



Organizacion y
Digitalizacion CSA Ltda

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA



1Q

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PCT

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

08-117916

54. TÍTULO "COMPOSICIONES DE RECUBRIMIENTO
QUE EXHIBEN PROPIEDADES DE RESISTENCIA
A LA CORROSION, ARTICULOS RECUBIERTOS
Y METODOS RELACIONADOS"

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE PPG INDUSTRIES OHIO, INC.

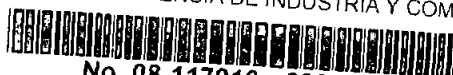
DOMICILIO CLEVELAND, OHIO, ESTADOS UNIDOS
DE AMERICA

74. APODERADO HUMBERTO RUBIO CAMACHO
COD 4134

22. BOGOTÁ, D. C., 5 DE NOVIEMBRE / 2008

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-117916-00000-0000

Fecha: 2008-11-05 15:20:24

Tra. 11 PATENTEIYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 NUECREACIONI

Eve: 378 FASENACIONALI

Folios: 93

PETITORIO

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

2 de 2008

SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención

Patente de Modelo de Utilidad

☒ Capítulo I

Capítulo II

SOLICITANTE (71) Nombre: **PPG INDUSTRIES OHIO, INC.**
Dirección: **3800 West 143rd Street**
Teléfono: **3132408** Fax: **3131647**
Domicilio: **CLEVELAND, OHIO 44111, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA**
Lugar de constitución: **CLEVELAND, OHIO, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA**

REPRESENTANTE (74) Nombre: **HUMBERTO RUBIO CAMACHO** IDENTIFICACIÓN
O APODERADO Dirección: **Carrera 7 No. 74 - 64, Of. 506** C.C. **17'192.062**
Teléfono: **3132408** Fax: **3131647** T.P. **50.007 CSJ**

INVENTOR(ES) (72) Nombre y 1- **Matthew S. SCOTT**
Dirección: **956 Lovington Drive,**
Pittsburgh, Pennsylvania 15216, Estados Unidos de América.
2- **Richard F. SYPUT**
148 Illinois Drive,
Lower Burrell, Pennsylvania 15068, Estados Unidos de América.
3- **Steven R. ZAWACKY**
124 Old English Road,
Pittsburgh, Pennsylvania 15237, Estados Unidos de América.

PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/US2007/067474** Fecha **26 DE ABRIL DE 2007**

Publicación Internacional No. **WO 2007/130838** Fecha **15 DE NOVIEMBRE DE 2007**

TÍTULO (54) **"COMPOSICIONES DE RECUBRIMIENTO QUE EXHIBEN PROPIEDADES DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN, ARTÍCULOS RECUBIERTOS Y MÉTODOS RELACIONADOS"**

Clasificación Internacional (51)

Prioridad	(33) País de origen	(32) Fecha	(31) Número de solicitud
SI ☒ NO	ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA	2 DE MAYO DE 2006	11/415,582
	ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA	13 DE DICIEMBRE DE 2006	11/610,069

Comprobante de pago No. **08-80,895**

Fecha: **10 DE OCTUBRE DE 2008**

Bap

**EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION
DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL**

(21) No. SOLICITUD: (51) INT. CL.:
(22) FECHA DE PRESENTACIÓN: (71) SOLICITANTE: **PPG INDUSTRIES OHIO, INC.**
(30) PRIORIDAD: **ESTADOUNIDENSE**
(31) No. DE SOLICITUD: **11/415,582** (72) INVENTORES: **Matthew S. SCOTT**
11/610,069 **Richard F. SYPUT**
(32) FECHA DE PRESENTACIÓN: **2 DE MAYO DE 2006** **Steven R. ZAWACKY**
13 DE DICIEMBRE DE 2006
(33) PAÍS: **Estados Unidos** (74) APODERADO: **HUMBERTO RUBIO CAMACHO**
de América

Solicitud Internacional No. PCT/US2007/067474 Fecha 26 DE ABRIL DE 2007

Publicación Internacional No. WO 2007/130838 Fecha 15 DE NOVIEMBRE DE 2007

FECHA ENTRADA EN FASE NACIONAL:

(54) TITULO: COMPOSICIONES DE RECUBRIMIENTO QUE EXHIBEN PROPIEDADES DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN, ARTÍCULOS RECUBIERTOS Y MÉTODOS RELACIONADOS

RESUMEN:

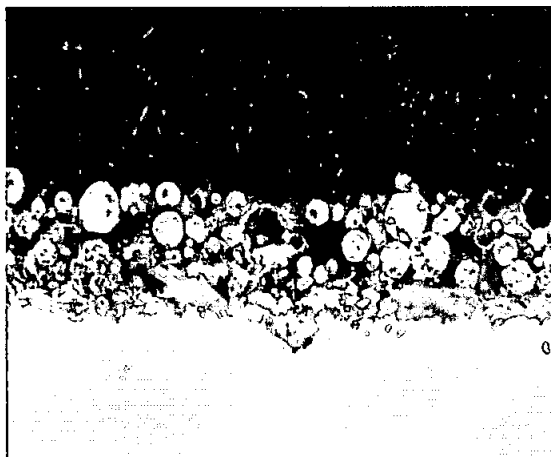
Un artículo metálico, caracterizado porque está al menos parcialmente recubierto con un recubrimiento compuesto de componentes múltiples que comprende:

- (a) un recubrimiento imprimador rico en zinc; y
- (b) un recubrimiento electrodepositado, depositado sobre al menos una porción del recubrimiento imprimador rico en zinc, y porque el artículo es resistente a la corrosión después de 500 horas de exposición cuando el espesor total combinado de la película seca del imprimador rico en zinc y el recubrimiento electrodepositado es de 1,5 mils o menor.

ANEXOS

- X Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- X Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica. *Copia autentica reposa en el Exp No: 08-027785*
- X Poderes, si fuere el caso. *Copia autentica reposa en el Exp 08-027785*
- X Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- Declaraciones
- X Copia de la publicación PCT
- X Copia informe búsqueda internacional.
- Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- X Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- Copia del informe del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional (IPEA). (Incluye anexos)
- Traducción de los anexos del examen preliminar internacional.
- Copia de las modificaciones efectuadas de acuerdo con el Artículo 28 PCT en Fase Nacional.
- De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- X Arte final 12 x 12
- De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- Otros

(11) Figura característica:



(12)

HUMBERTO RUBIO CAMACHO

FIRMA

C.C.

17'192.062 de Bogotá

T.P.

50.007 Consejo Superior de
La Judicatura

**PARA USO EXCLUSIVO DE
HUMBERTO RUBIO & CIA. LTDA.**

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 80,895
FECHA : OCTUBRE 10 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-117916- -00000-0000

Fecha: 2008-11-05 15:20:24 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 93

***** C O N S I G N A C I O N *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
HUMBERTO RUBIO & CIA ABOG	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	79536214	10/10/2008	8,788,000.00

***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	501,000.00
		TOTAL :	\$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

APOSTILLE

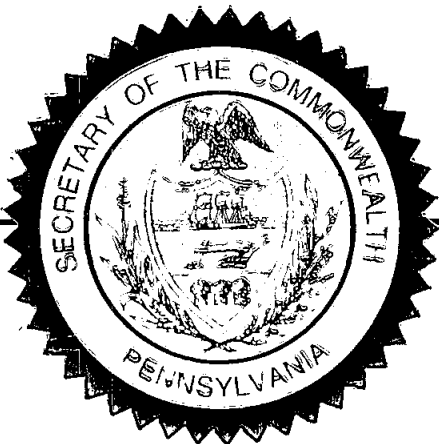
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country : United States Of America
2. This public document has been signed by **MARION G EASTMAN**
3. acting in the capacity of NOTARY PUBLIC
4. bears the seal/stamp MARION G EASTMAN, NOTARY PUBLIC, ALLEGHENY COUNTY, COMMONWEALTH OF PENNSYLVANIA
5. at Harrisburg, Pennsylvania
6. The 20th day of October, 2008
7. by Pedro A. Cortés, Secretary of the Commonwealth of Pennsylvania
8. No : 200833538
9. Seal/Stamp,
10. Signature

Certified

Pedro A. Cortés

Pedro A. Cortés



(for use in COLUMBIA)


Beth M. Stiffler

COMMONWEALTH OF PENNSYLVANIA
Notarial Seal
Marion G. Eastman, Notary Public
City of Pittsburgh, Allegheny County
My Commission Expires April 8, 2012
Member, Pennsylvania Association of Notaries

ASSIGNMENT

IN CONSIDERATION of good and valuable considerations received from
PPG INDUSTRIES OHIO, INC., a corporation of Delaware, having a place of business at
Cleveland, Ohio, and intending to be legally bound hereby, we,

<u>NAME</u>	<u>CITY</u>	<u>COUNTY</u>	<u>STATE/COUNTRY</u>
MATTHEW S. SCOTT	Pittsburgh	Allegheny	Pennsylvania
RICHARD F. SYPUT	Lower Burrell	Westmoreland	Pennsylvania
STEVEN R. ZAWACKY	Pittsburgh	Allegheny	Pennsylvania

do hereby sell, assign and set over unto **PPG INDUSTRIES OHIO, INC.**, the entire right, title
and interest in and to our invention of improvements in

COATING COMPOSITIONS EXHIBITING CORROSION RESISTANCE PROPERTIES, RELATED COATED ARTICLES AND METHODS

as set forth in our application for Letters Patent of the United States of America, U.S. Serial No.
11/610,069, filed December 13, 2006, executed by

MATTHEW S. SCOTT, on the 13th day of February, 2007,
RICHARD F. SYPUT, on the 13th day of February, 2007,
STEVEN R. ZAWACKY, on the 15th day of FEBRUARY, 2007,

in and for the United States and all foreign countries, the same to be held and enjoyed by
PPG INDUSTRIES OHIO, INC., its successors, assigns, or legal representatives, to the full
ends of the terms for which all Letters Patent therefor may be granted, as fully and entirely as the
same would have been held and enjoyed by us if this assignment and sale had not been made.

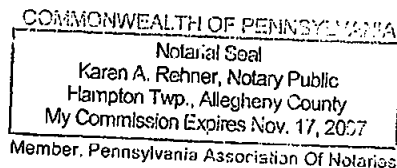
AND WE HEREBY AUTHORIZE **PPG INDUSTRIES OHIO, INC.**, to make
application for and to receive Letters Patent for said invention in any or all foreign countries in
its own name, or in any name, at its election.

AND WE HEREBY COVENANT AND AGREE that we will execute or procure any
further necessary assurance of the title to said invention and Letters Patent; and that we will at
any time, upon the request and at the expense of **PPG INDUSTRIES OHIO, INC.**, execute and

RICHARD F. SYPUT

COMMONWEALTH OF PENNSYLVANIA)
)
County of Allegheny) SS

Karen A. Rehner
Notary Public

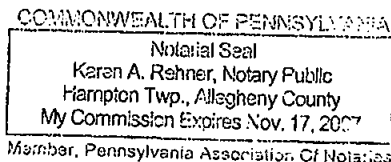


* * * * *

Steven R. Zawacky
STEVEN R. ZAWACKY

COMMONWEALTH OF PENNSYLVANIA)
)
County of Allegheny) SS

Karen A. Rehner
Notary Public



Traducción de un documento escrito en Idioma Inglés. Noviembre 3 de 2008

Apostilla

(Convención de La Haya. Octubre 5, 1961)

1. País: Estados Unidos de América
2. Este documento público ha sido firmado por: Marion G. Eastman
3. Actuando en su condición de Notario Público
4. Sello o Estampilla de Marion G. Eastman. Notario Público. Condado de Allegheny. Commonwealth de Pennsylvania
5. Certificado en Harrisburg, Pennsylvania
6. En Octubre 20 de 2008
7. Por Pedro A. Cortes. Secretario de la Commonwealth de Pennsylvania
- 8. N° 200833538**
9. Sello/Estampilla. Secretario de la Commonwealth de Pennsylvania
10. Firmado por: Pedro A. Cortes

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
NOV - 5 2008
A 9 26
BOGOTÁ D.C.

Certificación de Cesión de los Estados Unidos
(Para uso en Colombia)

Yo, Beth M. Stiffler, declaro que la copia adjunta es auténtica tomada del documento original de Cesión registrado ante la Oficina de Patentes y Marcas Registradas de los Estados Unidos de la aplicación adjunta, tal como originalmente se registró.

Firmado por: Beth M. Stiffler.

Commonwealth de Pennsylvania
Condado de Allegheny

En este día, 15 del mes de Octubre de 2008, ante mí, compareció personalmente el anterior, Beth M. Stiffler, quien reconoció la firma anterior como suya, y que firmó, selló y envió el anterior documento como un acto libre y voluntario de su parte para los propósitos establecidos en el mismo.

Firma ilegible
Notario Público

Sello Lee

Commonwealth del Estado de Pennsylvania
Sello Notarial. Marion F. Eastman, Notario público. Ciudad de Pittsburgh, Condado de Alleghny. Comisión vigente hasta Abril 8 de 2012.

Traducción de un documento escrito en Idioma Inglés. Noviembre 3 de 2008

Cesión

Por una buena consideración económica de valor, recibida de PPG Industries, Ohio, Inc, una corporación del estado de Delaware, con sede de negocios en la ciudad de Cleveland, Ohio, y por la presente legalmente responsable, nosotros

Nombre	Ciudad	Condado	Estado/País
Matthew S. Scott	Pittsburg	Alleghny	Pensilvana
Richard F. Syput	Lower Burrell	Westmoreland	Pensilvana
Steven R. Zawacky	Pittsburg	Alleghny	Pensilvana

Por la presente, vendemos, cedemos y traspasamos a PPG Industries Ohio, Inc, el pleno derecho, título e interés en y sobre nuestra invención y mejoramientos en:

"Composiciones de recubrimiento que exhiben propiedades de resistencia a la corrosión, artículos recubiertos y métodos relacionados".

Tal como se estipula en nuestra aplicación para Cartas de Patente de los Estados Unidos de América, U.S. Serial Nº 11/610,069, radicada en Diciembre 13 de 2006, y ejecutada por:

Matthew S. Scott, en Febrero 13 de 2007.
Richard F. Syput, en Febrero 13 de 2007.
Steven R. Zawacky, en Febrero 15 de 2007.

En y para los Estados Unidos y demás países del exterior, para ser mantenida y usufructuada por PPG Industries Ohio, Inc, sus sucesores, beneficiarios y representantes legales, con respecto a los plenos términos por los cuales dichas Cartas de Patente puedan ser expedidas, en su totalidad tal como si las mismas hubiesen sido mantenidas y usufructuadas por nosotros de no haberse producido la cesión o la venta.

Y, por la presente, autorizamos a PPG Industries Ohio, Inc, para ejecutar la aplicación para la misma y para recibir las Cartas de Patente sobre dicha invención en cualquier o todos los países del exterior, o a cualquier otro nombre a su elección.

Y, por la presente acordamos y aceptamos que ejecutaremos o procuraremos tomar las acciones necesarias para asegurar el título de dicha invención y las Cartas de Patente; y que nosotros, en cualquier momento, a solicitud y costo de PPG Industries Ohio, Inc, ejecutaremos y enviaremos cualquiera y todos los documentos que se estimen necesarios o deseables para perfeccionar el título sobre dicha invención en cualquier Carta de Patente que puedan requerirse en el futuro para PPG Industries Ohio, Inc, sus sucesores, beneficiarios u otros representantes legales, y que nosotros en cualquier momento, a solicitud y costo de PPG Industries Ohio, Inc, testificaremos en cualquier diligencia judicial, firmaremos documentos legales y ejecutaremos cualquier aplicación adicional, divisional, de continuidad o reexpedición para las patentes sobre dicha invención, o sobre cualquier parte de ésta, efectuaremos declaraciones bajo juramento y, en términos generales ejecutaremos todos los actos legales para asistir a PPG Industries Ohio, Inc,

Traducción de un documento escrito en Idioma Inglés. Noviembre 3 de 2008

sus sucesores, beneficiarios u otros representantes legales para obtener y exigir la protección de la patente en todos los países, sin futuras compensaciones, pero a cargo de PPG Industries Ohio, Inc, sus sucesores, beneficiarios u otros representantes legales.

Y, por la presente autorizamos y le solicitamos al Comisionado de Patentes y Marcas Registradas para expedir cualquiera y todas las Cartas de Patente de los Estados Unidos para dicha invención o resultantes de dicha aplicación, o para cualquier división, reexpedición o extensión de las mismas a favor de PPG Industries Ohio, Inc, como única beneficiaria.

En testimonio de lo anterior, hemos firmado el presente documento.

Firma ilegible
Mathhew S. Scott.

Commonwealth de Pensilvana
Condado de Allegheny

En este día, 13 del mes de Febrero de 2007, ante mí, compareció personalmente el anterior, Mathhew S. Scott, quien reconoció la firma anterior como suya, y que firmó, selló y envió el anterior documento como un acto libre y voluntario de su parte para los propósitos establecidos en el mismo.

Firma ilegible
Notario Público
Sello lee
Commonwealth del Estado de Pensilvana
Sello Notarial
Karen A. Rehner. Notario Público. Hampton Twp. Condado de Alleghny. Comisión vigente hasta Noviembre 17 de 2007.

Firma ilegible
Richard F. Syput

Commonwealth de Pensilvana
Condado de Allegheny

En este día, 13 del mes de Febrero de 2007, ante mí, compareció personalmente el anterior, Richard F. Syput, quien reconoció la firma anterior como suya, y que firmó, selló y envió el anterior documento como un acto libre y voluntario de su parte para los propósitos establecidos en el mismo.

