



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 273**

51 Int. Cl.:
C09D 5/10 (2006.01)
C09D 5/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00990668 .6**
86 Fecha de presentación : **07.12.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1246874**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.10.2002**

54 Título: **Revestimiento que contiene bismuto metálico en dispersión coloidal.**

30 Prioridad: **14.01.2000 DE 100 01 222**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

73 Titular/es: **BASF Coatings AG.**
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE

72 Inventor/es: **Reuter, Hardy;**
Grosse-Brinkhaus, Karl-Heinz;
Heimann, Ulrich;
Schemschat, Dagmar;
Döring, Rolf y
Jouck, Walter

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 280 273 T3

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

ES 2 280 273 T3

DESCRIPCIÓN

Revestimiento que contiene bismuto metálico en dispersión coloidal.

5 La presente invención se refiere a un nuevo revestimiento que se puede producir a partir de un material de revestimiento acuoso con base orgánica endurecible térmicamente y que contiene bismuto metálico en dispersión coloidal. La presente invención también se refiere a la utilización del nuevo revestimiento como capa de protección anticorrosión en sustratos metálicos. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir el nuevo revestimiento.

10 El artículo de M. Leclerq, "Eigenschaften von Zinkstaubpigmenten", Farben + Lack, tomo 97, 1991, cuaderno 5, páginas 408 y siguientes, da a conocer capas de protección anticorrosión que se pueden producir a partir de un material de revestimiento acuoso con base orgánica endurecible térmicamente, en especial basado en lacas de inmersión electroforética, y polvo de metal, en particular de cinc. Los polvos metálicos se mezclan con los materiales de revestimiento acuosos endurecibles térmicamente antes de la producción de las capas de protección anticorrosión, y no se forman durante la misma. La adición de los polvos metálicos representa un paso de procedimiento adicional, lo que resulta desventajoso desde el punto de vista técnico y económico. Además, la manipulación del polvo metálico resulta problemática desde el punto de vista técnico de seguridad.

20 El documento patente alemana DE 37 26 635 A1 da a conocer un revestimiento que contiene partículas magnéticas de óxido de hierro y que se puede producir a partir de lacas de inmersión electroforética. De dicho documento de patente no se desprende la utilización de partículas de bismuto.

25 Las patentes DE 37 09 631 A1, EP 0 337 422 A3, EP 0 138 193 B1 o US 5,405,701 A dan a conocer la utilización de compuestos de bismuto en el endurecimiento de materiales de revestimiento con base orgánica endurecibles térmicamente. En dichas patentes no se indica que durante el endurecimiento térmico de los materiales de revestimiento correspondientes se forme bismuto metálico.

30 Las patentes DE 44 23 139 A1, EP 0 690 106 A1, EP 0 337 422 A1, DE 43 30 002 C1, DE 44 34 593 A1, EP 0 739 891 B1, US 5,702,581 A, WO 95/07319, WO 95/33083, WO 96/10057, EP 0 642 558 B1, EP 0 717 794 B1, US 5,554,7 A, WO 93/24578, WO 95/07377, US 4,617,331 A, US 5,908,912 A, WO 98/10024, EP 0 264 834 B1, DE 25 41 234 A1 o EP 0 509 437 A1 dan a conocer la utilización de sales de bismuto como catalizadores para el endurecimiento térmico de lacas de inmersión electroforética cataforéticas.

35 En la página 2, renglones 29 a 31, de la patente europea EP 0 642 558 B1 se indica que la selección de compuestos de bismuto a utilizar en lacas de inmersión electroforética precipitables cataforéticamente es muy limitada. Al parecer, las sales de bismuto de ácidos de cadena más larga, como los ácidos octanoico o neodecanoico, que son las más asequibles, cuando se emplean en ligantes catiónicos producen defectos en la película de laca debido a precipitaciones oleosas. Por consiguiente, se desaconseja la utilización precisamente de esas sales de bismuto.

40 En las patentes arriba citadas no se describe la formación de bismuto metálico en dispersión coloidal durante la producción de revestimientos a partir de tales lacas de inmersión electroforética cataforéticas conocidas.

45 Las lacas de inmersión electroforética cataforéticas conocidas presentan una buena adherencia en húmedo y un buen poder cubriente. Se pueden endurecer térmicamente a temperaturas relativamente bajas. Los revestimientos resultantes presentan buenas propiedades de protección anticorrosión. No obstante, para solucionar problemas de corrosión particularmente serios, por ejemplo la carga permanente sobre los sustratos metálicos de vapores ácidos y/o con contenido en sales y/o salpicaduras con aguas ácidas, con frecuencia es necesario añadir pigmentos de protección frente a la corrosión especiales, lo que también se denomina "protección anticorrosión fuerte". Los pigmentos de protección anticorrosión particularmente eficaces normalmente contienen metales pesados ecológicamente nocivos, por ejemplo estaño, cromo o plomo, lo que genera cada vez más problemas técnicos de seguridad para los fabricantes y los usuarios de lacas de inmersión electroforéticas cataforéticas durante la producción, el procesamiento y la evacuación de las mismas.

