medida con un grindómetro según Hegman (ISO 1524), por medio de un molino de bolas. Las posiciones 13 y 14 del componente 1 se agitaron después de la dispersión. Los ingredientes del componente 2 se añadieron juntos en la secuencia especificada y se mezclaron íntimamente, después de lo cual los dos componentes de la composición de revestimiento se mezclaron poco antes de usar.

25 Tabla 7: Preparación de las composiciones de revestimiento E4-E6 según la invención y la composición de revestimiento comparativa V7.

Pos.	Ingrediente	V7	E4	E5	E6
	<u>componente 1</u>				
1	Waterpoxy 751	17,75	17,75	17,75	17,75
2	TMDD BG 52	1,90	1,90	1,90	1,90
3	Butilglicol	0,63	0,63	0,63	0,63
4	AMP-90	0,13	0,13	0,13	0,13
5	Agua VE	13,79	13,79	13,79	13,79
6	Lucenac 10MO	9,83	9,04	8,26	7,47
7	Silicato de aluminio ASP 600	8,77	8,07	7,37	6,67
8	Titanio rutilo 2310	12,84	11,81	10,79	9,76
9	Novacite L-207 A	2,56	2,36	2,15	1,95
10	Sillitin N 85	3,95	3,63	3,32	3,00
11	Dimetilditiocarbamato de hierro(III)		3,04	6,07	9,11
12	Che Coat DF 0682	0,19	0,19	0,19	0,19
13	Agua VE	5,69	5,69	5,69	5,69
14	Byk-346	0,63	0,63	0,63	0,63
	<u>componente 2</u>				
15	Éter diglicídico de bisfenol A, $M_w < 700$ g/mol	13,34	13,34	13,34	13,34
16	Silquest® A-187, promotor de la adherencia, Momentive	1,86	1,86	1,86	1,86
17	Acetato de butilo	5,07	5,07	5,07	5,07
18	agua	20,00	20,00	20,00	20,00
19	Butilglicol	2,75	2,75	2,75	2,75

5.2 Preparación de sustratos revestidos con las composiciones de revestimiento E4 a E6 según la invención y la composición de revestimiento comparativa V7

5 Una de las composiciones de revestimiento E4 a E6 según la invención o la composición de revestimiento comparativa V7 se aplica en cada caso como un revestimiento de imprimación a una plancha hecha de una aleación de aluminio disponible comercialmente (EN AW 2024, sustrato T3 chapeado, donde la capa de chapeado es un recubrimiento de aluminio de la más alta pureza) como sustrato.

10 Las láminas tienen en cada caso una superficie total de aproximadamente 70 cm². Cada lámina se pretrató por medio de una anodización con ácido tartárico-ácido sulfúrico (TSA) según DIN EN 4704 (fecha: mayo 2012).

Sobre cada sustrato (T3) se aplica sobre una cara una de las composiciones de revestimiento E1 a E3 según la invención o la composición de revestimiento comparativa V6 por medio de pulverización con una pistola de pulverización. El grosor de película en seco es en cada caso 13-30 µm.

15 *5.3 Investigación del efecto anticorrosivo de sustratos revestidos con las composiciones de revestimiento E4 a E6 según la invención y la composición de revestimiento comparativa V7*

Los sustratos previamente descritos T3E4, T3E5, T3E6 y T3V7 revestidos con una de las composiciones de revestimiento E4 a E6 y V7, respectivamente, se examinaron con respecto a su inhibición de la corrosión.

20 Para prepararlas para la prueba de nebulización con pulverización de sal neutra, las planchas así revestidas se almacenaron 7 días a 15-25°C, después de lo cual se marcó un corte cruzado con una anchura de 1 mm en una profundidad de 300 µm.

25 Para prepararlas para la prueba de corrosión filiforme, las planchas así revestidas se almacenaron 24 h a 15-25°C, después de lo cual se aplicó una capa de mano final (D1) en un grosor de película en seco de 50 a 70 µm para obtener las láminas revestidas T3E4D1, T3E5D1, T3E6D1 y T3V7D1. Para la aplicación de la capa de mano final, se usó en cada caso el producto comercial Glasurit® de la serie 68 (RAL 9010), una mano final basada en poliuretano de 2 componentes. El secado o más bien el curado posterior tenía lugar por medio de un almacenamiento de las láminas revestidas a lo largo de 7 días a 15-25 °C.

30 La prueba de nebulización con pulverización de sal neutra y la prueba de corrosión filiforme se llevaron a cabo en una secuencia de prueba correspondiente a los métodos de determinación indicados anteriormente. Los resultados se dan en las Tablas 8 y 9, en las que cada valor es el valor promedio de una determinación doble, estandarizado con respecto al resultado de T3V7.

35 Tabla 8:

Resultados de la prueba de nebulización con pulverización de sal neutra sobre sustratos 2024-T3 chapados revestidos con una de las composiciones de revestimiento E4 a E6 según la invención o la composición de revestimiento comparativa V7.

40

Composición del sustrato	Penetración, 3,000 h
T3V7	1,0
T3E4	0,83
T3E5	0,64
T3E6	0,93

Tabla 9:

45 Resultados de la prueba de corrosión filiforme sobre sustratos 2024-T3 chapados revestidos con una de las composiciones de revestimiento E4 a E6 según la invención o la composición de revestimiento comparativa V7 y una mano final D1.

Composición del sustrato	Penetración	
	504 h	1008 h
T3V7D1	1,00	1,00
T3E4D1	0,69	1,02
T3E5D1	0,61	0,89
T3E6D1	0,64	0,93

5 Los resultados procedentes de las Tablas 8 y 9 confirman una vez más el efecto anticorrosivo claramente mejorado de manos preparadas a partir de las composiciones de revestimiento E4 a E6 según la invención en comparación con un revestimiento preparado a partir de la composición de revestimiento comparativa V7 sobre sustratos de aluminio (2024-T3 chapados).