Firma ilegible
Notario Público
Sello lee
Commonwealth del Estado de Pensilvana
Sello Notarial
Karen A. Rehner. Notario Público. Hampton Twp. Condado de Alleghny. Comisión vigente hasta Noviembre 17 de 2007.

Traducción de un documento escrito en Idioma Inglés. Noviembre 3 de 2008

Firma ilegible
Steven R. Zawacky

En este día, 15 del mes de Febrero de 2007, ante mí, compareció personalmente el anterior, Steven R. Zawacky, quien reconoció la firma anterior como suya, y que firmó, selló y envió el anterior documento como un acto libre y voluntario de su parte para los propósitos establecidos en el mismo.

Firma ilegible
Notario Público
Sello lee
Commonwealth del Estado de Pensilvania
Sello Notarial
Karen A. Rehner. Notario Público. Hampton Twp. Condado de Alleghny. Comisión
vigente hasta Noviembre 17 de 2007.

Es fiel traducción del documento que he tenido a la vista
E-mail: legomez2@tutopia.com

LUIS ENRIQUE GOMEZ V. - Traductor Oficial
Resolución 283 / 88 Ministerio de Justicia
C.C. 438.449 Usaquén D.C. Colombia S.A.

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
15 November 2007 (15.11.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/130838 A2

(51) International Patent Classification:

C25D 7/00 (2006.01) C25D 13/04 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2007/067474

(22) International Filing Date: 26 April 2007 (26.04.2007)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

11/415,582 2 May 2006 (02.05.2006) US
11/610,069 13 December 2006 (13.12.2006) US

(71) Applicant (for all designated States except US): PPG INDUSTRIES OHIO, INC. [US/US]; 3800 West 143rd Street, Cleveland, Ohio 44111 (US).

(72) Inventors: SCOTT, Matthew, S.; 956 Lovington Drive, Pittsburgh, Pennsylvania 15216 (US). SYPUT, Richard, F.; 148 Illinois Drive, Lower Burrell, Pennsylvania 15068 (US). ZAWACKY, Steven, R.; 124 Old English Road, Pittsburgh, Pennsylvania 15237 (US).

(74) Agents: PALLADINO, Donald, R. et al.; PPG Industries, Inc., One PPG Place, Pittsburgh, Pennsylvania 15272 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

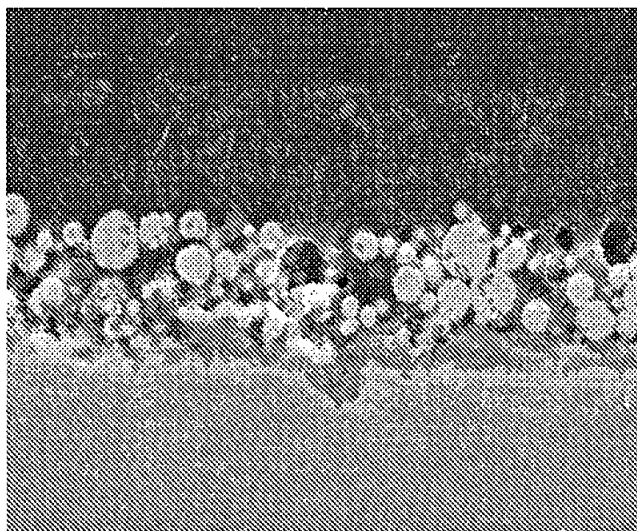
- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii))

Published:

- without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: COATING COMPOSITIONS EXHIBITING CORROSION RESISTANCE PROPERTIES, RELATED COATED ARTICLES AND METHODS



(57) Abstract: Disclosed are coating compositions, such as primer compositions, suitable for providing corrosion protection to metal substrates, as well as related coated articles and methods.

WO 2007/130838 A2

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
15 November 2007 (15.11.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/130838 A3

(51) International Patent Classification:

C25D 7/00 (2006.01) C09D 5/10 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01) C23C 30/00 (2006.01)
C25D 13/20 (2006.01) C25D 13/04 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2007/067474

(22) International Filing Date: 26 April 2007 (26.04.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

11/415,582 2 May 2006 (02.05.2006) US
11/610,069 13 December 2006 (13.12.2006) US

(71) Applicant (for all designated States except US): PPG INDUSTRIES OHIO, INC. [US/US]; 3800 West 143rd Street, Cleveland, Ohio 44111 (US).

(72) Inventors: SCOTT, Matthew, S.; 956 Lovington Drive, Pittsburgh, Pennsylvania 15216 (US). SYPUT, Richard, F.; 148 Illinois Drive, Lower Burrell, Pennsylvania 15068 (US). ZAWACKY, Steven, R.; 124 Old English Road, Pittsburgh, Pennsylvania 15237 (US).

(74) Agents: PALLADINO, Donald, R. et al.; PPG Industries, Inc., One PPG Place, Pittsburgh, Pennsylvania 15272 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarations under Rule 4.17:

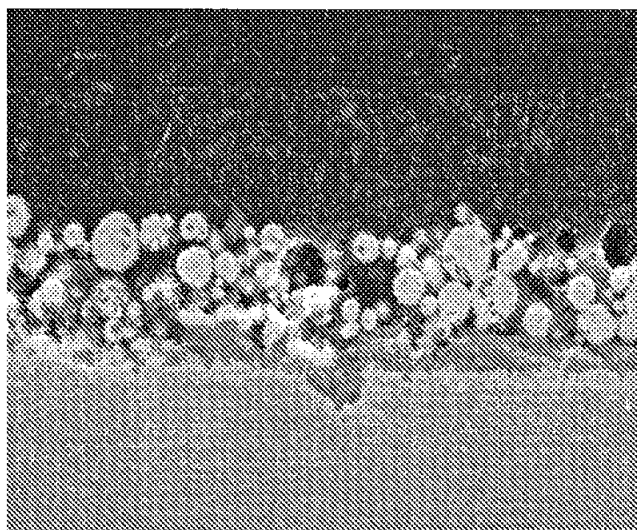
- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii))

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(88) Date of publication of the international search report:
25 September 2008

(54) Title: COATING COMPOSITIONS EXHIBITING CORROSION RESISTANCE PROPERTIES, RELATED COATED ARTICLES AND METHODS



(57) Abstract: Disclosed are coating compositions, such as primer compositions, suitable for providing corrosion protection to metal substrates, as well as related coated articles and methods.

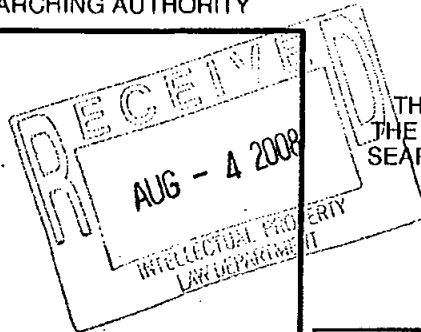
PATENT COOPERATION TREAT

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:

PPG INDUSTRIES, INC.
Attn. Palladino, Donald R.
Intellectual Property Dept.
One PPG Place
Pittsburgh, PA 15272
ETATS-UNIS D'AMERIQUE



NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT AND
THE WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL
SEARCHING AUTHORITY, OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)

Date of mailing (day/month/year)	31/07/2008
Applicant's or agent's file reference 2116A1-P1	FOR FURTHER ACTION See paragraphs 1 and 4 below
International application No. PCT/US2007/067474	International filing date (day/month/year) 26/04/2007
Applicant PPG INDUSTRIES OHIO, INC.	

1. ☒ The applicant is hereby notified that the International search report and the written opinion of the International Searching Authority have been established and are transmitted herewith.

Filing of amendments and statement under Article 19:

The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the International Application (see Rule 46):

When? The time limit for filing such amendments is normally two months from the date of transmittal of the International Search Report.

Where? Directly to the International Bureau of WIPO, 34 chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland, Facsimile No.: (41-22) 338.82.70

For more detailed instructions, see the notes on the accompanying sheet.

2. ☐ The applicant is hereby notified that no International search report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect and the written opinion of the International Searching Authority are transmitted herewith.
3. ☐ **With regard to the protest** against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:
- ☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.
- ☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. Reminders

Shortly after the expiration of **18 months** from the priority date, the international application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau as provided in Rules 90bis.1 and 90bis.3, respectively, before the completion of the technical preparations for international publication.

The applicant may submit comments on an informal basis on the written opinion of the International Searching Authority to the International Bureau. The International Bureau will send a copy of such comments to all designated Offices unless an international preliminary examination report has been or is to be established. These comments would also be made available to the public but not before the expiration of 30 months from the priority date.

Within **19 months** from the priority date, but only in respect of some designated Offices, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase **until 30 months** from the priority date (in some Offices even later); otherwise, the applicant must, **within 20 months** from the priority date, perform the prescribed acts for entry into the national phase before those designated Offices.

In respect of other designated Offices, the time limit of **30 months** (or later) will apply even if no demand is filed within 19 months.

See the Annex to Form PCT/IB/301 and, for details about the applicable time limits, Office by Office, see the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters and the WIPO Internet site.

Name and mailing address of the International Searching Authority  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Nadine Klop
--	---------------------------------------

Form PCT/ISA/220 (October 2005)

(See notes on accompanying sheet)

NOTES TO FORM PCT/ISA/220

These Notes are intended to give the basic instructions concerning the filing of amendments under article 19. The Notes are based on the requirements of the Patent Cooperation Treaty, the Regulations and the Administrative Instructions under that Treaty. In case of discrepancy between these Notes and those requirements, the latter are applicable. For more detailed information, see also the *PCT Applicant's Guide*, a publication of WIPO.

In these Notes, "Article", "Rule", and "Section" refer to the provisions of the PCT, the PCT Regulations and the PCT Administrative Instructions, respectively.

INSTRUCTIONS CONCERNING AMENDMENTS UNDER ARTICLE 19

The applicant has, after having received the international search report and the written opinion of the International Searching Authority, one opportunity to amend the claims of the international application. It should however be emphasized that, since all parts of the international application (claims, description and drawings) may be amended during the International preliminary examination procedure, there is usually no need to file amendments of the claims under Article 19 except where, e.g. the applicant wants the latter to be published for the purposes of provisional protection or has another reason for amending the claims before international publication. Furthermore, it should be emphasized that provisional protection is available in some States only (see *PCT Applicant's Guide*, Volume I/A, Annexes B1 and B2).

The attention of the applicant is drawn to the fact that amendments to the claims under Article 19 are not allowed where the International Searching Authority has declared, under Article 17(2), that no international search report would be established (see *PCT Applicant's Guide*, Volume I/A, paragraph 296).

What parts of the international application may be amended?

Under Article 19, only the claims may be amended.

During the International phase, the claims may also be amended (or further amended) under Article 34 before the International Preliminary Examining Authority. The description and drawings may only be amended under Article 34 before the International Examining Authority.

Upon entry into the national phase, all parts of the international application may be amended under Article 28 or, where applicable, Article 41.

When?

Within 2 months from the date of transmittal of the international search report or 16 months from the priority date, whichever time limit expires later. It should be noted, however, that the amendments will be considered as having been received on time if they are received by the International Bureau after the expiration of the applicable time limit but before the completion of the technical preparations for international publication (Rule 46.1).

Where not to file the amendments?

The amendments may only be filed with the International Bureau and not with the receiving Office or the International Searching Authority (Rule 46.2).

Where a demand for international preliminary examination has been/is filed, see below.

How?

Either by cancelling one or more entire claims, by adding one or more new claims or by amending the text of one or more of the claims as filed.

A replacement sheet must be submitted for each sheet of the claims which, on account of an amendment or amendments, differs from the sheet originally filed.

All the claims appearing on a replacement sheet must be numbered in Arabic numerals. Where a claim is cancelled, no renumbering of the other claims is required. In all cases where claims are renumbered, they must be renumbered consecutively (Section 205(b)).

The amendments must be made in the language in which the international application is to be published.

What documents must/may accompany the amendments?

Letter (Section 205(b)):

The amendments must be submitted with a letter.

The letter will not be published with the international application and the amended claims. It should not be confused with the "Statement under Article 19(1)" (see below, under "Statement under Article 19(1)").

The letter must be in English or French, at the choice of the applicant. However, if the language of the international application is English, the letter must be in English; if the language of the international application is French, the letter must be in French.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference 2116A1-P1	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, Item 5 below.	
International application No. PCT/US2007/067474	International filing date (day/month/year) 26/04/2007	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 02/05/2006
Applicant PPG INDUSTRIES OHIO, INC.		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 5 sheets.

☐ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed
☐ a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. ☐ This international search report has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6b/s(a)).

c. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box No. II)

3. ☒ **Unity of invention is lacking** (see Box No. III)

4. With regard to the **title**,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract**,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority

6. With regard to the **drawings**,

a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. 1a

- ☒ as suggested by the applicant
☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure
☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention

b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/067474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C25D7/00 C23C28/00 C25D13/20 C09D5/10 C23C30/00
ADD. C25D13/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C25D C23C C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

ADD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 346 143 A (YOUNG JR CHARLES L ET AL) 24 August 1982 (1982-08-24) claims 1,7,9,10,13-15 column 1, lines 7-30 column 1, line 66 - column 2, line 8 column 3, lines 35-54 column 4, line 57 - column 6, line 42 column 7, lines 31-41; tables I-V <i>already cited in US</i>	1-4, 11-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 June 2008

Date of mailing of the international search report

31/07/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gault, Nathalie

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2007/067474

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers allsearchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search reportcovers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1(partly),2-4, 11-15

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1(partly),2-4, 11-15

metal article comprising a zinc-rich primer coating and an electrodeposited coating

2. claims: 1 (partly), 5-10,16-19,20, 21 (partly), 25-29

A coating composition comprising metal, preferably metal particles and a film-forming binder comprising a hybrid organic-inorganic copolymer formed from a titanate or partial hydrolysate thereof and a polyfunctional polymer or of specific structure, preferably chrome-free

3. claims: 21 (partly),22-24, 30-35,38

A metal substrate coated with a porous coating comprising metal particles, preferably non-spherical particles, the metal having a greater ionisation tendency than that of the metal substrate

4. claims: 36,37

A method for making a coating composition comprising non spherical metal particles

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2007/067474

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4346143	A	24-08-1982	CA	1102636 A1	09-06-1981

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (PCT Rule 43bis.1)

To: see form PCT/ISA/220		Date of mailing (day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)	
Applicant's or agent's file reference see form PCT/ISA/220		FOR FURTHER ACTION See paragraph 2 below	
International application No. PCT/US2007/067474	International filing date (day/month/year) 26.04.2007	Priority date (day/month/year) 02.05.2006	
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC INV. C25D7/00 C23C28/00 C25D13/20 C09D5/10 C23C30/00 ADD. C25D13/04			
Applicant PPG INDUSTRIES OHIO, INC.			

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☒ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☒ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA: European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Date of completion of this opinion see form PCT/ISA/210	Authorized Officer Gault, Nathalie Telephone No. +31 70 340-1056
--	--	--

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:
 - ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).
2. ☒ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a))
3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material:
 - ☐ a sequence listing
 - ☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material:
 - ☐ on paper
 - ☐ in electronic form
 - c. time of filing/furnishing:
 - ☐ contained in the international application as filed.
 - ☐ filed together with the international application in electronic form.
 - ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
5. Additional comments:

Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of

- ☐ the entire international application
- ☒ claims Nos. 1 (partly), 5-10, 16-38

because:

- ☐ the said international application, or the said claims Nos. relate to the following subject matter which does not require an international search (*specify*):
- ☐ the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):
- ☐ the claims, or said claims Nos. are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed (*specify*):
- ☒ no international search report has been established for the whole application or for said claims Nos. 1 (partly), 5-10, 16-38
- ☐ a meaningful opinion could not be formed without the sequence listing; the applicant did not, within the prescribed time limit:
 - ☐ furnish a sequence listing on paper complying with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions, and such listing was not available to the International Searching Authority in a form and manner acceptable to it.
 - ☐ furnish a sequence listing in electronic form complying with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions, and such listing was not available to the International Searching Authority in a form and manner acceptable to it.
 - ☐ pay the required late furnishing fee for the furnishing of a sequence listing in response to an invitation under Rules 13ter.1(a) or (b).
- ☐ a meaningful opinion could not be formed without the tables related to the sequence listings; the applicant did not, within the prescribed time limit, furnish such tables in electronic form complying with the technical requirements provided for in Annex C-bis of the Administrative Instructions, and such tables were not available to the International Searching Authority in a form and manner acceptable to it.
- ☐ the tables related to the nucleotide and/or amino acid sequence listing, if in electronic form only, do not comply with the technical requirements provided for in Annex C-bis of the Administrative Instructions.
- ☐ See Supplemental Box for further details

Box No. IV Lack of unity of invention

1. ☒ In response to the invitation (Form PCT/ISA/206) to pay additional fees, the applicant has, within the applicable time limit:
- ☐ paid additional fees
 - ☐ paid additional fees under protest and, where applicable, the protest fee
 - ☐ paid additional fees under protest but the applicable protest fee was not paid
 - ☒ not paid additional fees
2. ☐ This Authority found that the requirement of unity of invention is not complied with and chose not to invite the applicant to pay additional fees.
3. This Authority considers that the requirement of unity of invention in accordance with Rule 13.1, 13.2 and 13.3 is
- ☐ complied with
 - ☒ not complied with for the following reasons:
see separate sheet
4. Consequently, this report has been established in respect of the following parts of the international application:
- ☐ all parts.
 - ☒ the parts relating to claims Nos. 1(partly),2-4, 11-15

Box No. V Reasoned statement under Rule 43b/s.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>4</u>
	No: Claims	<u>1-3,11-15</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-4,11-15</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-4,11-15</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2007/067474

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

R Item IV.