55 Por ello existe una necesidad creciente de revestimientos que, sin utilizar polvos metálicos o pigmentos de protección anticorrosión nocivos desde el punto de vista ecológico y de seguridad, aseguren una protección anticorrosión fuerte bajo condiciones severas sin que se pierdan las ventajas anteriormente descritas de las lacas de inmersión electroforética cataforéticas conocidas.

60 El objetivo de la presente invención consiste en poner a disposición revestimientos que satisfagan esta necesidad.

En consecuencia, se descubrió el nuevo revestimiento que se puede producir a partir de un material de revestimiento acuoso con base orgánica endurecible térmicamente y que contiene entre un 0,01 y un 2,5% en peso, con respecto a su cantidad total, de bismuto metálico en dispersión coloidal.

65 El nuevo revestimiento se denominará en lo sucesivo "revestimiento según la invención".

De la descripción se desprenden otros objetos de la invención.

ES 2 280 273 T3

En vista del estado actual de la técnica resultó sorprendente y no previsible por los especialistas que el objetivo que servía de base a la presente invención se pudiera resolver mediante la utilización de bismuto metálico en dispersión coloidal en un revestimiento con base orgánica. Aun más sorprendente resultó el hecho de que el bismuto metálico en dispersión coloidal se pudiera producir de forma relativamente sencilla durante la aplicación y el endurecimiento térmico de materiales de revestimiento acuosos con base orgánica sobre sustratos conductores y no conductores de electricidad, y que, además, las sales de bismuto de las que se parte según la invención también desempeñaran la función de los catalizadores de endurecimiento térmico. También sorprendió que se pudiera lograr una protección anticorrosión fuerte con cantidades relativamente pequeñas de bismuto metálico.

El componente esencial de la invención del revestimiento según la invención es el bismuto metálico en dispersión coloidal. Con respecto al concepto "coloidal", véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, "Kolloide", páginas 327 y 328. La naturaleza metálica del bismuto se puede identificar por difracción de rayos X de acuerdo con el procedimiento Debye-Scherrer, a partir de seis líneas características en el espectro de rayos X, que incluyen las tres más intensas. De acuerdo con la sinopsis de R. Sailer y G. McCarthy, North Dakota State University, Fargo (1992), 1998 JCPDS - International Centre for Diffraction Data, éstas son:

Distancia en plano de red d (nm)	Intensidad
---	-------------------

32,8	SSSS
------	------

22,73	SS
-------	----

23,69	S
-------	---

18,686	
--------	--

16,505	
--------	--

15,565	
--------	--

SSSS - sss = muy muy fuerte;

ss = muy fuerte;

s = fuerte.

El contenido de bismuto metálico en distribución coloidal en los revestimientos según la invención oscila entre el 0,01 y el 2,5, preferentemente entre el 0,02 y el 2,3 y en particular entre el 0,05 y el 2,2% en peso, en cada caso con respecto al revestimiento según la invención.

El espesor de capa del revestimiento según la invención también puede variar mucho y se rige principalmente por el espesor de capa necesario en cada caso particular para lograr una excelente protección anticorrosión fuerte. Preferentemente, el espesor de capa oscila entre 2,0 y 200, en especial entre 5 y 150 y en particular entre 10 y 100 μm .

El revestimiento según la invención se puede producir a partir de un material de revestimiento acuoso con base orgánica endurecible térmicamente.

Para este fin, el material de revestimiento se deposita en forma de una capa húmeda sobre sustratos conductores y no conductores de electricidad de la forma habitual y conocida, preferentemente por pulverización, aplicación a rasqueta, a brocha, por vertido, inmersión, impregnación, instilación o aplicación a rodillo. También es posible depositar el material de revestimiento cataforéticamente del modo habitual y conocido, en forma de una capa húmeda sobre sustratos conductores de electricidad. Las patentes mencionadas en la introducción dan a conocer procedimientos adecuados para la precipitación cataforética de materiales de revestimiento.

El espesor de la capa húmeda se rige principalmente por el espesor de capa que deba presentar el revestimiento según la invención producido con ella. En consecuencia, puede variar mucho en función del contenido en sólidos correspondiente en cada caso.

Sustratos no conductores de electricidad adecuados son, por ejemplo, piezas moldeadas de vidrio, cerámica, madera y/o plásticos.

Sustratos conductores de electricidad adecuados son, por ejemplo, piezas moldeadas de metales y/o plásticos que contienen pigmentos conductores de electricidad.

ES 2 280 273 T3

Los revestimientos según la invención son adecuados principalmente para la protección anticorrosión de piezas moldeadas de metales, en particular de carrocerías de automóviles o bobinas, embalajes y otros elementos de uso privado o industrial, como muebles metálicos, radiadores, aparatos domésticos, piezas pequeñas de metal, tapacubos o llantas.