10 En esta serie de prueba, la penetración siguiendo la prueba de nebulización con pulverización de sal neutra después de 3.000 h (Tabla 8) de los sustratos revestidos con una composición de revestimiento E4 a E6 según la invención se mejora claramente en comparación con el sustrato revestido con la composición de revestimiento comparativa V7. Por otra parte, queda claro que un incremento adicional del contenido en peso de complejos de tris(*N,N*-dimetilditiocarbamato) de hierro(III) probablemente no conduciría a una mejora adicional del efecto anticorrosivo.

15 La penetración como resultado de la corrosión filiforme (Tabla 9) es comparable o asimismo estaba mejorado. Después de 504 h, todos los ejemplos según la invención exhiben una reducción visible de la penetración en comparación con T3V7D1. Con una duración total de la prueba de 1.008 h, todos los sustratos T3E4D1 a T3E6D1 revestidos según la invención siguiendo la corrosión filiforme obtenían una puntuación igual o mejor en comparación con el sustrato T3V7D1 revestido con la composición de revestimiento comparativa V7.

20 Con las pruebas llevadas a cabo como un ejemplo para la presente invención, se podía mostrar que se encontraba que una composición de revestimiento libre de cromo, después de la aplicación sobre un sustrato, en particular un sustrato de aluminio procedente del sector de fabricación aeronáutica, tiene un efecto anticorrosivo sorprendentemente bueno o claramente mejorado en comparación con revestimientos de la técnica anterior.

25 El buen efecto anticorrosivo de revestimientos según la invención que contienen complejos de ditiocarbamato poco hidrosolubles (B) (E1 a E6) es inesperado en cuanto que los revestimientos que contienen ditiocarbamatos fácilmente hidrosolubles (V2 a V5), tales como los descritos en la técnica anterior, conducen a una protección claramente peor contra la corrosión de revestimientos (compárense las Tablas 5-6 con las Tablas 8-9). Los revestimientos que
30 contienen ditiocarbamatos fácilmente hidrosolubles son realmente inferiores a los revestimientos que están libres de ditiocarbamatos (V1, V6, V7) (cfr. las Tablas 2-3).

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento acuosa libre de cromo que comprende

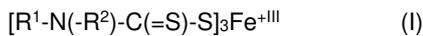
(A) al menos un aglutinante que comprende

(A1) al menos una resina sintética y

5 (A2) al menos un reticulador,

caracterizada por que también comprende

(B) al menos un complejo de tris(*N,N*-ditiocarbamato) de hierro(III) de la fórmula general (I)



en la que

10 (i) R^1 y R^2 , independientemente = un radical hidrocarbonado alifático lineal, ramificado o cíclico univalente con de 1 a 10 átomos de carbono, o

(ii) R^1 = un radical hidrocarbonado alifático lineal o ramificado divalente con de 1 a 10 átomos de carbono, R^2 representa un enlace covalente y R^1 está conectado por medio de este enlace covalente con el átomo de nitrógeno de la fórmula (I),

15 en donde el contenido de agua en la composición de revestimiento es al menos 50,0% en peso basado en el peso total de diluyentes líquidos presentes en la composición de revestimiento.

2. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, caracterizada por que el complejo de tris(*N,N*-ditiocarbamato) de hierro(III) (B) tiene una solubilidad en agua a 20°C de menos de 0,1 mol/l.

20 3. Composición de revestimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el complejo de tris(*N,N*-ditiocarbamato) de hierro(III) (B) está presente en una cantidad en el intervalo de 0,01 a 25% en peso, basado en el contenido de materias no volátiles de la composición de revestimiento según se determina de acuerdo con DIN EN ISO 3251 con fecha de junio de 2008.

25 4. Composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizada por que el al menos un complejo de tris(*N,N*-ditiocarbamato) de hierro(III) (B) se selecciona del grupo que consiste en: tris(dimetilditiocarbamato) de hierro(III), tris(dietilditiocarbamato) de hierro(III) y tris(pirrolidinoditiocarbamato) de hierro(III).

30 5. Composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizada por que el aglutinante (A) comprende al menos una resina epoxídica (A1) y al menos un reticulador (A2) que tiene al menos un grupo funcional amino.

35 6. Composición de revestimiento según la reivindicación 5, caracterizada por que la al menos una resina epoxídica (A1) tiene un peso equivalente de epóxido en un intervalo de 100 a 300, según se determina de acuerdo con DIN EN ISO 3001 con fecha de noviembre de 1999.

40 7. Un procedimiento para revestir al menos parcialmente un sustrato metálico con una mano de imprimación que comprende al menos una etapa (1),

(1) poner en contacto al menos parcialmente el sustrato metálico con la composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6.

8. Un procedimiento para revestir al menos parcialmente un sustrato metálico con un revestimiento de múltiples capas, que comprende al menos las etapas (1) y (2), a saber

45 (1) poner en contacto al menos parcialmente el sustrato metálico con la composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para la aplicación al menos parcial de una mano de imprimación sobre el sustrato y

(2) aplicar al menos una capa adicional, preferiblemente una capa de mano final o una capa de mano transparente, sobre la mano de imprimación aplicada según la etapa (1).

9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que antes de la etapa (1) el sustrato metálico se pretrataba con una anodización con ácido tartárico-ácido sulfúrico (TSA) según DIN EN 4704.

5 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que el sustrato metálico es una aleación de aluminio del grupo 2XXX o 7XXX

10 11. Uso de una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, para la protección contra la corrosión de sustratos metálicos, en particular en el sector de la fabricación aeronáutica.

12. Un sustrato metálico revestido al menos parcialmente con una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.