Specification according to rule 40.1 PCT of the reasons for which the international application PCT/US2007/067474 is not considered as complying with the requirement of unity of invention according to Art. 3(4)(iii) PCT and Rule 13 PCT.

According to the PCT International Search and Examination Guidelines, Part III, 10.06 (as in force from March 25, 2004), unity of invention has to be considered in the first place only in relation to the independent claims.

There are 6 independent claims:

- claim 1 directed to a metal article comprising a zinc-rich primer coating and an electrodeposited coating
- claim 16 directed to a chrome-free coating composition comprising metal particles and a film-forming binder comprising a hybrid organic-inorganic copolymer formed from a titanate or partial hydrolysate thereof and a polyfunctional polymer
- claim 20 directed to a coating composition comprising metal particles and a film-forming binder of specific structure
- claim 21 directed to a metal substrate coated with a porous coating comprising non-spherical metal particles, the metal having a greater ionisation tendency than that of the metal substrate
- claim 36 directed to a method for making a coating composition comprising non spherical metal particles
- claim 38 directed to a metal substrate coated with a porous coating comprising metal particles, the metal having a greater ionisation tendency than that of the metal substrate and further deposited with a second coating

It appears that within these independent claims unity does not exist for the following reasons:

- A) The "same" or "corresponding" technical feature between these independent claims is the provision of a metal containing primer. This feature is already known from D1 (US4346143, claim 1, col.1 l.66-68), where a zinc rich primer is described. Therefore, this feature is not a special (new and inventive) technical feature. Thus, no "same" or "corresponding" special technical features could be found between the independent claims 1,16,20,21,36 and 38, as required by Rule 13.2 PCT.

B) Also the common problem underlying the invention, that of providing coating compositions that can impart corrosion protection to metal substrates even when applied at relatively low film thickness as well as effective adhesion to metal substrate (page 3 par. 9 of the present application), is already known, see D1 (col.1 l. 7-15)

No other common problem could be found which could serve as the general inventive concept required by Rule 13.1 PCT.

Consequently, these claims are not unitary according to Rule 13 PCT.

C) Thus, the application is split into 4 groups of (alleged) inventions:

Group I: claim 1 (partly), 2-4,11-15 directed to a metal article comprising a zinc-rich primer coating and an electrodeposited coating

Group II: claim 1 (partly), 5-10,16-19, 20 , 21 (partly), 25-29 directed to a coating composition comprising metal, preferably metal particles and a film-forming binder comprising a hybrid organic-inorganic copolymer formed from a titanate or partial hydrolysate thereof and a polyfunctional polymer of specific structure, preferably chrome-free

Group III: claim 21 (partly), 22-24,30-35, 38 directed to a metal substrate coated with a porous coating comprising metal particles, preferably non-spherical particles, the metal having a greater ionisation tendency than that of the metal substrate

Group IV: claim 36-37 directed to a method for making a coating composition comprising non spherical metal particles

According to Article 17(3)(a) PCT the ISA shall establish the International Search Report on those parts of the International Application which relate to the invention first mentioned in the claims, i.e., the above mentioned group I. The required additional fees were not paid within the prescribed time limit, thus the present opinion is directed to group I.

Re Item V.

1 Reference is made to the following document:

D1 : US 4 346 143 A (YOUNG JR CHARLES L ET AL) 24 August 1982

2 Document D1 discloses (the references in parentheses applying to this document): a metal article (col. 3 l. 35-39) coated with a multi-component composite coating comprising a zinc-rich primer coating (col. 4 l. 57-col. 6 l. 42) and an electrodeposited

coating (col 7, l. 31-41) deposited over at least a portion of the zinc-rich primer coating (claim 1, 13-15). Thickness of the primer coating in D1 lies within 0.5 and 0.8 mil (col.7 l. 5-12) and is exemplified within 0.55-0.6. As stated therein, for economy reasons and for application in the field of automotive industry, applied coatings are thin. Conventional electrocoating when applied for such uses are also by definition thin. Resistance to corrosion is also demonstrated in D1 (see Table I-V).

3 INDEPENDENT CLAIM 1

As can be seen from the above, document D1 discloses in combination all the features defined in independent claim 1. Hence the subject-matter of this claim is not new (Article 33(2) PCT).

4 DEPENDENT CLAIMS 2-4, 11-15

Dependent claims 2-4, 11-15 do not contain any features which, in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements of the PCT in respect of novelty and/or inventive step (Article 33(2) and (3) PCT).

Re Item VIII.

The relative term "zinc-rich" used in claim 1 has no well-recognised meaning and leaves the reader in doubt as to the meaning of the technical features to which it refers, thereby rendering the definition of the subject-matter of said claims unclear, Article 6 PCT.

It is clear from the description on pages 2 par. 7 and the comparative example of Table 5 on page 27 that the presence of zinc particles is essential to the definition of the invention. Since independent claim 1 does not contain this feature it does not meet the requirement following from Article 6 PCT taken in combination with Rule 6.3(b) PCT that any independent claim must contain all the technical features essential to the definition of the invention.

**COMPOSICIONES DE RECUBRIMIENTO QUE EXHIBEN PROPIEDADES DE
RESISTENCIA A LA CORROSIÓN,
ARTÍCULOS RECUBIERTOS Y MÉTODOS RELACIONADOS**

5 CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento, tales como composiciones de imprimación, adecuadas para proporcionar protección a la corrosión a
10 sustratos metálicos, como así también a artículos y métodos relacionados.

INFORMACION SOBRE ANTECEDENTES

15 [0002] La protección de metales de la oxidación (formación de herrumbre) y la corrosión subsecuente tiene muchas veces una importancia vital, tal como, por ejemplo, cuando tales metales se utilizan para construir componentes incorporados en partes automotrices, aeronáuticas, arquitecturales y otras
20 estructuras y partes industriales. Se han empleado varios métodos para lograr diversos niveles de protección a la corrosión.

[0003] En algunos casos, se utiliza un proceso de galvanización para impartir protección a la corrosión a
25 superficies metálicas. Este proceso implica la aplicación sobre un sustrato metálico de una película metálica depositada a partir de un lingote metálico mediante inmersión en caliente o galvanoplastia. El metal de la película metálica tiene muchas veces una tendencia de ionización mayor
30 que el metal del sustrato metálico. Como resultado, mientras que se mantenga un contacto físico entre la película metálica del sustrato, teóricamente se oxida preferencialmente la película, mientras que el sustrato subyacente, que actúa como

un conductor eléctrico para transferir electrones de la película metálica a oxígeno, está protegido.

[0004] La galvanización, sin embargo, no es ideal en todas las situaciones. Por ejemplo, cuando se utiliza galvanización mediante inmersión en caliente, es difícil, 5 sino imposible, controlar el espesor de la película metálica. Como resultado, la galvanización por inmersión en caliente usualmente no es adecuada en los casos en los cuales se requiere una protección a la corrosión para artículos 10 metálicos relativamente pequeños con formas complejas, tales como elementos de sujeción, por ejemplo, tuercas, pernos y similares. La galvanización mediante galvanoplastia, por otro lado, si bien muchas veces permite un control mejorado del espesor de la película con respecto a la galvanización por inmersión en caliente, puede ser un proceso costoso 15 debido a, por ejemplo, la necesidad de prevenir el "resquebrajamiento por hidrógeno" [hydrogen embrittlement]. Se conoce que este fenómeno ocurre durante el proceso de electrodeposición, cuando el hidrógeno es absorbido y 20 atrapado en el artículo metálico recubierto. Subsecuentemente, el hidrógeno puede causar defectos. Como resultado, adicionalmente, muchas veces se emplean etapas de proceso costosas para minimizar o prevenir el resquebrajamiento por hidrógeno.

[0005] En algunos casos, los sustratos metálicos están 25 protegidos mediante el uso de recubrimientos imprimadores resistentes a la corrosión que incorporan partículas metálicas, muchas veces zinc, como pigmento metálico. Estas composiciones de recubrimiento producen un recubrimiento que 30 utiliza el mismo mecanismo para la protección a la corrosión como el de las películas metálicas resultantes de la galvanización. Tales composiciones de recubrimiento, a las cuales muchas veces se hace referencia como "imprimadores ricos en zinc", frecuentemente tienen un rendimiento superior

que la galvanización y se aplican comunmente a un sustrato metálico mediante un procedimiento de baño y centrifugado. Estas composiciones incorporan muchas veces como pigmento metálico partículas de zinc, frecuentemente escamas de zinc, en combinación con un ligante orgánico, tal como una resina epoxi, y/o un ligante inorgánico, tal como un silicato.

[0006] Si bien los "imprimadores ricos en zinc" desarrollados hasta ahora son adecuados en muchas aplicaciones, tienen ciertas desventajas que pueden hacerlos deficientes en algunos casos. Por ejemplo, se consideró que para ser efectivas estas composiciones deberían depositar una capa continua de pigmento metálico, tal como zinc, sobre el sustrato metálico. Cuando se utiliza un polvo, que es relativamente poco costoso, muchas veces es importante aplicar la composición con un espesor de película relativamente grande, usualmente mayor de 3 mils (76,2 micrones), para asegurar que se deposite una capa continua de pigmento metálico. El uso de películas tan gruesas, desde luego, es indeseable desde un punto de vista de costos. Dichas películas gruesas también pueden hacer que el uso de tales composiciones sea poco práctico cuando se requiere una protección a la corrosión para artículos metálicos relativamente pequeños con formas complejas, tales como elementos de sujeción, por ejemplo, tuercas, pernos y similares.

[0007] Como resultado de esta deficiencia percibida, muchas veces se utilizan escamas metálicas, tales como escamas de zinc, como pigmento metálico en composiciones imprimadoras ricas en zinc. El uso de estas estructuras delgadas en forma similar a placas puede resultar en la deposición de una película continua de pigmento metálico, aún cuando la composición se deposita con un espesor de película relativamente bajo, aún menor de 1 mil (25,4 micrones). La naturaleza de estos materiales, sin embargo, causa muchas

veces que el recubrimiento resultante exhiba una adhesión pobre a un sustrato metálico, como así también a recubrimientos aplicados subsecuentemente. Por lo tanto, muchas veces se aplican sobre el imprimador hasta cuatro
5 aplicaciones por inmersión de una composición de recubrimiento coloreada a base de solvente (frecuentemente el color deseado es negro). Además, las composiciones de recubrimiento electrodepositables, a base de agua, que muchas veces son deseables para el uso como composiciones de
10 recubrimiento inhibidoras de la corrosión, muchas veces no se adhieren a imprimadores ricos en zinc que dependen del uso de escamas de zinc comerciales.

[0008] Una desventaja que se observó en el uso de ligantes inorgánicos en composiciones imprimadoras ricas en zinc es
15 que tienden a ser quebradizas y que, por lo tanto, la composición imprimadora rica en zinc resultante puede ser polvorienta y exhibir una adhesión pobre al sustrato metálico. Esta deficiencia es particularmente problemática cuando se trata de recubrir pequeñas partes, tales como
20 elementos de sujeción, que son manejados a granel. En este proceso, las partes muchas veces están en contacto entre sí. Como resultado, cuando se aplica a las partes una película quebradiza, de pobre adhesión, la película se daña fácilmente cuando las partes llegan a estar en contacto entre sí durante
25 el proceso de recubrimiento. Este daño conduce a un comportamiento pobre en la resistencia a la corrosión.

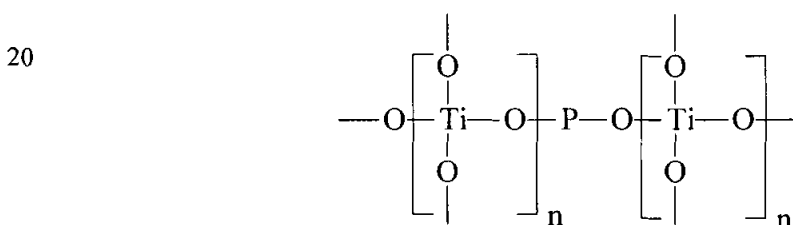
[0009] Como resultado, sería deseable proporcionar composiciones de recubrimiento que pueden impartir niveles deseables de protección a la corrosión a sustratos metálicos,
30 aún al ser aplicadas con un espesor de película relativamente bajo. Además, sería deseable proporcionar tales composiciones de recubrimiento que sean flexibles y adhieran bien a sustratos metálicos, como así también a composiciones de recubrimiento electrodepositables acuosas aplicadas

subsecuentemente, para proporcionar un color deseado y un nivel deseable de protección a la corrosión a un artículo metálico, tales como pequeñas partes metálicas con formas complejas, tales como elementos de sujeción, por ejemplo, 5 tuercas, pernos y similares.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0010] En ciertos casos, la presente invención se dirige a composiciones de recubrimiento que comprenden: (a) partículas metálicas; y (b) un ligante formador de película que 10 comprende un copolímero híbrido orgánico-inorgánico formado a partir de: (i) un titanato y/o un hidrolisado parcial del mismo; y (ii) un polímero polifuncional que tiene grupos funcionales que pueden reaccionar con grupos alcoxi del titanato y/o el hidrolisado parcial del mismo.

15 [0011] En otros casos, la presente invención se dirige a composiciones de recubrimiento que comprenden: (a) partículas metálicas; y (b) un ligante formador de película que comprende una estructura representada por la fórmula general:



25 donde P es el residuo de un polímero polifuncional, y cada n es un entero que tiene un valor de 1 o mayor y que puede ser igual o diferente.

[0012] En aún otros casos, la presente invención se dirige a composiciones imprimadoras ricas en zinc que comprenden: 30 (a) partículas de zinc que están presentes en una cantidad de al menos 70 por ciento en peso, en base al peso total de la composición; y (b) un ligante formado a partir de un titanato.

[0013] En aún otros casos, la presente invención está dirigida a artículos metálicos al menos parcialmente recubiertos con un recubrimiento compuesto, de componentes múltiples que comprende: (a) un recubrimiento imprimador rico en zinc; y (b) un recubrimiento electrodepositado, depositado sobre al menos una porción del recubrimiento imprimador rico en zinc. Estos artículos de la presente invención son resistentes a la corrosión después de 500 horas de exposición, cuando el espesor total de la película seca combinada del imprimador rico en zinc y el recubrimiento electrodepositado no es mayor de 1,5 mils (38,1 micrones).

[0014] En otros casos, la presente invención está dirigida a artículos metálicos al menos parcialmente recubiertos con un recubrimiento compuesto, de componentes múltiples que comprende: (a) un recubrimiento imprimador rico en zinc; y (b) un recubrimiento electrodepositado, depositado sobre al menos una porción del recubrimiento imprimador rico en zinc, donde el espesor total de la película seca combinada del imprimador rico en zinc y el recubrimiento electrodepositado no es mayor de 1,5 mils (38,1 micrones) y donde los artículos son resistentes a la corrosión después de 500 horas de exposición.

[0015] La presente invención está dirigida a métodos para proporcionar artículos metálicos que comprenden una superficie resistente a la corrosión después de 500 horas de exposición, método que comprende: (a) depositar un recubrimiento imprimador rico en zinc sobre al menos una porción de la superficie, donde el recubrimiento imprimador rico en zinc se deposita a partir de una composición que comprende: (i) partículas de zinc presentes en la composición en una cantidad de al menos 50 por ciento en peso, en base al peso total de la composición, y (ii) un ligante formado a partir de un titanato; y (b) electrodepositar un recubrimiento sobre al menos una porción del recubrimiento

imprimador rico en zinc, donde el espesor total de la película seca combinada del imprimador rico en zinc y el recubrimiento electrodepositado no es mayor de 1,5 mils (38,1 micrones).

5 [0016] En ciertos casos, la presente invención se dirige a sustratos metálicos al menos parcialmente recubiertos con un recubrimiento poroso que comprende partículas metálicas no esféricas, donde las partículas metálicas comprenden un metal que tiene una tendencia de ionización mayor que la del
10 sustrato metálico.

[0017] En aún otros casos, la presente invención se dirige a sustratos metálicos al menos parcialmente recubiertos con un recubrimiento compuesto multi-componente que comprende:
(a) un recubrimiento poroso que comprende partículas
15 metálicas no esféricas, donde las partículas metálicas comprenden un metal que tiene una tendencia de ionización mayor que el sustrato metálico; y (b) un recubrimiento electrodepositado, depositado sobre al menos una porción del recubrimiento poroso. En ciertas realizaciones, estos
20 sustratos de la presente invención son resistentes a la corrosión después de 500 horas de exposición, cuando el espesor total de la película seca combinada del recubrimiento poroso y el recubrimiento electrodepositado no es mayor de 1,5 mils (38,1 micrones).

25 [0018] En aun otros casos, la presente invención se dirige a métodos para recubrir un sustrato metálico que comprende:
(a) depositar un recubrimiento poroso que comprende
partículas metálicas no esféricas, donde las partículas
metálicas comprenden un metal que tiene una tendencia de
30 ionización mayor que el sustrato metálico, sobre al menos una porción del sustrato; y (b) electrodepositar una composición de recubrimiento sobre al menos una porción del recubrimiento
poroso.