El endurecimiento térmico de las capas húmedas aplicadas puede tener lugar después de un tiempo de reposo determinado. Éste puede tener una duración de 30 segundos a 2 horas, preferentemente de 1 minuto a 1 hora y en particular de 1 minuto a 30 minutos. El tiempo de reposo sirve por ejemplo para la nivelación y la desgasificación de las capas húmedas aplicadas o para la evaporación de ingredientes volátiles tales como disolventes o agua. El tiempo de reposo se puede apoyar y/o reducir por aplicación de temperaturas elevadas, de hasta 100°C, siempre que esto no produzca ningún deterioro o modificación de las capas húmedas aplicadas, por ejemplo una reticulación prematura.

El endurecimiento térmico de las capas húmedas aplicadas tiene lugar de acuerdo con los métodos habituales y conocidos, como calentamiento en horno de ventilación forzada o irradiación con lámparas IR. Ventajosamente, el endurecimiento térmico tiene lugar a una temperatura > 90°C, preferentemente de 90 a 200°C, de forma especialmente preferente de 110 a 190°C y en particular de 120 a 180°C, durante un período de 1 minuto a 2 horas, de forma especialmente preferente de 2 minutos a 1 hora y en particular de 3 minutos a 30 minutos.

En principio, el material de revestimiento acuoso con base orgánica endurecible térmicamente a utilizar según la invención puede presentar cualquier composición material deseada, siempre que se pueda procesar del modo anteriormente descrito y con ello produzca los revestimientos según la invención arriba descritos. En el marco de la presente invención, el concepto "base orgánica" indica que el perfil de propiedades del material de revestimiento y de los revestimientos según la invención producidos con él está determinado principalmente por los componentes orgánicos, y los componentes orgánicos varían de forma adecuada dicho perfil de propiedades.

Se obtienen revestimientos según la invención especialmente ventajosos de forma sumamente fiable y elegante cuando el material de revestimiento acuoso con base orgánica endurecible térmicamente contiene

- A) como mínimo una poliamina oligomérica y/o polimérica con contenido en grupos hidroxilo, soluble o dispersable en agua y neutralizada con ácido fórmico, como ligante;
- B) como mínimo una sal de bismuto y como mínimo un ácido alcanóico de al menos 5 átomos de carbono en su molécula, como catalizador para la reticulación térmica;
- C) como mínimo un poliisocianato bloqueado, como reticulante; y
- D) como mínimo un aditivo.

Cuando estos materiales de revestimiento acuosos se presentan en forma de lacas de inmersión electroforética (ETL) precipitables cataforéticamente se obtienen ventajas especiales. Se pueden lograr más ventajas si el contenido en sólidos de las ETL oscila entre el 5,0 y el 50% en peso.

Las patentes EP 0 082 291 A1, EP 0 234 395 A1, EP 0 227 975 A1, EP 0 178 531, EP 333 327 A1, EP 0 310 971 A1, EP 0 337 422 A1, EP 0 456 270 A1, 3,922,253 A1, EP 0 261 385 A1, EP 0 245 786 A1, DE 33 24 211 A1, EP 0 414 199 A1 o EP 476 514 A1 dan a conocer ejemplos de poliaminas (A) adecuadas. Éstas consisten preferentemente en resinas (A) que contienen grupos amonio primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios, con índices amina preferentemente entre 20 y 250 mg KOH/g y con un peso molecular promedio en peso preferentemente entre 300 y 10.000 dalton. Principalmente se utilizan resinas amino-(met)acrilato, amino-epóxido, amino-epóxido con enlaces dobles terminales, amino-poliuretano, de polibutadieno con contenido en grupos amino o productos de reacción de resina epóxido-dióxido de carbono-amina modificados.

De acuerdo con la invención, de forma totalmente preferente se utilizan las resinas amino-epóxido que se obtienen a partir de resinas epóxido y aminas polifuncionales.

De acuerdo con la invención, las poliaminas (A) están parcial o totalmente neutralizadas con ácido fórmico. El grado de neutralización se rige principalmente por la cantidad de ácido fórmico necesaria para conseguir que los ligantes (A) sean solubles o dispersables en agua.

La proporción de poliaminas (A) en las ETL a utilizar según la invención puede variar dentro de márgenes muy amplios. De acuerdo con la invención, resulta ventajoso utilizar las poliaminas (A) en las cantidades dadas a conocer en los documentos de patente arriba mencionados.

Los materiales de revestimiento a utilizar según la invención, en particular las ETL, contienen como mínimo una sal de bismuto (B) de al menos un ácido alcanóico de como mínimo 5 átomos de carbono en su molécula. De acuerdo con la invención, la sal (B) sirve como catalizador para la reticulación térmica y como suministrador de bismuto metálico en la dispersión coloidal esencial de la invención de los revestimientos según la invención. Por ello se emplea en los materiales de revestimiento a utilizar según la invención en una cantidad que asegure el efecto catalítico y

ES 2 280 273 T3

además suministre el contenido anteriormente citado de bismuto metálico. En consecuencia, los especialistas pueden determinar fácilmente, dado el caso recurriendo a sencillos ensayos orientativos, la cantidad de sal (B) adecuada en cada caso.

5 Ácidos alcanoicos adecuados son, por ejemplo, ácido n-valeriánico, ácido isovaleriánico, ácido 2-metilbutírico, ácido pivalínico, ácido n-hexanoico, ácido n-heptanoico, ácido n-octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico, ácido cáprico, ácido neodecanoico y/o ácido láurico, en particular ácido 2-etilhexanoico. También se pueden utilizar ácidos alcanoicos superiores, preferentemente junto con los ácidos alcanoicos anteriormente mencionados.

10 De acuerdo con la invención, resulta ventajoso que las sales (B) se encuentren disueltas en un exceso de los ácidos alcanoicos arriba descritos. Cuando se utiliza el ácido alcanoico que también forma el anión de la sal (B), si es el caso, se obtienen ventajas adicionales. Preferentemente, el contenido de sal (B) en la mezcla resultante oscila entre el 10 y el 95, preferiblemente entre el 15 y el 90 y en particular entre el 20 y el 85% en peso, con respecto a la mezcla.

15 El efecto ventajoso de las sales (B) a utilizar según la invención es especialmente sorprendente si se tiene en cuenta que se les atribuye una tendencia a provocar defectos en los revestimientos debido a precipitaciones oleosas.

Los materiales de revestimiento a utilizar según la invención, en particular las ETL, contienen como mínimo un poliiisocianato bloqueado como reticulante (C).

20 Los reticulantes (C) adecuados son los derivados de, por ejemplo, los llamados poliiisocianatos de laca, con grupos isocianato bloqueados unidos de forma alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática.

25 Poliiisocianatos de laca adecuados son, por ejemplo, diisocianatos, en particular diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, isocianato de 2-isocianatopropilciclohexilo, dicitclohexilmetano-2,4'-diisocianato, dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (BIC), diisocianatos derivados de ácidos grasos diméricos, como los vendidos por la firma Henkel bajo la denominación comercial DDI 1410, 1,8-diisocianato-4-isocianatometiloctano, 1,7-diisocianato-4-isocianatometilheptano, 1-isocianato-2-(3-isocianatopropil)ciclohexano, diisocianato de toluileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de bisfenileno, diisocianato de naftileno o diisocianato de difenilmetano, o mezclas de estos poliiisocianatos.

30 De forma especialmente preferente, se utilizan poliiisocianatos de laca que contienen un promedio estadístico de más de 2, en particular de entre 2,5 y 5 grupos isocianato por molécula y que presentan viscosidades de 100 a 10.000, preferentemente de 100 a 5.000 y en particular de 100 a 2.000 mPas (a 23°C). Además, pueden estar modificados de forma hidrófila o hidrófoba del modo habitual y conocido.

35 Preferentemente se preparan a partir de los diisocianatos anteriormente mencionados y presentan grupos isocianurato, biuret, alofanato, iminoxadiazindiona, uretano, urea y/o uretdiona. Por ejemplo, se obtienen poliiisocianatos que presentan grupos uretano por reacción de una parte de los grupos isocianato de los diisocianatos con polioles, por ejemplo butildiglicol, trimetilolpropano y/o glicerina. Las patentes CA-A-2,163,591, US-A-4,419,513, US-A-4,454,317, EP-A-0 646 608, US-A-4,801,675, EP-A-0 183 976, DE-A-40 15 155, EP-A-0 303 150, EP-A-0 496 208, EP-A-0 524 500, EP-A-0 566 037, US-A-5,258,482, US-A-5,290,902, EP-A-0 649 806, DE-A-42 29 183 o EP-A-0 531 820 dan a conocer otros ejemplos de procedimientos de preparación adecuados.

45 Agentes de bloqueo adecuados para la preparación de los poliiisocianatos bloqueados (B) son, por ejemplo, los agentes de bloqueo dados a conocer en el documento de patente US-A-4,444,954, como:

- 50 i) fenoles como fenol, cresol, xilenol, nitrofenol, clorofenol, etilfenol, t-butilfenol, ácido hidroxibenzoico, ésteres de este ácido o 2,5-di-terc-butil-4-hidroxitolueno;
- ii) lactamas como ϵ -caprolactama, δ -valerolactama, γ -butirolactama o β -propiolactama;
- 55 iii) compuestos metilénicos activos como malonato de dietilo, malonato de dimetilo, acetoacetato de etilo o de metilo o acetilacetona;
- 60 iv) alcoholes como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol, alcohol n-amílico, alcohol t-amílico, alcohol láurico, trimetilolpropano, glicerina, butildiglicol, etilenglicol monometil éter, etilenglicol monoetil éter, etilenglicol monopropil éter, etilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monometil éter, dietilenglicol monoetil éter, propilenglicol monometil éter, metoximetanol, ácido glicólico, ésteres de ácido glicólico, ácido láctico, ésteres de ácido láctico, metilolurea, metilolmelamina, alcohol diacetílico, etilenclorhidrina, etilencbromhidrina, 1,3-dicloro-2-propanol, 1,4-ciclohexildimetanol o acetocianhidrina;
- 65 v) mercaptanos como butilmercaptano, hexilmercaptano, t-butilmercaptano, t-dodecilmercaptano, 2-mercaptobenzotiazol, tiofenol, metiltiofenol o etiltiofenol;
- vi) amidas de ácido como acetoanilida, acetoanisidinamida, acrilamida, metacrilamida, acetamida, estearamida o benzamida;