[0019] En otros casos, la presente invención se dirige a métodos para preparar una composición de recubrimiento que comprende partículas metálicas no esféricas, métodos que comprenden: (a) preparar una composición que comprende: (i) 5 partículas metálicas generalmente esféricas, (ii) un ligante; y (iii) un diluyente; y (b) convertir al menos algunas de las partículas metálicas generalmente esféricas a partículas no esféricas en presencia del ligante y el diluyente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

10 [0020] Las Figuras 1a y 1b son imágenes de micrografía electrónica de barrido ("SEM") (aumento aproximado 1000x) de la sección transversal y la superficie, respectivamente, del sustrato recubierto preparado en el Ejemplo 15;

[0021] Las Figuras 2a y 2b son imágenes SEM (aumento 15 aproximado 1000x) de la sección transversal y la superficie, respectivamente, del sustrato recubierto preparado en el Ejemplo 16; y

[0022] las Figuras 3a y 3b son imágenes SEM (aumento 20 aproximado 1000x) de la sección transversal y la superficie, respectivamente, del sustrato recubierto preparado en el Ejemplo 17.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0023] Con el propósito de comprender la descripción detallada siguiente, debe entenderse que la invención puede 25 asumir varias variaciones y secuencias de etapas alternativas, siempre que no se indique específicamente lo contrario. Además, con excepción de cualquiera de los ejemplos operativos, o cuando se indica de otro modo, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de 30 ingredientes utilizados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, deben entenderse en todos los casos como modificados por el término "aproximadamente". Por lo tanto, siempre que no se indique lo contrario, los parámetros numéricos indicados en la memoria descriptiva siguiente y las

reivindicaciones agregadas son aproximaciones que pueden variar en dependencia de las propiedades deseadas que se pretenden obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y sin desear limitar la aplicación de la doctrina de
5 equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y aplicando las técnicas de redondeo ordinarias.

[0024] A pesar de que los rangos y parámetros numéricos
10 que indican el alcance amplio de la invención son aproximaciones, los valores numéricos indicados en los ejemplos específicos son indicados con la mayor precisión posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de
15 la desviación estándar encontrada en las mediciones de ensayo respectivas.

[0025] También, debe entenderse que cualquier rango numérico detallado en ésta tiene la intención de incluir todos los sub-rangos comprendidos en el mismo. Por ejemplo,
20 un rango de "1 a 10" pretende incluir todos los sub-rangos entre (e incluyendo) el valor mínimo indicado de 1 y el valor máximo indicado de 10, es decir, tiene un valor mínimo igual o mayor de 1 y un valor máximo igual o menor de 10.

[0026] En esta solicitud, el uso del singular incluye el
25 plural y el plural comprende el singular, siempre que no se indique específicamente de otro modo. Además, en esta solicitud, el uso de "o" significa "y/o" siempre que no se indique específicamente de otro modo, a pesar de que en ciertos casos puede usarse explícitamente "y/o".

30 [0027] Ciertas realizaciones de la presente invención se dirigen a composiciones de recubrimiento que comprenden partículas metálicas. Las partículas metálicas incorporadas en las composiciones de recubrimiento de la presente invención se seleccionan para tener una tendencia de

ionización mayor que la del sustrato metálico al cual debe aplicarse la composición. Por lo tanto, como sucede frecuentemente, cuando el sustrato metálico es hierro ó una aleación de hierro, tal como acero, las partículas metálicas comprenderán típicamente partículas de zinc, partículas de aluminio, partículas de una aleación zinc-aluminio, o una mezcla de las mismas. En algunos casos, la pureza de las partículas metálicas es de al menos 94% en peso, tal como al menos 95% en peso.

10 [0028] En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento de la presente invención son composiciones imprimadoras ricas en zinc. Según lo usado en ésta, el término "composición imprimadora rica en zinc" se refiere a composiciones que comprenden partículas de zinc, tales como
15 polvo de zinc, polvillo de zinc y/o escamas de zinc, que están presentes en la composición en una cantidad de al menos 50 por ciento en peso, en muchos casos al menos 70 por ciento en peso, tal como 70 a 95 por ciento en peso, ó, en algunos casos, 85 a 95 por ciento en peso, estando basados los
20 porcentajes en peso sobre el peso total de sólidos en la composición, es decir, el peso seco de la composición.

[0029] El tamaño de partícula de las partículas metálicas, tales como partículas de zinc, puede variar. Además, la forma (o morfología) de las partículas, tales como partículas
25 de zinc, puede variar. Por ejemplo, generalmente pueden usarse morfologías esféricas, como así también partículas que son cúbicas, tienen forma de plaqueta o son aciculares (alargadas o fibrosas). En algunos casos, las partículas metálicas comprenden un "polvo metálico", lo que, según lo
30 usado en ésta, se refiere a partículas generalmente esféricas que tienen un tamaño particular promedio no mayor de 20 micrones, tal como 2 a 16 micrones. En algunos casos, las partículas metálicas comprenden "polvillo metálico", lo que, según lo usado en ésta, se refiere a un polvo metálico, tal

como polvo de zinc, que tiene un tamaño de partícula promedio de 2 a 10 micrones. En algunos casos, las partículas metálicas comprenden escamas metálicas, tales como escamas de zinc, lo que, según lo usado en ésta, se refiere a partículas
5 que tienen una relación diámetro/espesor diferente a polvo o polvillo (es decir, no una estructura generalmente esférica) y que tienen una dimensión alargada de hasta 100 micrones. En algunos casos, se usan mezclas de polvo, polvillo y/o escamas metálicas.

10 [0030] En ciertas realizaciones, las partículas metálicas utilizadas en las composiciones de recubrimiento de la presente invención comprenden polvo de zinc y/o polvillo de zinc. En ciertas realizaciones, el polvo de zinc está presente en una cantidad de al menos 25 por ciento en peso,
15 tal como al menos 50 por ciento en peso, en algunos casos al menos 80 por ciento en peso, y, en aún otros casos, al menos 90 por ciento en peso, en base al peso total de las partículas metálicas en la composición de recubrimiento:

[0031] Además, en ciertas realizaciones, las composiciones
20 de recubrimiento de la presente invención están sustancialmente libres o, en algunos casos, completamente libres de escamas de zinc. Según lo usado en ésta, el término "sustancialmente libre" significa que el material en discusión ó no está presente, o sólo se encuentra como
25 impureza incidental. En otras palabras, el material no afecta las propiedades de otra sustancia. Según lo usado en ésta, el término "completamente libre" significa que el material no está nunca presente en otra sustancia.

[0032] En ciertas realizaciones, las composiciones de
30 recubrimiento de la presente invención comprenden escamas metálicas que comprenden partículas de aleación de zinc, tales como aleaciones de zinc/aluminio y/o zinc/estaño, entre otras. Tales materiales, que son adecuados para el uso en la presente invención, se describen en la solicitud de Patente

publicada US No. 2004/0206266, desde [0034] hasta [0036],
incorporándose la porción citada en ésta por referencia.
Efectivamente, los inventores han descubierto
sorprendentemente que el agregado de partículas de aleación
5 zinc/estaño en cantidades relativamente pequeñas, es decir,
no mayores de 10 por ciento en peso, en base al peso total de
sólidos en la composición, puede resultar en una mejora
significativa de las propiedades de resistencia a la
corrosión de ciertas composiciones de recubrimiento descritas
10 en ésta. Tales materiales están comercialmente disponibles,
por ejemplo, de Eckart-Werke como STAPA 4 Zn Sn 15.

[0033] Las composiciones de recubrimiento de la presente
invención también comprenden un ligante, tal como un ligante
formador de película. Según lo usado en ésta, el término
15 "ligante" se refiere a un material en el cual las partículas
metálicas están distribuidas y que sirve para ligar la
composición de recubrimiento a un sustrato, ya sea desnudo o
previamente recubierto, tal como un sustrato metálico. Según
lo usado en ésta, el término "ligante formador de película"
20 se refiere a un ligante que forma una película
autosoportante, sustancialmente continua, sobre al menos una
superficie horizontal de un sustrato al eliminar diluyentes
y/o excipientes que pueden estar presentes en la composición.

[0034] En ciertas realizaciones, el ligante formador de
25 película presente en las composiciones de recubrimiento de la
presente invención comprende un copolímero híbrido
orgánico/inorgánico. Según lo usado en ésta, el término
"copolímero" se refiere a un material formado mediante la
polimerización de una mezcla de dos o más compuestos de
30 partida. Según lo usado en ésta, el término "copolímero
híbrido orgánico-inorgánico" se refiere a un copolímero con
unidades inorgánicas repetidas y unidades orgánicas
repetidas. Con el propósito de la presente invención el
término "unidades orgánicas repetidas" incluye unidades

repetidas en base a carbono y/o silicio (si bien el silicio normalmente no se considera como material orgánico), mientras que el término "unidades repetidas inorgánicas" se refiere a unidades repetidas en base a un elemento o elementos
5 diferentes a carbono o silicio.

[0035] En ciertas realizaciones, el ligante formador de película utilizado en ciertas realizaciones de las composiciones de recubierto de la presente invención está formado a partir de un titanato y/o un hidrolisado parcial
10 del mismo. Según lo usado en ésta, el término "titanato" se refiere a un compuesto que comprende cuatro grupos alcoxi, compuesto que está representado por la fórmula $Ti(OR)_4$, donde cada R es individualmente un radical hidrocarbilo que contiene desde, por ejemplo, 1 a 10, tal como 1 a 8, ó, en
15 algunos casos, 2 a 5 átomos de carbono por radical, tales como, por ejemplo, radicales alquilo, radicales cicloalquilo, radicales alquilenilo, radicales arilo, radicales alcarilo, radicales aralquilo, o combinaciones de dos o más de los mismos, es decir, cada R puede ser igual o diferente. Tales
20 materiales, que son adecuados para el uso en la presente invención, se describen en la Patente US No. 6.562.990, desde columna 4, línea 63, hasta columna 5, línea 9, incorporándose la porción citada en ésta por referencia. Materiales comercialmente disponibles, que son ejemplos de
25 titanatos adecuados para el uso en la presente invención, son los productos vendidos por DuPont bajo el nombre comercial TYZOR®, tal como TYZOR TPT, que se refiere a titanato de tetraisopropilo, TYZOR TnBT, que se refiere a titanato de tetra-n-butilo y TYZOR TOT, que se refiere a titanato de
30 tetra-2-etilhexilo.

[0036] En ciertas realizaciones, el titanato utilizado para preparar el ligante formador de película utilizado en ciertas realizaciones de las composiciones de recubrimiento de la presente invención es un titanato quelatado. Titanatos

quelatados adecuados incluyen, pero no están limitados a, productos comercialmente disponibles de DuPont bajo el nombre comercial TYZOR. Titanatos quelatados adecuados también incluyen, pero no están limitados a, los titanatos quelatados descritos en las Patentes US Nos 2.680.108 y 6.562.990, que son incorporadas en esta por referencia. En ciertas realizaciones de la presente invención, se usa un titanato quelatado formado a partir del uso de un agente de quelación que comprende un compuesto de dicarbonilo. Compuestos de dicarbonilo adecuados para ser utilizados en la preparación del compuesto quelatado de titanio utilizado como ligante en ciertas realizaciones de las composiciones de recubrimiento de la presente invención incluyen, pero no están limitados a, los materiales descritos en la Patente US No. 2.680.108, columna 2, líneas 13-16 y la Patente US No. 6.562.990, columna 2, líneas 56-64.

[0037] En ciertas realizaciones de la presente invención, el ligante formador de película se forma a partir de la reacción de un titanato y/o un hidrolisado parcial del mismo, tales como cualquiera de los titanatos y/o titanatos quelatados previamente descritos, con un polímero polifuncional que comprende grupos funcionales que pueden reaccionar con grupos alcoxi del titanato y/o hidrolisado parcial del mismo. Según lo usado en ésta, el término "polímero" incluye oligómeros y tanto homopolímeros como así también copolímeros. Polímeros adecuados incluyen, por ejemplo, polímeros acrílicos, polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano, polímeros de poliéter y polímeros a base de silicona, es decir, polímeros que comprenden una o más unidades $-SiO-$ en la estructura principal. Según lo usado en ésta, el término "polímero polifuncional" se refiere a polímeros que tienen al menos dos grupos funcionales. Según lo usado en ésta, la frase "formado a partir de" indica, por ejemplo, "comprende" en el lenguaje abierto

reivindicatorio. Como tal, una composición o sustancia "formada a partir de" una lista de componentes mencionados se refiere a una composición o sustancia que comprende al menos estos componentes mencionados y que puede comprender además
5 otros componentes no mencionados, durante la formación de la composición o sustancia.

[0038] Según lo indicado, el polímero polifuncional utilizado en la preparación del ligante formador de película de ciertas realizaciones de las composiciones de
10 recubrimiento de la presente invención comprende dos o más grupos funcionales que pueden reaccionar con grupos alcoxi del titanato y/o hidrolisado parcial del mismo. Ejemplos de tales grupos funcionales son grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos de amina primarios, grupos de amina secundarios y
15 grupos ácidos (por ejemplo ácido carboxílico, como así también mezclas de los mismos).

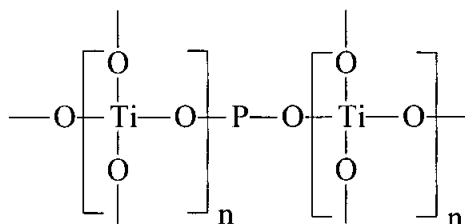
[0039] En ciertas realizaciones, el polímero polifuncional utilizado en la preparación del ligante formador de película de ciertas realizaciones de las composiciones de
20 recubrimiento de la presente invención comprende un compuesto polihidroxilo, es decir, un poliol. Según lo usado en ésta, los términos "compuesto polihidroxilo" y "poliol" se refieren a materiales que tienen un promedio de dos o más grupos hidroxilo por molécula. Polioles adecuados incluyen, pero no
25 están limitados a, aquellos descritos en la Patente U.S. N° 4.046.729, desde columna 7, línea 52, hasta columna 10, línea 35, estando incorporada la parte citada de la misma en ésta por referencia.

[0040] En ciertas realizaciones de la presente invención, el poliol se forma a partir de reactivos que comprenden (i)
30 un poliol, tal como un diol (un material que tiene dos grupos hidroxilo por molécula), que comprende un grupo aromático y
(ii) un óxido de alquileo. En estas realizaciones, el poliol que contiene un grupo aromático, tal como un diol,

puede incluir uno o más anillos aromáticos, y si están presentes más de un anillo, los anillos pueden estar fusionados y/o no fusionados. Ejemplos de dioles que contienen un grupo aromático, adecuados para el uso en la presente invención, son bisfenoles, tales como Bisfenoles A, F, E, M, P y Z. En estas realizaciones, el poliol sufre una extensión de cadena mediante la reacción con un óxido de alquilenos. La porción de alquilenos del óxido de alquilenos puede tener cualquier número de átomos de carbono, y puede estar ramificada o no ramificada. Ejemplos adecuados, pero no limitativos, de óxidos de alquilenos son aquellos que tienen desde 1 a 10 átomos de carbono, tales como aquellos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono. Tales compuestos están ampliamente disponibles comercialmente.

[0041] En estas realizaciones, el poliol puede hacerse reaccionar con el óxido de alquilenos en cualquier relación molar adecuada. Por ejemplo, la relación de diol aromático a óxido de alquilenos puede ser desde 1:1 a 1:10, o aún mayor. Pueden usarse procedimientos de reacción estándar para hacer reaccionar el óxido de alquilenos con uno o más de los grupos hidroxilo del poliol, y para ligar además los grupos de óxido de alquilenos entre sí para una extensión adicional de la cadena. Alternativamente, están disponibles comercialmente materiales adecuados, tales como aquellos de BASF, en su línea MACOL de productos. Un producto adecuado es un material en el cual seis moles de óxido de etileno se hacen reaccionar con un mol de Bisfenol A, comercialmente disponible como MACOL 98B.

[0042] Como resultado, como será aparente de la descripción precedente, el ligante formador de película utilizado en ciertas realizaciones de las composiciones de recubrimiento de la presente invención comprende una estructura representada por la fórmula general:



5

donde P es el residuo de un polímero polifuncional, tal como un poliol, tal como un poliol formado a partir de la reacción de un poliol que comprende un grupo aromático con un óxido de alquileo; y cada n es un entero que tiene un valor de 1 o mayor, tal como 1 a 10, ó, en algunos casos, n es 1, y cada n puede ser igual o diferente. Como será apreciado, para obtener una estructura como la previamente descrita en la cual n es mayor de 1, puede agregarse agua al titanato para formar un hidrolisado parcial. Esto puede realizarse previo al agregado de un polímero polifuncional, durante el agregado del polímero polifuncional, o después del agregado del polímero polifuncional. De otro modo, pueden utilizarse hidrolisados parciales comercialmente disponibles, tales como TYZOR BTP (polititanato de n-butilo).