ES 2 280 273 T3

- vii) imidas como succinimida, ftalimida o maleimida;
- viii) aminas como difenilamina, fenil naftil amina, xilidina, N-fenilxilidina, carbazol, anilina, naftilamina, butilamina, dibutilamina o butil fenil amina;
- ix) imidazoles como imidazol o 2-etilimidazol;
- x) ureas como urea, tiourea, etilenurea, etilentiourea o 1,3-difenilurea;
- xi) carbamatos como N-fenilcarbamato de fenilo o 2-oxazolidona;
- xii) iminas como etilenimina;
- xiii) oximas como acetoxima, formaldoxima, acetaldoxima, acetoxima, metil etil cetoxima, diisobutil cetoxima, diacetilmonoxima, benzofenonoxima o clorohexanonoxima;
- xiv) sales de ácido sulfuroso como bisulfito de sodio o bisulfito de potasio;
- xv) ésteres del ácido hidroxámico como bencil-metacril-hidroxiato (BMH) o alil-metacril-hidroxiato; o
- xvi) pirazoles sustituidos, imidazoles o triazoles; y también
- xvii) mezclas de estos agentes de bloqueo, especialmente dimetilpirazol y triazoles, ésteres malónicos y ésteres de ácido acetoacético, dimetilpirazol y succinimida o butildiglicol y trimetilolpropano.

La proporción de reticulantes (C) en la ETL a utilizar según la invención puede variar dentro de márgenes muy amplios y se rige principalmente por la funcionalidad del ligante (A). De acuerdo con la invención resulta ventajoso utilizar los reticulantes (C) en las cantidades dadas a conocer en los documentos de patente arriba indicados. En consecuencia, los especialistas pueden determinar la cantidad de reticulantes (C) basándose en sus conocimientos técnicos generales, dado el caso recurriendo a sencillos ensayos orientativos.

Los materiales de revestimiento, en particular las ETL, a utilizar según la invención también contienen como mínimo un aditivo (D).

Aditivos (D) adecuados son, por ejemplo, reticulantes adicionales (D), como todos los poliepóxidos alifáticos y/o cicloalifáticos y/o aromáticos conocidos, tris(alcoxycarbonilamino)triazinas (TACT), resinas aminoplásticas, por ejemplo resinas de melamina, guanamina, benzoguanamina o urea, beta-hidroxi alquilamidas o compuestos con un promedio de como mínimo dos grupos aptos para la transesterificación, por ejemplo productos de reacción de diésteres de ácido malónico y poliisocianatos, o de ésteres y ésteres parciales de alcoholes polivalentes de ácido malónico con monoisocianatos, tal como se describen en el documento de patente europea EP-A-0 596 460.

Otros ejemplos de aditivos (D) adecuados son:

- pigmentos orgánicos y/o inorgánicos, pigmentos de protección anticorrosión y/o materiales de carga como sulfato de calcio, sulfato de bario, silicatos como talco o caolín, ácidos silícicos, óxidos como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio, nanopartículas, materiales de carga orgánicos como fibras textiles, fibras de celulosa, fibras de polietileno o polvo de madera, dióxido de titanio, hollín, óxido de hierro, fosfato de zinc o silicato de plomo; estos aditivos también se pueden incorporar en las ETL según la invención a través de pastas de pigmento, entrando en consideración como resinas de molienda los ligantes (A) anteriormente descritos;
- captadores de radicales;
- inhibidores de corrosión orgánicos;
- catalizadores adicionales para la reticulación, como sales inorgánicas y orgánicas y complejos de estaño, plomo, antimonio, hierro o manganeso, preferentemente sales orgánicas y complejos de estaño, en particular óxido de dibutylestaño o dilaurato de dibutylestaño;
- aditivos de deslizamiento (slip);
- inhibidores de polimerización;
- antiespumantes;

ES 2 280 273 T3

- emulsionantes, principalmente emulsionantes no iónicos, como alcanos alcoxilados y polioles, fenoles y alquilfenoles, o emulsionantes aniónicos, como sales alcalinas o amónicas de ácidos alcanóicos, ácidos alcanosulfónicos y ácidos sulfónicos de alcanos alcoxilados y polioles, fenoles y alquilfenoles;
- 5 - humectantes como siloxanos, compuestos con contenido en flúor, semiésteres de ácido carboxílico, ésteres de ácido fosfórico, ácidos poliacrílicos y sus copolímeros o poliuretanos;
- agentes de adherencia;
- 10 - agentes de nivelación;
- agentes auxiliares filmógenos, como derivados de celulosa;
- productos de apresto ignífugo;
- 15 - disolventes orgánicos;
- diluyentes reactivos de bajo peso molecular, oligoméricos y de alto peso molecular que pueden participar en la reticulación térmica, en particular polioles como triclododecanodimetanol, polioles dendrímicos, poliésteres hiperramificados, polioles basados en oligómeros de metátesis o alcanos ramificados con más de
- 20 ocho átomos de carbono en su molécula;
- agentes anticráter; o
- 25 - alcoholes polivinílicos.

En el manual "Lackadditive" de Johan Bielemann, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, se describen otros ejemplos de aditivos de laca adecuados.

30 La preparación de los materiales de revestimiento a utilizar según la invención, en particular las ETL, no presenta ninguna particularidad, sino que tiene lugar de la forma habitual y conocida, mezclando los componentes anteriormente descritos en aparatos de mezcla adecuados, por ejemplo recipientes de agitación, recipientes de disolución (*dissolver*), molinos agitadores o extrusoras, y dispersando en agua la mezcla resultante.

35 Además de su destacado efecto de protección anticorrosión, el revestimiento según la invención también presenta una excelente capacidad de sobrelacado con otros materiales de revestimiento, como materiales de carga, lacas base y/o lacas transparentes líquidas convencionales o acuosas o sólidas. El material de revestimiento a utilizar según la invención se puede sobrelacar como capa húmeda sin endurecimiento térmico previo, y después se ahorna la capa húmeda junto con las capas aplicadas sobre ella (procedimiento húmedo-sobre-húmedo). Los lacados multicapa según

40 la invención resultantes presentan una excelente adherencia entre capas.

Otro campo de aplicación para el revestimiento según la invención consiste en el revestimiento de bobinas, utilizándose en este caso sobre todo revestimientos según la invención con espesores de capa relativamente pequeños, por ejemplo $< 10 \mu\text{m}$, para las llamadas bobinas preselladas o preimpriadas.

45 Ejemplos y ensayos comparativos

Ejemplo de preparación 1

50 *Preparación de un reticulante (D) a utilizar según la invención*

En un reactor equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro interior y alimentación de gas inerte se introducen, bajo atmósfera de nitrógeno, 10.552 partes de isómeros y oligómeros de funcionalidad superior basados en diisocianato de 4,4'-difenilmetano con un peso equivalente en NCO de 135 g/eq (Lupranat[®], firma BASF / Alemania; funcionalidad de NCO aproximadamente 2,7; contenido de diisocianato de 2,2'- y 2,4'-difenilmetano inferior al 5%). Después se añaden 18 partes de dilaurato de dibutilestano y, gota a gota, 9.498 partes de butildiglicol a una velocidad tal que la temperatura de producto permanezca por debajo de 60°C. Si es el caso dado se lleva a cabo una refrigeración. Una vez finalizada la adición, la temperatura se mantiene a 60°C durante otros 60 minutos y se determina un peso equivalente de NCO de 1.120 g/eq (con respecto a la proporción de sólidos). Después de disolver la mezcla en

60 7.768 partes de metil isobutil cetona, se añaden 933 partes de trimetilolpropano fundido a una velocidad tal que la temperatura del producto no supere 100°C. Una vez finalizada la adición, se permite que la reacción continúe durante otros 60 minutos. En el control subsiguiente ya no hay ningún grupo NCO detectable. La mezcla se enfría a 65°C y se diluye al mismo tiempo con 965 partes de n-butanol y 267 partes de metil isobutil cetona.

65 El contenido en sólidos es del 70,1% (1 hora a 130°C).

ES 2 280 273 T3

Ejemplo de preparación 2

Preparación de un producto previo (solución de dietilentriamina dicetimina en metil isobutil cetona)

5 El agua de reacción de una solución al 70 por ciento de dietilentriamina en metil isobutil cetona se separa azeotrópicamente a una temperatura de 110 - 140°C. A continuación, se diluye con metil isobutil cetona hasta que la solución presente un peso equivalente en amina de 124.

Ejemplo de preparación 3

10

Preparación de una mezcla de ligante (A), sal de bismuto (B) y reticulante (C) a utilizar según la invención

15 En un reactor equipado con un agitador, condensador de reflujo, termómetro interior y alimentación de gas inerte se introdujeron 5.851 partes en peso de una resina epóxido basada en bisfenol A con un peso equivalente en epóxido (EEW) de 188, junto con 1.332 partes en peso de bisfenol A, 503 partes en peso de fenol (anhidro) y 406 partes en peso de xileno, y se calentaron bajo agitación a 125°C bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla resultante se agitó durante otros 15 minutos a esa temperatura y a continuación se calentó a 130°C. A esa temperatura se añadieron 22 partes en peso de N,N-dimetilbencilamina. La mezcla resultante se agitó a 130°C hasta alcanzar un EEW de 851.