20 [0043] Los ejemplos de ésta ilustran métodos adecuados para producir un ligante formador de película utilizado en ciertas realizaciones de las composiciones de recubrimiento de la presente invención. En ciertas realizaciones, tal ligante se produce haciendo reaccionar un titanato con un polímero polifuncional en una relación de peso de desde 1 a 6, tal como 3 a 5, partes en peso de titanato, medidas en base al contenido de TiO₂ teórico del ligante resultante, con respecto a una parte en peso del polímero polifuncional. Efectivamente, se descubrió sorprendentemente que el uso de un ligante formador de película que comprende el copolímero híbrido orgánico-inorgánico formado a partir de una reacción tal puede producir composiciones imprimadoras ricas en zinc en las cuales la cantidad de material orgánico está minimizada, obteniéndose sin embargo todavía propiedades de

película deseables debido a, según lo considerado, la presencia de las unidades orgánicas repetidas. Se considera que esta minimización de las especies orgánicas es beneficiosa debido a que tales especies pueden actuar como
5 aislante entre las partículas de zinc, reduciendo de este modo su actividad sacrificial. También se considera que la minimización de especies orgánicas en las composiciones de la presente invención puede hacer que tales composiciones sean particularmente adecuadas para el uso sobre partes metálicas
10 a utilizarse en aplicaciones a una temperatura relativamente elevada, con lo cual dichas especies orgánicas pueden degradarse, tal como, por ejemplo, en silenciadores de escape y similares.

[0044] En ciertas realizaciones, el ligante formador de
15 película está presente en las composiciones de recubrimiento de la presente invención en una cantidad de 2 a 10 por ciento en peso, tal como 3 a 7 por ciento en peso, estando basados
" los porcentajes en peso sobre el peso total de sólidos en la composición, es decir, el peso seco de la composición.

20 [0045] En caso deseado, las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden incluir otros materiales. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento de la presente invención comprenden un diluyente, de modo que la composición tendrá una viscosidad
25 deseada para la aplicación mediante técnicas de recubrimiento convencionales. Diluyentes adecuados incluyen, pero no están limitados a, alcoholes, tales como aquellos que tienen hasta aproximadamente 8 átomos de carbono, tales como etanol e isopropanol, y éteres alquílicos de glicoles, tal como 1-
30 metoxi-2-propanol, y éteres monoalquílicos de etilenglicol, dietilenglicol y propilenglicol; cetonas, tales como metiletilcetona, metilisobutilcetona e isoforona; ésteres y éteres, tales como acetato de 2-etoxietilo y 2-etoxietanol; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno y

xileno; y mezclas de solventes aromáticos derivados de petróleo, tales como aquellas vendidas comercialmente bajo la marca de comercio SOLVESSO®. La cantidad de diluyente variará en dependencia del método de recubrimiento, el
5 componente ligante, la relación de partículas metálicas a ligante, y la presencia de ingredientes opcionales tales como aquellos mencionados más abajo.

[0046] Además de los ingredientes descritos precedentemente, las composiciones de recubrimiento de la
10 presente invención pueden contener, por ejemplo, una resina secundaria, un espesante, un agente tixotrópico, un agente de suspensión, y/o un agente higroscópico, incluyendo aquellos materiales descritos en la Patente US No. 4.544.581, columna 3, línea 30 a columna 4, línea 64, estando incorporada la
15 parte citada en ésta por referencia. Otros materiales opcionales incluyen pigmentos de carga, por ejemplo, óxidos de hierro y fosfuros de hierro, agentes de control de flujo, por ejemplo, resinas de urea-formaldehído, y/o agentes deshidratantes, tales como sílice, cal o un silicato de
20 aluminio.

[0047] En ciertas realizaciones, otros pigmentos pueden estar incluidos en la composición tales como negro de carbón, silicato de magnesio (talco) y óxido de zinc. En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento de la
25 presente invención también incluyen un pigmento orgánico, tales como, por ejemplo, compuestos azo (monoazo, di-azo, β -Naftol, Naftol AS, lacas de pigmentos azo, benzimidazolona, compuestos de condensación di-azo, complejos metálicos, isoindolinona, isoindolina), y pigmentos policíclicos
30 (ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolpirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, quinoftalona), como así también mezclas de los mismos.

[0048] Las composiciones de recubrimiento de la presente invención están sustancialmente libres o, en algunos casos, completamente libres, de metales pesados, tales como cromo y plomo. Como resultado, ciertas realizaciones de la presente
5 invención están dirigidas a composiciones de recubrimiento "libres de cromo", es decir, composiciones que no incluyen sustancias que contienen cromo.

[0049] Una ventaja de ciertas realizaciones de las composiciones de recubrimiento de la presente invención
10 consiste en, a diferencia de muchas composiciones imprimadoras ricas en zinc del arte previo, que pueden ser realizadas en la forma de un solo componente, es decir, una composición de recubrimiento en un empaque. Como resultado, las composiciones de recubrimiento de ciertas realizaciones
15 de la presente invención pueden prepararse, almacenarse y transportarse fácilmente.

[0050] Las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden aplicarse a un sustrato mediante métodos cualesquiera de una variedad de aplicaciones típicas, tales
20 como técnicas de inmersión, incluyendo procedimientos de baño y secado y baño y centrifugado (después de la inmersión en un baño, el artículo es centrifugado para dispersar cualquier exceso de material de recubrimiento mediante centrifugación), recubrimiento por fusión, rodamiento, cepillado o
25 pulverización.

[0051] Cualquier artículo puede ser recubierto con las composiciones de recubrimiento de la presente invención, tales como, por ejemplo, aquellos que están contruidos de cerámica o plástico. En muchos casos, sin embargo, el
30 artículo es un artículo metálico y, como resultado, las composiciones de recubrimiento se aplican, en estas realizaciones, a un sustrato metálico, tal como un sustrato que contiene zinc o hierro, por ejemplo, un sustrato de acero. Según lo usado en ésta, el término "sustrato de zinc"

se refiere a un sustrato de zinc o aleación de zinc, o a un sustrato metálico tal como acero recubierto con zinc o una aleación de zinc, como así también a un sustrato que contiene zinc en una mezcla de metales. Similarmente, el hierro del sustrato puede encontrarse en la forma de aleación o mezcla de metales.

[0052] En ciertas realizaciones, el artículo metálico a ser recubierto con una composición de recubrimiento de la presente invención es una "parte pequeña". Según lo usado en ésta, el término "parte pequeña" incluye (i) elementos de fijación, tales como tuercas, bulones, tornillos, pernos, clavos, clips y botones, (ii) piezas troqueladas de tamaño pequeño (iii) piezas de fundición, (iv) productos de alambre y (v) artículos de ferretería. En ciertas realizaciones, la parte pequeña es un elemento de fijación a ser utilizado en una aplicación automotriz y/o aeronáutica.

[0053] En ciertas realizaciones, tales sustratos metálicos comprenden una superficie desnuda no recubierta o sin tratar. En otros casos, sin embargo, las composiciones de recubrimiento de la presente invención se aplican a un sustrato metálico que ya ha sido recubierto, tal como con un pretratamiento de cromato o fostato. En algunos casos, el sustrato puede haber sido pretratado para tener, por ejemplo, un recubrimiento de fosfato de hierro en una cantidad desde 50 a 100 mg/pie² o un recubrimiento de fosfato de zinc en una cantidad desde 200 a 2000 mg/pie².

[0054] Las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden depositarse sobre el sustrato con cualquier espesor de película deseado. En algunos casos, sin embargo, son deseables películas relativamente delgadas, es decir, con un espesor de película seca no mayor de 0,5 mils (12,7 micrones), en algunos casos no mayor de 0,2 mils (5,1 micrones). Con el propósito de la presente invención, el espesor de película seca de un recubrimiento o una

combinación de recubrimientos debe medirse según el principio de corriente de Foucault (ASTM B244) utilizando, por ejemplo, un medidor de espesor FISHERSCOPE® MMS, fabricado por Fisher Instruments, utilizando la sonda apropiada para el material
5 del sustrato recubierto.

[0055] En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento de la presente invención son preparadas y depositadas de un modo tal para producir un recubrimiento poroso, tal como un recubrimiento rico en zinc, que comprende
10 partículas metálicas no esféricas. Se descubrió sorprendentemente que cuando se deposita un recubrimiento poroso tal sobre un sustrato metálico, ya sea un sustrato de metal desnudo o un sustrato metálico pretratado, como los descritos previamente, se mejora dramáticamente la capacidad
15 de adhesión del recubrimiento a un recubrimiento subsecuentemente aplicado, tal como un recubrimiento electrodepositado, según lo descrito más abajo, mientras que las propiedades de resistencia a la corrosión no son afectadas desventajosamente y, en algunos casos, en realidad
20 pueden ser mejoradas. En ciertas realizaciones, la adhesión del recubrimiento poroso a un recubrimiento aplicado subsecuentemente se mejora en una medida tal que el recubrimiento compuesto multi-componente resultante es resistente a la corrosión al ser ensayado de acuerdo con ASTM
25 B117 después de 500 horas de exposición o, en algunos casos, 700 horas de exposición, o, en aún otros casos 1000 horas de exposición, según lo descrito más abajo con mayor detalle.

[0056] Según lo usado en ésta, el término "recubrimiento poroso" se refiere a un recubrimiento que tiene una
30 superficie discontinua que es permeable a otra composición de recubrimiento, tal como una composición de recubrimiento electrodepositada que es aplicada sobre el recubrimiento poroso. En otras palabras, un recubrimiento poroso contiene suficientes vías para permitir que la composición de

recubrimiento subsecuentemente aplicada penetre al menos parcialmente por debajo de la superficie exterior del recubrimiento poroso. En ciertas realizaciones, según lo ilustrado en los Ejemplos de ésta, tales vías son visibles al
5 observar una micrografía electrónica de barrido (aumento aproximado 1000x) de una sección transversal del recubrimiento poroso.

[0057] Se ha descubierto que un recubrimiento poroso tal puede ser preparado mediante un proceso que comprende: (a)
10 preparar una composición que comprende: (i) partículas metálicas generalmente esféricas, (ii) un ligante formador de película; y (iii) un solvente; y (b) convertir al menos algunas, preferentemente sustancialmente todas, de las partículas metálicas generalmente esféricas a partículas no
15 esféricas en presencia del ligante y el diluyente. Según lo usado en ésta, el término "sustancialmente todas" significa que la cantidad de partículas generalmente esféricas que permanece en la composición después de la etapa de conversión no es suficiente para afectar desventajosamente el
20 comportamiento del recubrimiento poroso resultante.

[0058] Según lo usado en ésta, el término "partículas no esféricas" se refiere a partículas que generalmente no son esféricas, es decir, que tienen una relación diámetro/espesor mayor de uno, siendo en algunos casos la relación
25 diámetro/espesor de 2 o mayor. Sin desear estar ligado a cualquier teoría, se considera que el proceso de la presente invención resulta en la conversión de partículas metálicas generalmente esféricas a partículas metálicas no esféricas que tienen una variedad de relaciones diámetro/espesor y
30 tamaños, de modo que cuando la composición se deposita sobre un sustrato en la forma de las películas relativamente delgadas descritas en ésta, es decir, con un espesor no mayor de 0,5 mils, puede resultar un sustrato poroso, como puede verse en los Ejemplos. Inversamente, según lo también

aparente en los Ejemplos, cuando se usan escamas de zinc convencionales, tal como la pasta de zinc 8 disponible de Eckart-America, las partículas de zinc se orientan de modo de formar un recubrimiento no poroso que tiene una superficie exterior continua y relativamente lisa, quizás debido a las relaciones diámetro/espesor relativamente uniformes y grandes exhibidas por tales películas.

[0059] De acuerdo con el proceso previamente descrito de la presente invención, se prepara una composición que comprende (i) partículas metálicas generalmente esféricas, (ii) un ligante, y (iii) un diluyente. En ciertas realizaciones, una composición tal es una composición de la presente invención descrita en ésta, en la cual las partículas metálicas generalmente esféricas comprenden un metal que tiene una tendencia de ionización mayor que la del sustrato metálico al cual debe aplicarse la composición; según lo descrito previamente, el ligante comprende un copolímero híbrido orgánico-inorgánico formado a partir de: (a) un titanato y/o un hidrolisado parcial del mismo; y (b) un polímero polifuncional que tiene grupos funcionales que pueden reaccionar con grupos alcoxi del titanato y/o el hidrolisado parcial del mismo, según lo previamente descrito, y el diluyente comprende uno o más de los diluyentes previamente descritos.

[0060] En estos procesos de la presente invención, al menos algunas, preferentemente sustancialmente todas, las partículas metálicas generalmente esféricas son convertidas en partículas no esféricas en presencia del ligante y el diluyente. Puede utilizarse cualquier técnica adecuada para lograr la conversión, sin embargo, en algunas realizaciones, se utiliza un proceso de molienda tal como los descritos en los Ejemplos. En ciertas realizaciones, esta molienda es llevada a cabo en un molino de bolas, utilizando bolas (construidas de, por ejemplo, cerámica de zirconio) de 0,5 a

3,0 milímetros de diámetro. En algunos casos, se utiliza un proceso de molienda en el cual el molino se carga con bolas en una cantidad para que ocupen el 50 al 60% del volumen interno del molino. En algunos casos, se utiliza un proceso
5 de molienda en el cual la composición que comprende las partículas metálicas generalmente esféricas ocupa desde 50 a 75% del volumen interno del molino. Puede proporcionarse enfriamiento para mantener la temperatura interna del molino a una temperatura menor de 140° F, tal como menor de 110°F.
10 El tiempo de molienda varía en dependencia del tipo y tamaño de molino utilizado, pero muchas veces se encuentra en la gama desde 2 a 15 horas. En ciertas realizaciones, se determina el final del proceso de molienda comparando el aspecto visual de muestras colocadas sobre paneles planos de
15 acero con estándares generados a partir de un material previamente aceptado.

[0061] Otra ventaja descubierta con respecto al proceso precedente consiste en que el proceso de molienda puede conducirse en ausencia sustancial o completa de lubricantes
20 convencionales, tales como ácidos grasos superiores, incluyendo ácido esteárico y ácido oléico. Se considera, sin desear estar ligado a cualquier teoría, que la presencia de tales lubricantes puede afectar desventajosamente la capacidad del recubrimiento resultante para adherirse a los
25 recubrimientos subsecuentemente aplicados. Como resultado, en ciertas realizaciones, los procesos de la presente invención comprenden convertir partículas metálicas generalmente esféricas en partículas no esféricas en ausencia sustancial o, en algunos casos ausencia completa, de éteres
30 de petróleo, ácidos grasos de cadena larga, tales como ácido esteárico y ácido oléico, resinas de fluorocarbono, pequeñas piezas de folia de aluminio y/o cualquier otro lubricante convencional.

[0062] En ciertas realizaciones, se deposita otro recubrimiento sobre al menos una porción del recubrimiento previamente descrito. En particular, en ciertas realizaciones de la presente invención, se deposita una
5 composición de recubrimiento electrodepositable sobre al menos una porción del recubrimiento previamente descrito mediante un proceso de electrodeposición.

[0063] Puede utilizarse cualquier proceso de electrodeposición y cualquier recubrimiento
10 electrodepositable adecuados de acuerdo con la presente invención. Como será apreciado por los entendidos en el arte, en el proceso de aplicación de una composición de recubrimiento electrodepositable, se pone en contacto una dispersión acuosa de la composición con un ánodo y un cátodo
15 eléctricamente conductores. Al pasar una corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo, se deposita una película adherente de la composición electrodepositable de un modo sustancialmente continuo sobre el sustrato que sirve ya sea como ánodo o como cátodo, en dependencia si la composición es
20 aniónicamente o catiónicamente electrodepositable.

[0064] En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento electrodepositable comprende una fase resinosa dispersada en un medio acuoso. La fase resinosa incluye un
25 componente orgánico formador de película que puede comprender un componente orgánico formador de película aniónico o un componente orgánico formador de película catiónico. En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento electrodepositable comprende una resina iónica que contiene un grupo de hidrógeno activo y un agente de curado que tiene
30 grupos funcionales que pueden reaccionar con los hidrógenos activos de la resina iónica.

[0065] Ejemplos no limitativos de composiciones de recubrimiento electrodepositables aniónicas incluyen aquellas que comprenden una resina formadora de película aniónica

electrodepositable, dispersible en agua, no gelificada. Ejemplos de resinas formadoras de película adecuadas para el uso en composiciones de recubrimiento de electrodeposición aniónica son polímeros que contienen ácido carboxílico
5 solubilizados con una base, tal como el producto de reacción o aducto de un aceite secante o éster de ácido graso semisecante con un ácido o anhídrido dicarboxílico; y el producto de reacción de un éster de ácido graso, ácido o anhídrido insaturado y materiales modificantes insaturados
10 adicionales que reaccionan adicionalmente con poliol. También son adecuados los interpolímeros al menos parcialmente neutralizados de ésteres hidroxialquílicos de ácidos carboxílicos insaturados, ácido carboxílico insaturado y al menos un otro monómero etilénicamente insaturado. Aun
15 otra resina aniónica electrodepositable adecuada comprende un vehículo de alquido-aminoplasto, es decir, un vehículo que contiene una resina alquídica y una resina amina-aldehído. Aún otra composición de resina electrodepositable aniónica comprende ésteres mixtos de un poliol resinoso. Estas
20 composiciones se describen en detalle en la Patente U.S. N° 3.749.657, desde columna 9, línea 1, hasta columna 10, línea 13, estando incorporada la parte citada de la misma en ésta por referencia.

[0066] El término "no gelificado" significa que el
25 polímero está sustancialmente libre de reticulación y tiene una viscosidad intrínseca al ser disuelto en un solvente adecuado. La viscosidad intrínseca de un polímero es una indicación de su peso molecular. Un polímero gelificado, ya que tiene un peso molecular esencialmente infinitamente
30 grande, tendrá una viscosidad intrínseca demasiado alta para ser medida.