20

Después se añadió una mezcla de 7.066 partes en peso del reticulante (C) del Ejemplo de preparación 1 y 72 partes en peso de un aditivo anticráter comercial basado en un poliéter (de la firma Byk Chemie), y la mezcla resultante se mantuvo durante 30 minutos a 100°C. A continuación se añadieron 195 partes en peso de butilglicol y 1.209 partes en peso de isobutanol.

25

Inmediatamente después se añadió una mezcla de 434 partes en peso del producto previo según el Ejemplo de preparación 2 y 482 partes en peso de metiletanolamina, y la mezcla de reacción resultante se mantuvo luego a 100°C durante 30 minutos. A continuación se aumentó la temperatura a 105°C y se añadieron 147 partes en peso de N,N-dimetilaminopropilamina.

30

Setenta y cinco minutos después de la adición de la amina se añadieron 932 partes en peso de un compuesto de propilenglicol comercial (Plastilit® 3060 de la firma BASF S.A.). La mezcla resultante se diluyó con una mezcla comercial de 1-fenoxi-2-propanol y 2-fenoxi-1-propanol (de la firma BASF S.A.) y al mismo tiempo se enfrió rápidamente a 85°C.

35

A esta mezcla se añadieron lentamente, a 85°C, 719 partes en peso de una solución al 75% en peso de 2-etilhexanoato de bismuto (III) en ácido 2-etilhexanoico, y a continuación la mezcla resultante se agitó a 85°C hasta homogeneidad.

40

Ejemplo 1 y Ensayos comparativos V1 y V2

Preparación de un material de revestimiento acuoso a utilizar según la invención (Ejemplo 1) y de dos materiales de revestimiento acuosos no a utilizar según la invención (Ensayos comparativos V1 y V2)

45

Para realizar el Ejemplo 1 y los Ensayos comparativos V1 y V2, la mezcla del Ejemplo de preparación 3 se dividió en tres partes iguales con el fin de preparar tres dispersiones con ácidos diferentes para la neutralización.

Para ello, en tres recipientes de dispersión independientes se introdujeron, en cada caso, 5.054 partes en peso de la mezcla según el Ejemplo de preparación 3.

50

En el Ejemplo 1, la mezcla se combinó con 71,6 partes en peso de ácido fórmico (al 85% en agua) y con 2.434 partes en peso de agua desionizada.

55

En el Ensayo comparativo V1, la mezcla se combinó con 79,5 partes en peso de ácido acético glacial y 2.426 partes en peso de agua desionizada.

En el Ensayo comparativo V2, la mezcla se combinó con 144,5 partes en peso de ácido láctico (al 88% en agua) y 2.361 partes en peso de agua desionizada.

60

Las tres dispersiones resultantes se homogeneizaron durante 20 minutos y después cada una de ellas se diluyó con 4.253 partes en peso de agua desionizada poco a poco. Los disolventes volátiles todavía contenidos en las dispersiones se eliminaron por destilación a vacío y se sustituyeron por cantidades iguales de agua desionizada. Se obtuvo la dispersión a utilizar según la invención D1 del Ejemplo 1 y las dispersiones no a utilizar según la invención D2 y D3 de los Ensayos comparativos V1 y V2.

65

ES 2 280 273 T3

Las dispersiones presentaban los siguientes índices característicos:

Dispersión D1

5	Contenido en sólidos:	33% en peso (una hora a 130°C) 29,5% en peso (0,5 horas a 180°C)
	Contenido de bases:	0,79 miliequivalentes/g de sólido (130°C)
10	Contenido de ácidos:	0,60 miliequivalentes/g de sólido (130°C)
	Valor pH:	5,7
15	Tamaño de partícula:	105 nm (promedio en masa por espectroscopía de correlación de fotones)

Dispersión D2

20	Contenido en sólidos:	32,8% en peso (una hora a 130°C) 29,3% en peso (0,5 horas a 180°C)
	Contenido de bases:	0,79 miliequivalentes/g de sólido (130°C)
25	Contenido de ácidos:	0,59 miliequivalentes/g de sólido (130°C)
	Valor pH:	5,7
30	Tamaño de partícula:	146 nm (promedio en masa por espectroscopía de correlación de fotones)

Dispersión D3

35	Contenido en sólidos:	33,1% en peso (una hora a 130°C) 29,5% en peso (0,5 horas a 180°C)
	Contenido de bases:	0,79 miliequivalentes/g de sólido (130°C)
40	Contenido de ácidos:	0,60 miliequivalentes/g de sólido (130°C)
	Valor pH:	5,8
45	Tamaño de partícula:	106 nm (promedio en masa por espectroscopía de correlación de fotones).