[0067] Se conoce una amplia variedad de polímeros catiónicos que pueden ser utilizados en la presente invención, siempre que los polímeros sean "dispersibles en

agua", es decir, adaptados a ser solubilizados, dispersados o emulsionados en agua. La resina dispersible en agua tiene naturaleza catiónica, es decir, el polímero contiene grupos funcionales catiónicos para impartir una carga positiva.

5 Frecuentemente, la resina catiónica también contiene grupos de hidrógeno activo.

[0068] Ejemplos no limitativos de resinas catiónicas adecuadas son resinas que contienen un grupo salino onio, tales como resinas que contienen un grupo salino de sulfonio
10 terciario y resinas que contienen un grupo salino de fosfonio cuaternario, por ejemplo, aquellas descritas en las Patentes US Nos. 3.793.278 y 3.984.922, respectivamente. Otras resinas adecuadas que contienen un grupo salino de onio incluyen resinas que contienen un grupo de sal de amonio
15 cuaternario, por ejemplo aquellas formadas a partir de hacer reaccionar un poliepóxido orgánico con una sal de amina terciaria, según lo descrito en las Patentes U.S. Nos. 3.962.165, 3.975.346 y 4.001.101. También son adecuadas resinas que contienen un grupo de sal de amina, tales como
20 los productos de reacción solubilizados con ácido de poliepóxidos y aminas primarias o secundarias, tales como los descritos en las Patentes U.S. Nos. 3.663.389; 3.984.299; 3.947.338 y 3.947.339.

[0069] En ciertas realizaciones, las resinas que contienen
25 un grupo salino previamente descritas se usan en combinación con un agente de curado de isocianato bloqueado. El isocianato puede estar completamente bloqueado, según lo descrito en la Patente U.S. No. 3.984.299, o el isocianato puede estar parcialmente bloqueado y haber reaccionado con la
30 cadena principal de la resina, según lo descrito en la Patente U.S. No. 3.947.338.

[0070] También pueden usarse como resina catiónica composiciones de un componente, como las descritas en la Patente U.S. No. 4.134.866 y DE-OS No. 2.707.405. Además de

los productos de reacción epoxi-amina, las resinas también pueden seleccionarse entre resinas acrílicas catiónicas, tales como las descritas en las patentes U.S. Nos. 3.455.806 y 3.928.157. También pueden usarse resinas catiónicas que se curan mediante transesterificación, tales como las descritas en la Solicitud Europea No. 12463. Además, pueden usarse composiciones catiónicas preparadas a partir de bases de Mannich, tales como las descritas en la Patente U.S. No 4.134.932. También son útiles resinas cargadas positivamente que contienen grupos amino primarios y/o secundarios, tales como aquellas descritas en las patentes US Nos. 3.663.389; 3.947.339; y 4.115.900.

[0071] En ciertas realizaciones, la resina catiónica está presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en cantidades de 1 a 60 por ciento en peso, tal como 5 a 25 por ciento en peso, estando los porcentajes en peso basados sobre el peso total de la composición.

[0072] Según lo discutido previamente, las composiciones de recubrimiento electrodepositables útiles en la presente invención muchas veces comprenden otro agente de curado que contiene grupos funcionales que pueden reaccionar con los grupos de hidrógeno activo de la resina iónica. Resinas de aminoplasto adecuadas, que son utilizadas frecuentemente como agente de curado para composiciones de recubrimiento electrodepositable aniónicas, están comercialmente disponibles de American Cyanamid Co. bajo la marca comercial CYMEL® y de Monsanto Chemical Co. bajo la marca comercial RESIMENE® En ciertas realizaciones, el agente de curado de aminoplasto se utiliza conjuntamente con la resina electrodepositable aniónica que contiene hidrógeno activo en cantidades en la gama desde 5 a 60 por ciento en peso, tal como 20 a 40 por ciento en peso, en base al peso total de los sólidos de resinas en la composición de recubrimiento electrodepositable.

[0073] Frecuentemente se utilizan poliisocianatos orgánicos bloqueados como agentes de curado para composiciones de recubrimiento electrodepositables catiónicas y dichos poliisocianatos pueden estar completamente
5 bloqueados o parcialmente bloqueados, según lo descrito precedentemente. Ejemplos específicos incluyen poliisocianatos aromáticos y alifáticos, incluyendo poliisocianatos cicloalifáticos, tales como difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), 2,4- ó 2,6-tolueno diisocianato
10 (TDI), incluyendo mezclas de los mismos, p-fenileno diisocianato, tetrametileno y hexametileno diisocianatos, diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato, isoforona diisocianato, mezclas de fenilmetano-4,4'-diisocianato y polimetileno polifenil diisocianato, como así también poliisocianatos
15 mayores, tales como triisocianatos, y prepolímeros de isocianato con polioles tales como neopentilglicol y trimetilolpropano y con polioles poliméricos tales como policaprolactona dioles y trioles (relación equivalente NCO/OH mayor de 1). Los agentes de curado de poliisocianato
20 son utilizados frecuentemente conjuntamente con la resina catiónica en cantidades en la gama desde 1 a 60 por ciento en peso, tal como 5 a 45 por ciento en peso, en base al peso total de los sólidos de resina en la composición de recubrimiento.

25 [0074] Las composiciones de recubrimiento electrodepositables utilizadas en la presente invención se encuentran típicamente en la forma de una dispersión acuosa. El término "dispersión" se refiere a un sistema de recubrimiento resinoso de dos fases, traslúcido u opaco, en
30 el cual la resina se encuentra en la fase dispersa y el agua constituye la fase continua. La fase resinosa tiene generalmente un tamaño particular promedio menor de 1 micron, tal como menor de 0,5 micrones, o, en algunos casos, menor de 0,15 micrones.

[0075] En ciertas realizaciones, la concentración de la fase resinosa en el medio acuoso es de al menos 1 por ciento en peso, tal como desde 2 a 60 por ciento en peso, en base al peso total de la dispersión acuosa. Cuando tales composiciones se encuentran en la forma de concentrados resinosos, frecuentemente tienen un contenido de resina sólida de 20 a 60 por ciento en peso, en base al peso de la dispersión acuosa.

[0076] Además, el medio acuoso puede contener un solvente coalescente. Solventes coalescentes útiles incluyen hidrocarburos, alcoholes, ésteres, éteres y cetonas. La cantidad de solvente coalescente, si hay, se encuentra generalmente entre 0,01 y 25 por ciento, tal como desde 0,05 a 5 por ciento en peso, en base al peso total del medio acuoso.

[0077] Pueden incluirse en la dispersión una composición de pigmento y, si deseado, varios aditivos, tales como agentes tensoactivos, agentes humectantes o catalizadores. La composición de pigmentos puede ser del tipo convencional que comprende pigmentos, por ejemplo, óxidos de hierro, cromato de estroncio, negro de carbón, polvo de carbón, dióxido de titanio, talco, sulfato de bario, como así también pigmentos coloreados tales como amarillo cadmio, rojo cadmio, amarillo cromo y similares.

[0078] El contenido de pigmentos de la dispersión se expresa usualmente como una relación de pigmento a resina. En ciertas realizaciones, cuando se emplea pigmento, la relación pigmento a resina se encuentra usualmente dentro de la gama de 0,02 a 1:1. Los otros aditivos previamente mencionados muchas veces se encuentran en la dispersión en cantidades de 0,01 a 3 por ciento en peso en base al peso de sólidos de resina en la composición.

[0079] En ciertas realizaciones de la presente invención, la composición de recubrimiento electrodepositable se deposita sobre el sustrato de modo que resulte una película

relativamente delgada, es decir, una película seca de espesor no mayor de 0,5 mils (12,7 micrones), en algunos casos no mayor de 0,2 mils (5,1 micrones). Tales composiciones pueden aplicarse al sustrato metálico utilizando cualquier aparato adecuado, tal como, por ejemplo, uno de los métodos y/o aparatos descritos en una o más de las Solicitudes de Patente publicadas US Nos. 2006/0032751A1; 2006/0032748A1; 2006/0049062A1; 2006/0051512A1 y 2006/0051511A1.

[0080] Se descubrió sorprendentemente que es posible producir artículos metálicos recubiertos con un recubrimiento compuesto multi-componente que comprende (i) un recubrimiento imprimador rico en zinc y (ii) un recubrimiento electrodepositado, depositado sobre al menos una porción del recubrimiento imprimador rico en zinc, recubrimiento compuesto que puede exhibir excelentes propiedades de adhesión y resistencia a la corrosión, aún utilizando espesores de película relativamente bajos. Según lo utilizado en ésta, el término "recubrimiento imprimador rico en zinc" se refiere a un recubrimiento depositado a partir de una composición imprimadora rica en zinc. Según lo usado en ésta, el término "recubrimiento electrodepositado" se refiere a un recubrimiento depositado, mediante un proceso de electrodeposición, a partir de una composición electrodepositable acuosa. Según lo usado en ésta, cuando se expresa que un recubrimiento está "depositado sobre" otro recubrimiento, se desean abarcar los casos en los cuales el recubrimiento se aplica directamente al otro recubrimiento, sin existencia de capas de recubrimiento intermedias, como así también las situaciones en las cuales una capa de recubrimiento intermedia separa los dos recubrimientos. En ciertas realizaciones de la presente invención, sin embargo, el recubrimiento electrodepositado se deposita directamente sobre al menos una porción del imprimador rico en zinc, sin presencia de capas de recubrimiento intermedias.

[0081] En ciertas realizaciones, por lo tanto, la presente invención está dirigida a artículos metálicos al menos parcialmente recubiertos con un recubrimiento compuesto multi-componente que comprende: (a) un recubrimiento imprimador rico en zinc; y (b) un recubrimiento electrodepositado depositado sobre al menos una porción del recubrimiento imprimador rico en zinc, donde el artículo es resistente a la corrosión al ser ensayado de acuerdo con ASTM B117 después de 500 horas de exposición, en algunos casos después de 700 horas de exposición, o, en aún otros casos, después de 1000 horas de exposición, cuando el espesor total de película seca combinada del imprimador rico en zinc y el recubrimiento electrodepositado es de 1,5 mils o menor (38,1 micrones), en algunos casos 1 mil (25,4 micrones) o menor. Según lo utilizado en ésta, cuando se expresa que un artículo es "resistente a la corrosión" se desea significar que la porción del artículo recubierto con el recubrimiento compuesto multi-componente no presenta herrumbre roja visible a ojo desnudo después de la exposición de acuerdo con ASTM B117 durante un período especificado de tiempo, durante el cual el artículo es colocado en una cámara mantenida a temperatura constante, cámara en la cual es expuesto a una pulverización fina (niebla) de una solución salina al 5 por ciento, enjuagado con agua y secado. Además, cuando en esta solicitud se establece que un artículo es resistente a la corrosión "después de 500 horas de exposición" se desea significar que el artículo es exactamente tan resistente a la corrosión, al ser ensayado después de 500 horas, como artículos resistentes a la corrosión que han sido ensayados después de un número seleccionado de horas mayor de 500 horas, tal como un número seleccionado de horas entre 500 y 1000 horas. Similarmente, cuando en esta solicitud se establece que un artículo es resistente a la corrosión "después de 700 horas de exposición" ó "después de 1000 horas

de exposición" se desea significar que el artículo es exactamente tan resistente a la corrosión, al ser ensayado después de 700 horas ó 1000 horas, como artículos resistentes a la corrosión que han sido ensayados después de un número
5 seleccionado de horas mayor de 700 horas o 1000 horas.

[0082] También se encontró que tales recubrimientos multi-componentes se adhieren entre sí y a sustratos metálicos. Con el propósito de la presente invención, la adhesión se mide utilizando un ensayo de adhesión con corte reticular, en
10 el cual, utilizando un instrumento cortador de doble hoja (comercialmente disponible de Paul N. Gardner Co., Inc), se corta dos veces (a un ángulo de 90°) el recubrimiento sobre el sustrato, asegurándose que las hojas corten a través de todas las capas de recubrimiento sobre el sustrato. La
15 adhesión del recubrimiento se mide utilizando una cinta Nichiban L-24 (cuatro tirones a 90°). Con el propósito de la presente invención, se considera que un recubrimiento se "adhiera a un sustrato metálico", si al menos 80%, en algunos casos, 90% ó más, del recubrimiento se adhiere al sustrato
20 después de este ensayo.

[0083] Como será apreciado, los artículos recubiertos descritos en ésta también pueden incluir un recubrimiento superior decorativo y/o protector aplicado sobre el imprimador rico en zinc o los recubrimientos compuestos
25 multi-componentes descritos. Tales recubrimientos superiores pueden depositarse a partir de cualquier composición del tipo utilizado convencionalmente en aplicaciones de composiciones de recubrimiento automotrices originales (OEM), composiciones automotrices de repintado, recubrimientos industriales,
30 recubrimientos arquitecturales, electrorrecubrimientos, recubrimientos en polvo, prepintado de bobinas y recubrimientos aeronáuticos. Tales composiciones incluyen típicamente resinas formadoras de película tales como, por ejemplo, los materiales descritos en la Patente US No.

6.913.830, desde columna 3, línea 15, hasta columna 5, línea 8, incorporándose la porción citada en ésta por referencia. Tales composiciones de recubrimiento pueden aplicarse utilizando cualquier técnica de recubrimiento convencional y
5 utilizando condiciones que serán fácilmente determinables por los entendidos en el arte.

[0084] La presente invención también se dirige a métodos para proporcionar artículos metálicos que comprenden una superficie resistente a la corrosión al ser ensayados de
10 acuerdo con ASTM B117 después de 500 horas de exposición. Estos métodos comprenden: (a) depositar un recubrimiento imprimador rico en zinc sobre al menos una porción de la superficie, donde el recubrimiento imprimador rico en zinc se deposita a partir de una composición imprimadora rica en zinc
15 que comprende: (i) partículas de zinc no esféricas presentes en la composición en una cantidad de al menos 50 por ciento en peso, en base al peso total de la composición, y (ii) un ligante formado a partir de un titanato; y (b) electrodepositar un recubrimiento sobre al menos una porción
20 del recubrimiento imprimador rico en zinc, donde el espesor total de la película seca combinada del imprimador rico en zinc y el recubrimiento electrodepositado no es mayor de 1,5 mils (38,1 micrones).

[0085] También debería ser aparente a partir de la
25 descripción precedente que la presente invención también está dirigida a artículos metálicos al menos parcialmente recubiertos con un recubrimiento compuesto multi-componente que comprende: (a) un recubrimiento imprimador rico en zinc; y (b) un recubrimiento electrodepositado, depositado sobre al
30 menos una porción del recubrimiento imprimador rico en zinc, donde el espesor total de la película seca combinada del imprimador rico en zinc y el recubrimiento electrodepositado no es mayor de 1,5 mils (38,1 micrones) y los artículos son

resistentes a la corrosión al ser ensayados de acuerdo con ASTM B117 después de 500 horas de exposición.

[0086] Los ejemplos siguientes ilustran la invención y sus detalles no deben ser considerados limitativos de la invención. Todas las partes y porcentajes mencionados en los ejemplos, como así también en toda la memoria descriptiva, están expresados en peso, siempre que no se indique de otro modo.

EJEMPLOS

10 Ejemplo 1

[0087] Se premezclaron las Cargas 2 y 3 de la Tabla 1, luego se agregaron con agitación durante un período de 5 minutos a la Carga 1 en un balón equipado con un agitador a paleta, un condensador, una trampa de destilación y una alimentación continua de nitrógeno. Después de 30 minutos se aumentó la temperatura hasta que se produjo la destilación. Después de separar 24 gramos de destilado, se agregó la Carga 4. El material resultante tenía color ámbar y fue vertible a temperatura ambiente.

20 TABLA 1

Carga #	Material	Cantidad (gramos)
1	Tyzor® TnBT1	200
2	agua desionizada	7,1
3	MACOL® 98B2	94,6
4	mezcla de solventes 24% de alcohol bencílico 23% de tolueno 24% de MIBK 24% de SOLVESSO® 1003 5% de n-butanol	24

1 Titanato de tetra-n-butilo disponible comercialmente de E.I. duPont de Nemours and Co.

2 Bis-fenol A - óxido de etileno diol comercialmente disponible de BASF.

5 3 Comercialmente disponible de Exxon Chemicals America.

Ejemplo 2

[0088] Se mezcló la Carga 1 de la Tabla 2 con la Carga 4 y la mitad de la Carga 5 hasta homogeneidad. Luego se agregó la Carga 3 bajo agitación. La mezcla se calentó a 120° F y se mantuvo durante 15 minutos. La Carga 2 se agregó lentamente bajo agitación hasta lograr buena incorporación y ausencia de grumos. Se agregó la parte restante de la Carga 5 y se mezcló durante una hora.

TABLA 2

Carga #	Material	Cantidad (gramos)
1	ligante del Ejemplo 1	75,77
2	polvo de zinc SF74	204,75
3	M-P-A 4020 X5	3,50
4	etilcelulosa N-2006	2,72
5	mezcla de solventes 24% de alcohol bencílico 23% de tolueno 24% de MIBK 24% de SOLVESSO® 100 5% de n-butanol	77,00

15 4 Polvo de zinc que tiene un tamaño de partícula promedio de 2,5 a 4,5 micrones, comercialmente disponible de U.S. Zinc.

5 Aditivo reológico comercialmente disponible de Elementis Specialities, Inc.

6 Comercialmente disponibles de Hercules Co.

5 Ejemplo 3

[0089] Se mezcló la Carga 1 de la Tabla 3 con la Carga 2 y la mezcla se agitó hasta completar la reacción según lo evidenciado por la transparencia de la mezcla. Se agregaron la Carga 5 y la mitad de la Carga 6 y se siguió mezclando hasta homogeneidad y disolución completa de la Carga 5. Luego se agregó la Carga 3 bajo agitación. La mezcla se calentó a 120° F y se mantuvo durante 15 minutos. La Carga 4 se agregó lentamente bajo agitación hasta lograr buena incorporación y ausencia de grumos. Se agregó la parte restante de la Carga 5 y se mezcló durante una hora.

TABLA 3

Carga #	Material	Cantidad (gramos)
1	Tyzor® TOT7	57,00
2	MACOL® 98B	3,00
3	M-P-A 4020 X	2,37
4	polvo de zinc SF74	179,6
5	etilcelulosa N-200	2,43
6	mezcla de solventes 24% de alcohol bencílico 23% de tolueno 24% de MIBK 24% de SOLVESSO® 100 5% de n-butanol	84,00

7 Titanato de tetra-2-etilhexilo disponible comercialmente de E.I. duPont de Nemours and Co.

Ejemplo 4

[0090] Se mezcló la Carga 1 de la Tabla 4 con la Carga 2 y la mezcla se agitó hasta completar la reacción según lo evidenciado por la transparencia de la mezcla. Se agregó la Carga 3 y se agitó durante 15 minutos. Se agregaron lentamente la Carga 4 y luego la Carga 5 bajo agitación hasta lograr buena incorporación y ausencia de grumos. Luego se agregó la carga 6 y se mezcló durante una hora.

10 TABLA 4

Carga #	Material	Cantidad (gramos)
1	Tyzor® TOT	57,00
2	MACOL® 98B	3,00
3	BYK®- 4108	1,86
4	polvo de zinc SF74	170,60
5	STAPA® 4 ZnSn159	10,00
6	mezcla de solventes 24% de alcohol bencílico 23% de tolueno 24% de MIBK 24% de SOLVESSO® 100 5% de n-butanol	30,00

8 Aditivo reológico comercialmente disponible de BYK-Chemie.

9 Pasta de escamas de aleación zinc/estaño comercialmente disponible de Eckhart-Werke.

15 Ejemplo Comparativo C1

[0091] Se mezcló la Carga 1 de la Tabla 5 con la Carga 2 y la mezcla se agitó hasta completar la reacción según lo evidenciado por la transparencia de la mezcla. Se agregaron

la Carga 5 y la mitad de la Carga 6 y se siguió mezclando hasta homogeneidad y disolución completa de la Carga 5. Luego se agregó la Carga 3 bajo agitación. La mezcla se calentó a 120° F y se mantuvo durante 15 minutos. La Carga 4 se agregó lentamente bajo agitación hasta lograr buena incorporación y ausencia de grumos. Se agregó la parte restante de la Carga 5 y se mezcló durante una hora.

TABLA 5

Carga #	Material	Cantidad (gramos)
1	Tyzor® TOT	62,2
2	MACOL® 98B	3,27
3	M-P-A 4020 X	2,00
4	STAPA® 4 ZnAl 710	146,70
5	etilcelulosa N-200	2,00
6	mezcla de solventes 24% de alcohol bencílico 23% de tolueno 24% de MIBK 24% de SOLVESSO® 100 5% de n-butanol	69,00

10 Pasta de escamas de aleación zinc/aluminio comercialmente disponible de Eckhart-Werke.

Ejemplos 5-11

[0092] En los Ejemplos 5-11 de la Tabla 6 se demuestra el efecto de la modificación orgánica o hibridización de los materiales de titanato. Para los Ejemplos 5 a 11, los materiales se mezclaron mediante agitación mecánica a 25° C hasta que la reacción fue completa según lo evidenciado por un producto transparente, homogéneo. Para los Ejemplos 7 a 11, las mezclas al principio fueron turbias y nubosas y luego

llegaron a estar transparentes después de aproximadamente una hora de tiempo de reacción. Todas las mezclas estaban fluidas a temperatura ambiente.

TABLA 6

Ejemplo	5 (gram os)	6 (gram os)	7 (gram os)	8 (gra mos)	9 (gra mos)	10 (gram os)	11 (gra mos)
TYZOR® TOT	10,0	-	-	-	-	-	11,4 3
TYZOR® BTP11	-	10,0	12,0	13,3	11,7	10,0	-
MACOL® 98B	-	-	0.4	1.0	1.5	3.0	-
TERATHANE® 100012							0.4
Mezcla de solventes del Ejemplo 1	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0	3,0	1,0

5

11 Polititanato de n-butilo disponible comercialmente de E.I. duPont de Nemours and Co.

12 Politetrametileno éter glicol, comercialmente disponible de INVISTA.

10

Aplicación y ensayos

[0093] Las composiciones de los Ejemplos 2, 3, 4 y C1 se aplicaron a pernos limpios, tratados con chorro de arena, mediante un método de baño y centrifugado en un canasto con 4 cm de radio y una velocidad de 350 rpm durante 15 segundos. Luego los pernos se hornearon a 200° C durante 20 minutos. Además, las composiciones se aplicaron a paneles limpios de acero laminado en frío mediante el método de las varillas de Mayer, y se hornearon a 200° C durante 20 minutos. El espesor de película resultante fue de aproximadamente 8 micrones.

Subsecuentemente, a los pernos recubiertos se aplicó un recubrimiento superior mediante electrodeposición con Powercron 6100XP (un electrorrecubrimiento catiónico negro en base de resina epoxi de Bisfenol A comercialmente disponible de PPG Industries, Inc.) para obtener un espesor total de imprimador plus recubrimiento superior de aproximadamente 16 micrones, según lo medido de acuerdo con ASTM B244 utilizando un medidor de espesor FISHERSCOPE® MMS, según lo descrito precedentemente. Similarmente, a cada panel de acero recubierto con imprimador se aplicó un electrorrecubrimiento superior sobre la mitad de su área superficial. El electrorrecubrimiento se curó mediante horneado a 180° C durante 30 minutos.

[0094] Los pernos se montaron sobre paneles plásticos y se colocaron en un gabinete para pulverización con solución salina que cumple con el estandar ASTM B117. En cada Ejemplo los pernos se ensayaron en conjuntos de diez. Como punto de falla se definió el número de horas de exposición necesarias para generar la aparición visible de manchas de herrumbre rojas cualesquiera sobre más de dos de los diez pernos del conjunto.

[0095] El ensayo de adhesión se realizó mediante corte reticular según lo descrito más arriba. El corte reticular se ensayó sólo con imprimador, como así también con imprimador plus recubrimiento superior aplicado mediante electrorrecubrimiento sobre los paneles de acero plano arriba descritos.

[0096] Los productos de los Ejemplos 5 a 11 se aplicaron a paneles de acero laminado en frío planos, limpios, mediante el método convencional con las varillas de Mayer, luego se hornearon a 200° C durante 20 minutos. El espesor de película seca resultante fue de aproximadamente 4-5 micrones. Las películas resultantes se evaluaron mediante inspección visual por integridad de la película, se rasparon con la uña del

pulgar, se frotaron con un paño embebido en acetona y se evaluó visualmente la medida del resquebrajamiento de la película al ser examinada mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) con un aumento de 500X.

5 [0097] Los resultados se indican en las Tablas 7 y 8.

TABLA 7

Ejemplo	1	5	6	7
Aspecto	liso, sin brillo	polvoriento, rugoso	polvoriento, rugoso	ligeramente polvoriento, muy nuboso
Raspado con la uña del dedo pulgar	sin raspado	muy fácil	muy fácil	fácil
Frotado con paño embebido en acetona	100 frotados sin efecto	separado muy fácilmente por frotación	separado fácilmente e por frotación	5 frotados llegan al metal
aspecto de resquebrajamiento observando con SEM con aumento 500X	sin rajaduras, película continua	polvoriento, película no continua	polvoriento, película no continua	agrietamiento por desecación con grandes huecos y formación de escamas
Ensayo de adhesión mediante corte reticular	sin pérdida (100% de adhesión)	pérdida completa	pérdida completa	sin pérdida (100% de adhesión)

Ejemplo	8	9	10	11
Aspecto	liso, ligeramen te nuboso	liso, claro	liso, claro	liso, sin brillo
Raspado con la uña del dedo pulgar	fácil	difícil	sin raspado	difícil
Frotado con pañó embebido en acetona	100 frotados sin efecto	100 frotados sin efecto	100 frotados sin efecto	100 frotados sin efecto
aspecto de resquebraja miento observado con SEM con aumento 500X	más continuo, menos agrietami entos con huecos más estrechos , sin formación de escamas (vs 7)	menos agrietamie ntos, huecos muy estrechos, sin formación de escamas (vs 8)	muy poco agrietamien to, huecos angostos, la mayor parte continua, sin formación de escamas (vs 9)	muy similar a 8
Ensayo de adhesión mediante corte reticular	sin pérdida (100% de adhesión)	sin pérdida (100% de adhesión)	sin pérdida (100% de adhesión)	sin pérdida (100% de adhesión)

Tabla 8

Ejemplo	2	3	4	C1
Pulverización con sal (Horas)	500	500	700	50

Ensayo de adhesión mediante corte reticular Solamente imprimador	sin pérdida	sin pérdida	sin pérdida	pérdida completa
Ensayo de adhesión mediante corte reticular Imprimador plus electrorrecubrimiento	sin pérdida	sin pérdida	sin pérdida	pérdida completa

Ejemplos 12-14

[0098] En los Ejemplos 12-14 de la Tabla 9 se demuestra el efecto de la modificación o hibridización de materiales de titanato con un polímero a base de silicona. Para los Ejemplos 13 y 14, las mezclas necesitaron aproximadamente 8 horas para reaccionar y llegar a estar transparentes. Todas las mezclas estaban fluidas a temperatura ambiente.

TABLA 9

Ejemplo	12 (gramos)	13 (gramos)	14 (gramos)
TYZOR® TOT	10,0	10,0	10,0
Resina Dow Corning® 84013	-	1,0	-
SILIKOFTAL® HTT14	-	-	0,6
Mezcla de solventes del Ejemplo 1	1,0	1,0	1,0

10 13 Resina silicona con función silanol disponible de Dow Corning.

14 Resina de poliéster de silicona disponible de Degussa.

[0099] Los productos de los Ejemplos 12 a 14 se aplicaron a paneles de acero laminado en frío planos, limpios, mediante el método convencional con las varillas de Mayer, luego se hornearon a 200° C durante 20 minutos. El espesor de película seca resultante fue de aproximadamente 4-5 micrones. Las

películas resultantes se evaluaron mediante inspección visual por integridad de la película, se rasparon con la uña del pulgar, se frotaron con un paño embebido en acetona y se evaluó visualmente la medida del resquebrajamiento de la película al ser examinada mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) con un aumento de 500X. Los resultados se indican en la Tabla 10.

TABLA 10

Ejemplo	12	13	14
Aspecto	marrón, rugoso, polvoriento	claro, liso	claro, liso
Raspado con la uña del dedo pulgar	muy fácil	difícil	difícil
Frotado con paño embebido en acetona	pasa con 30 frotados	100 frotados sin efecto	100 frotados sin efecto
aspecto de resquebrajamiento observado con SEM con aumento 500X	agrietamiento por desecación severo, grandes huecos y alguna formación de escamas	menor agrietamiento por desecación y pequeños huecos (vs 12)	más continuo, menos agrietamiento (vs 13)
Ensayo de adhesión mediante corte reticular	sin pérdida (100% de adhesión)	sin pérdida (100% de adhesión)	sin pérdida (100% de adhesión)

10 Ejemplos 15-17

[00100] Los Ejemplos 15 y 17 se prepararon a partir de los ingredientes indicados en la Tabla 11.

5

Tabla 11

Ejempl o		Ejemplo 15	Ejemplo 17
Carga #	Material	Cantidad (gramos)	Cantidad (gramos)
1	Tyzor® TOT	2916	433
2	MACOL® 98B	154	23
3	BYK-410	48	6
4	polvo de zinc SF74	9187	--
5	Zinc 815	--	1241
6a	etilcelulosa N- 200	124	--
7	alcohol bencílico	--	55
8	n-butanol	--	110,8
6	mezcla de solventes 24% de alcohol bencílico 23% de tolueno 24% de MIBK 24% de SOLVESSO® 100 5% de n-butanol	1184	36

15 Pasta de escamas de zinc en éteres de petróleo disponible
10 de Eckart-America.

[00101] El Ejemplo 15 se preparó de un modo similar al Ejemplo 3. Se mezcló la Carga 1 de la Tabla 11 con la Carga 2 y la mezcla se agitó hasta completar la reacción lo según
5 lo evidenciado por la transparencia de la mezcla. Se agregaron la Carga 6a y la mitad de la Carga 6 y se siguió mezclando hasta homogeneidad y disolución completa de la Carga 6a. Luego se agregó la Carga 3 bajo agitación. Luego la mezcla se calentó a 120° F y se mantuvo durante 15
10 minutos. La Carga 4 se agregó lentamente bajo agitación hasta lograr buena incorporación y ausencia de grumos. Se agregó la parte restante de la Carga 6 y se mezcló durante una hora.

[00102] El Ejemplo 17 se preparó de un modo similar al
15 Ejemplo C1. Se mezcló la Carga 1 de la Tabla 11 con la Carga 2 y la mezcla se agitó hasta completar la reacción, según lo evidenciado por la transparencia de la mezcla. Luego se agregó la Carga 3 bajo agitación seguido por las Cargas 6, luego 5, luego 7, luego 8. Se continuó con agitación durante
20 30 minutos.

[00103] El Ejemplo 16 se preparó procesando 1700 gramos de la composición preparada en el Ejemplo 15 en un molino con medio de molienda (Chicago Boiler L-3-J) que se cargó con 2400 gramos de medio de molienda cerámico de zirconio de 1,7-
25 2,4 mm. La molienda se realizó a 90° F a 2400 rpm durante 3 horas. El material cambió de color desde gris oscuro hasta un color muy plateado, indicando la formación de partículas de zinc no esféricas.

Aplicación y Ensayo de los Ejemplos 15-17

30 [00104] Las composiciones de los Ejemplos 15, 16 y 17 se aplicaron a paneles de acero laminado en frío fosfatados al zinc, planos, limpios, mediante el método convencional con las varillas de Mayer y luego se hornearon a 200° C durante 20 minutos. El espesor de película seca resultante fue de

aproximadamente 6-8 micrones. Subsecuentemente, a los paneles recubiertos se aplicó un recubrimiento superior mediante electrodeposición con Powercron XP (un electrorrecubrimiento catiónico negro en base de resina epoxi de Bisfenol A comercialmente disponible de PPG Industries, Inc.) de acuerdo con las instrucciones del fabricante para obtener un espesor total de imprimador plus recubrimiento superior de aproximadamente 15-17 micrones, según lo medido de acuerdo con ASTM B244 utilizando un medidor de espesor FISHERSCOPE® MMS, según lo descrito precedentemente. Similarmente, a cada panel de acero recubierto con imprimador se aplicó un electrorrecubrimiento superior sobre la mitad de su área superficial. El electrorrecubrimiento se curó mediante horneado a 180° C durante 30 minutos.

[00105] Los paneles resultantes se colocaron en un gabinete para pulverización con sal que cumple con el estandar ASTM B117. El ensayo de adhesión se realizó mediante corte reticular según lo descrito más arriba. El ensayo de corte reticular se realizó con solamente imprimador como así también con imprimador plus electrorrecubrimiento. Los resultados se indican en la Tabla 12.

[00106] Las imágenes SEM de las Figuras 1 a 3 muestran que el proceso de molienda utilizado en el Ejemplo 16 produjo partículas no esféricas con una forma significativamente diferente de las escamas comercialmente disponibles del Ejemplo 17. También se observa claramente que el recubrimiento producido a partir de la composición del Ejemplo 16 tenía una superficie más porosa que el recubrimiento producido a partir de la composición del Ejemplo 17.

Tabla 12

Ejemplo	15	16	17
Pulverización	500	1000	336
con sal (horas)	manchas de	sin	ampollas

	herrumbre rojas sin ampollas	herrumb re roja sin ampolla s	severas 800 manchas de herrumbre rojas
Ensayo de adhesión mediante corte reticular Solamente imprimador	sin pérdida	sin pérdida	pérdida completa
Ensayo de adhesión mediante corte reticular Imprimador plus electrorrecubrim iento	sin pérdida	sin pérdida	pérdida completa

[00107] Será apreciado por los entendidos en el arte que pueden efectuarse modificaciones a las realizaciones arriba descritas sin apartarse del amplio concepto inventivo de las mismas. Se entiende, por lo tanto, que esta invención no está limitada por las realizaciones particulares reveladas, sino que se intenta cubrir las modificaciones que se encuentran dentro del espíritu y alcance de la invención, definida por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo metálico, caracterizado porque está al menos parcialmente recubierto con un recubrimiento compuesto
5 de componentes múltiples que comprende:

(a) un recubrimiento imprimador rico en zinc; y

(b) un recubrimiento electrodepositado, depositado sobre al menos una porción del recubrimiento imprimador rico en zinc,

10 y porque el artículo es resistente a la corrosión después de 500 horas de exposición cuando el espesor total combinado de la película seca del imprimador rico en zinc y el recubrimiento electrodepositado es de 1,5 mils o menor.

2. El artículo de la reivindicación 1, caracterizado
15 porque el recubrimiento imprimador rico en zinc es depositado a partir de una composición que comprende polvo de zinc.

3. El artículo de la reivindicación 2, caracterizado porque el polvo de zinc está presente en una cantidad de al menos 25 por ciento en peso, en base al peso total de las
20 partículas de zinc.

4. El artículo de la reivindicación 1, caracterizado porque el recubrimiento imprimador rico en zinc es depositado a partir de una composición que comprende partículas de aleación zinc/estaño.

25 5. El artículo de la reivindicación 1, caracterizado porque el recubrimiento imprimador rico en zinc es depositado a partir de una composición que comprende un ligante formado a partir de titanato y/o un hidrolisado parcial del mismo.

6. El artículo de la reivindicación 5, caracterizado
30 porque el imprimador comprende un copolímero híbrido orgánico-inorgánico formado por:

(1) un titanato y/o un hidrolisado parcial del mismo; y

(2) un polímero polifuncional que tiene grupos funcionales que pueden reaccionar con grupos alcoxi del titanato y/o el hidrolisado parcial del mismo.

7. El artículo de la reivindicación 6, caracterizado porque el polímero polifuncional comprende un poliol.

8. El artículo de la reivindicación 6, caracterizado porque el polímero polifuncional es un polímero acrílico, un polímero de poliéster, un polímero de poliuretano, un polímero de poliéter, un polímero a base de silicona ó mezcla de los mismos.

9. El artículo de la reivindicación 7, caracterizado porque el poliol se forma a partir de reactivos que comprenden (i) un poliol que comprende un grupo aromático y (ii) un óxido de alquilenos.

10. El artículo de la reivindicación 5, caracterizado porque el titanato comprende un titanato quelatado.

11. El artículo de la reivindicación 5, caracterizado porque el ligante está presente en la composición en una cantidad de 2 a 10 por ciento en peso, en base al peso total de sólidos en la composición.

12. El artículo de la reivindicación 1, caracterizado porque el artículo es una parte pequeña.

13. El artículo de la reivindicación 1, caracterizado porque el espesor total combinado de la película seca del imprimador rico en zinc y el recubrimiento electrodepositado es de 1 mil o menor.

14. El artículo de la reivindicación 1, caracterizado porque el recubrimiento electrodepositado está depositado directamente sobre al menos una porción del imprimador rico en zinc.

15. El artículo de la reivindicación 1, caracterizado porque el artículo es resistente a la corrosión después de 1000 horas de exposición cuando el espesor total combinado de

la película seca del imprimador rico en zinc y el recubrimiento electrodepositado es de 1,5 mils o menor.

16. Una composición de recubrimiento libre de cromo, caracterizada porque comprende:

5 (a) partículas metálicas; y

(b) un ligante formador de película que comprende un copolímero híbrido orgánico-inorgánico formado a partir de:

(i) un titanato y/o un hidrolisado parcial del mismo, y

10 (ii) un polímero polifuncional que tiene grupos funcionales que pueden reaccionar con grupos alcoxi del titanato y/o el hidrolisado parcial del mismo.

17. La composición de la reivindicación 16, caracterizada porque la composición comprende polvo de zinc.

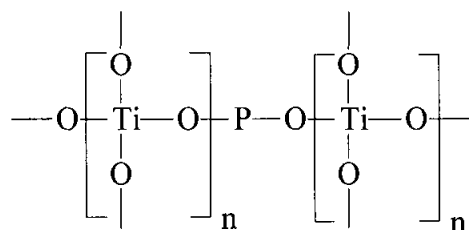
15 18. La composición de la reivindicación 16, caracterizada porque el polvo de zinc está presente en la composición en una cantidad de al menos 50 por ciento en peso, en base al peso total de la composición.

19. La composición de la reivindicación 16, 20 caracterizada porque el polímero polifuncional es un poliol.

20. Una composición de recubrimiento, caracterizada porque comprende:

(a) partículas metálicas; y

25 (b) un ligante formador de película que comprende una estructura representada por la fórmula general:



30

donde P es el residuo de un polímero polifuncional, y cada n es un entero que tiene un valor de 1 o mayor y puede ser igual o diferente.

21. Un sustrato metálico, caracterizado porque está al menos parcialmente recubierto con un recubrimiento poroso que comprende partículas metálicas no esféricas, donde las partículas metálicas comprenden un metal que tiene una
5 tendencia de ionización mayor que aquella del sustrato metálico.

22. El sustrato de la reivindicación 21, caracterizado porque las partículas metálicas comprenden partículas de zinc, partículas de aluminio, partículas de aleación zinc-
10 aluminio o una mezcla de las mismas.

23. El sustrato de la reivindicación 22, caracterizado porque las partículas metálicas comprenden partículas de zinc.

24. El sustrato de la reivindicación 21, caracterizado
15 porque el recubrimiento poroso comprende además un ligante.

25. El sustrato de la reivindicación 24, caracterizado porque el ligante comprende un copolímero híbrido orgánico-inorgánico.

26. El sustrato de la reivindicación 25, caracterizado
20 porque el copolímero híbrido orgánico-inorgánico está formado a partir de un titanato y/o un hidrolisado parcial del mismo.

27. El sustrato de la reivindicación 26, caracterizado porque el copolímero híbrido orgánico-inorgánico es formado a partir de la reacción de un titanato y/o un hidrolisado
25 parcial del mismo con un polímero polifuncional que comprende grupos funcionales que pueden reaccionar con grupos alcoxi del titanato y/o hidrolisado parcial del mismo.

28. El sustrato de la reivindicación 27, caracterizado porque el polímero polifuncional comprende un poliol.

30 29. El sustrato de la reivindicación 28, caracterizado porque el poliol es formado a partir de reactivos que comprenden:

- (a) un poliol que comprende un grupo aromático; y
- (b) un óxido de alquileo.

30. El sustrato de la reivindicación 21, caracterizado porque el recubrimiento poroso está libre de cromo.

31. El sustrato de la reivindicación 21, caracterizado porque el sustrato es una parte pequeña.

5 32. El sustrato de la reivindicación 21, caracterizado porque el recubrimiento poroso tiene un espesor no mayor de 0,5 mils.

33. El sustrato de la reivindicación 21, caracterizado porque comprende además un recubrimiento depositado sobre al
10 menos una porción del recubrimiento poroso.

34. El sustrato de la reivindicación 33, caracterizado porque el recubrimiento depositado sobre al menos una porción del recubrimiento poroso es un recubrimiento electrodepositado.

15 35. El sustrato de la reivindicación 34, caracterizado porque el sustrato es resistente a la corrosión después de 500 horas de exposición, cuando el espesor total de la película seca combinada del recubrimiento poroso y el recubrimiento electrodepositado no es mayor de 1,5 mils (38,1
20 micrones).

36. Un método para preparar una composición de recubrimiento que comprende partículas metálicas no esféricas, método caracterizado porque comprende:

(a) preparar una composición que comprende:

25 (i) partículas metálicas generalmente esféricas,
(ii) un ligante; y
(iii) un diluyente; y

(b) convertir al menos algunas de las partículas metálicas generalmente esféricas a partículas no esféricas en
30 presencia del ligante y el diluyente.

37. El método de la reivindicación 36, caracterizado porque la conversión comprende molienda.

38. Un sustrato metálico, caracterizado porque está al menos parcialmente recubierto con un recubrimiento compuesto multi-componente que comprende:

5 (a) un recubrimiento poroso que comprende partículas metálicas, donde las partículas metálicas comprenden un metal que tiene una tendencia de ionización mayor que aquella del sustrato metálico; y

(b) un segundo recubrimiento depositado sobre al menos una porción del recubrimiento poroso,

10 donde el sustrato es resistente a la corrosión después de 500 horas de exposición, cuando el espesor total de la película seca combinada del recubrimiento poroso y el segundo recubrimiento no es mayor de 1,5 mils.

15

20

25

30

RESUMEN

Se revelan composiciones de recubrimiento, tales como composiciones de imprimación, adecuadas para proporcionar
5 protección a la corrosión a sustratos metálicos, como así también artículos recubiertos y métodos.

1/3

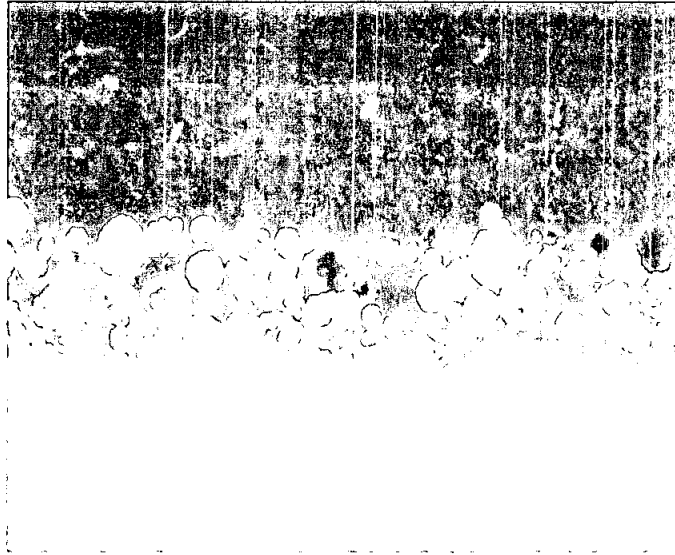


Fig. 1a

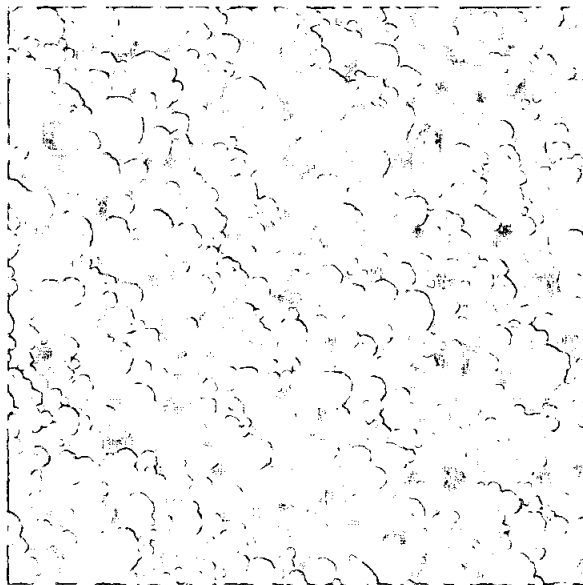


Fig. 1b



Fig. 2a

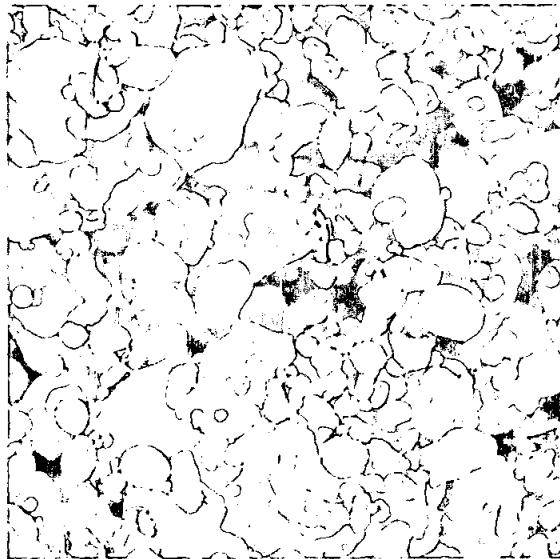


Fig. 2b

3/3

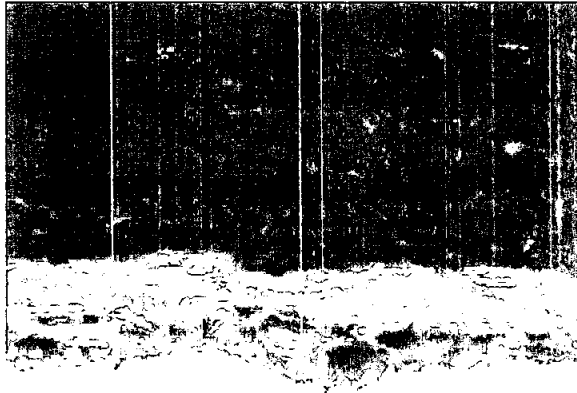


Fig. 3a

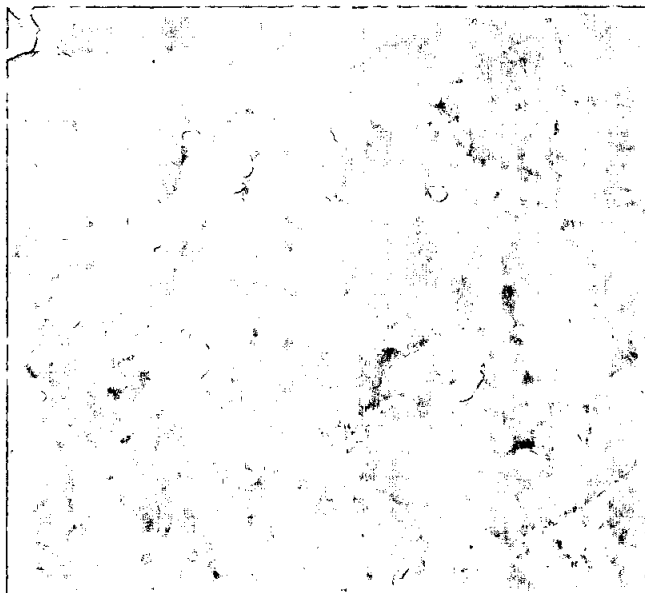
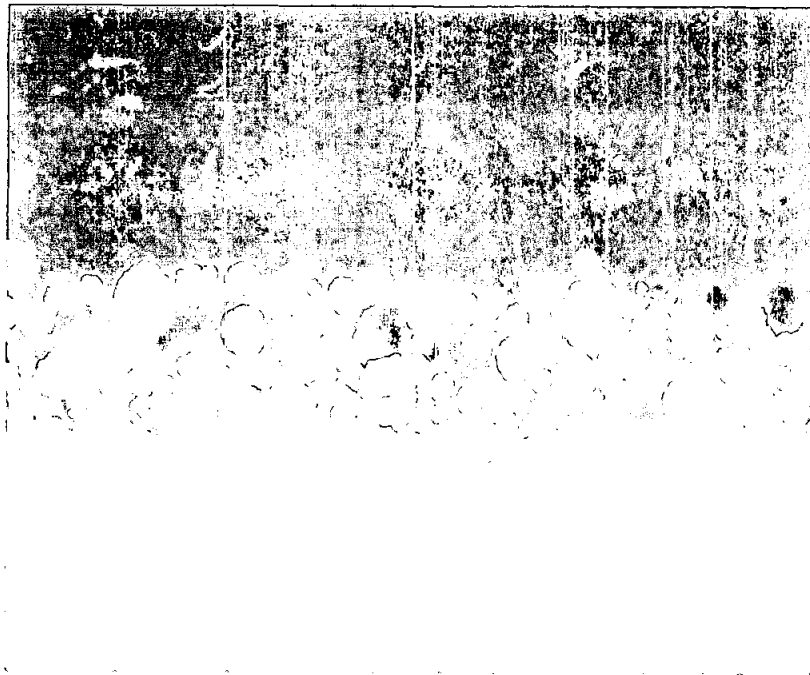
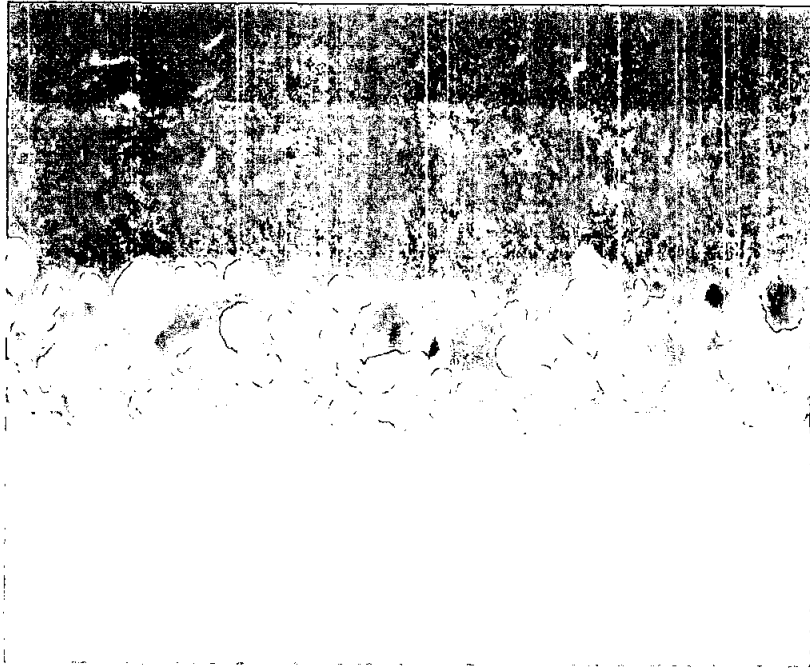


Fig. 3b



REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Folio 95

2020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
RUBIO CAMACHO HUMBERTO
Apoderado(a) y/o Representante de
PPG INDUSTRIES OHIO, INC

REFERENCIA	Radicación No.	8 117916
	Solicitud internacional	PCT/US2007/067474
	Fecha inicio fase nacional	02/12/2008
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	416
	Oficio No.	7510
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,

29 ENE 2009

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

jfernand