Ejemplo 2 y ensayos comparativos V3 y V4

50 *Producción de un revestimiento según la invención (Ejemplo 2) y de dos revestimientos no correspondientes a la invención (Ensayos comparativos V3 y V4)*

55 La dispersión D1 del Ejemplo 1 (Ejemplo 2) y las dispersiones D2 y D3 de los Ensayos comparativos V1 y V2 (Ensayos comparativos V3 y V4) se aplicaron como imprimación protectora anticorrosión con una rasqueta directamente sobre placas de prueba de acero desnudo (Bo) de la firma Chemetall y sobre placas de vidrio (190 mm x 105 mm) para su evaluación visual. Directamente después de su aplicación, las capas húmedas resultantes se ahornaron durante 20 minutos a 170°C.

60 Los revestimientos resultantes se evaluaron visualmente. Se tomaron muestras de los revestimientos, que se pulverizaron y se sometieron a análisis por difracción de rayos X de acuerdo con el procedimiento Debye-Scherrer. Se comprobó si los espectros de rayos X obtenidos presentaban las seis líneas características del bismuto descritas en la introducción. La tabla 1 muestra un resumen de los resultados de ensayo obtenidos.

65

ES 2 280 273 T3

TABLA 1

Propiedades del revestimiento según la invención (Ejemplo 2) y los revestimientos no correspondientes a la invención (Ensayos comparativos V3 y V4)

Ejemplo y ensayo comparativo:	2	V3	V4
Aplicación:			
Sobre placas de prueba de acero			
espesor de capa (µm):	38	42	41
Sobre placas de vidrio			
espesor de capa (µm):	39	45	45
Evaluación visual:			
Placas de prueba de acero:	marrón/negro	amarillo	amarillo
Placas de vidrio:	marrón/negro	amarillo	amarillo
Difracción de rayos X:			
Bismuto metálico ^{a)}			
Placas de prueba de acero:	+	-	-
Placas de vidrio:	+	-	-

a)	Distancia en plano de red d (nm)	Intensidad
	32,84	SSSS
	22,65	SS
	23,59	S
	18,61	
	16,49	
	15,50	

Los resultados de ensayo de la Tabla 1 demuestran que sólo la dispersión a utilizar según la invención D1 del Ejemplo 1 (neutralización con ácido fórmico) produjo revestimientos con bismuto metálico. Éstos eran superiores a los revestimientos de los Ensayos comparativos V3 y V4 en lo que respecta a su efecto de protección anticorrosión (véase la Tabla 3).

Ejemplo 3 y Ensayos comparativos V5 y V6

Producción de un revestimiento según la invención (Ejemplo 3) y dos revestimientos no correspondientes a la invención (Ensayos comparativos V5 y V6) mediante lacado electroforético por inmersión

La ETL 1 según la invención se preparó mediante dilución de la dispersión D1 del Ejemplo 1 con agua desionizada (contenido en sólidos: 15% en peso; 0,5 horas a 180°C).

Las ETL 2 y 3 no correspondientes a la invención se prepararon por dilución de las dispersiones D2 y D3 de los Ensayos comparativos V1 y V2 con agua desionizada (contenido en sólidos: 15% en peso; 0,5 horas a 180°C).

Después de un día de envejecimiento a temperatura ambiente, las ETL 1 a 3 se precipitaron sobre placas de prueba de acero conectadas como cátodo con 15 ohmios de resistencia previa. Se utilizaron placas de prueba de acero desnudas (Bo) y placas de prueba de acero cinc-fosfatadas lavadas con agua (Bo26S W42 OC) de la firma Chemetall. La precipitación duró dos minutos. La temperatura del baño era de 32°C. La tensión de precipitación se eligió de tal modo que se obtuvo un espesor de capa para los revestimientos ahornados de 17 a 21 µm. Las capas húmedas precipitadas se aclararon con agua desionizada y se ahornaron durante 20 minutos a 170°C. La Tabla 2 muestra un resumen de la composición de las ETL 1 a 3, las condiciones para la precipitación, los espesores de capa obtenidos y además si los revestimientos resultantes contenían bismuto metálico o no.

ES 2 280 273 T3

TABLA 2

Composición de las ETL 1 a 3, condiciones de la precipitación, espesores de capa obtenidos y contenido de bismuto metálico

5

Ejemplo y ensayo comparativo:	3	V5	V6
ETL:			
Partes en peso dispersión:	508	512	508
Partes en peso agua:	492	488	492
Precipitación:			
Placas de prueba de acero desnudas:			
Tensión (V):	220	220	220
Espesor de capa (µm):	20,1	20,1	20,4
Placas de prueba de acero cinc-fosfatadas:			
Tensión (V):	300	300	300
Espesor de capa (µm):	18,2	18,4	18,9
Difracción de rayos X:			
Bismuto metálico ^{a)}			
Placas de prueba de acero desnudas:			
	+	-	-
Placas de prueba de acero cinc-fosfatadas:			
	+	-	-

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

a)	Distancia en plano de red d (nm)	Intensidad
	32,84	SSSS
	22,65	SS
	23,59	S
	18,61	
	16,49	
	15,50	

Los resultados de ensayo de la Tabla 2 demuestran que sólo la dispersión a utilizar según la invención D1 del Ejemplo 1 (neutralización con ácido fórmico) como ETL produjo revestimientos con bismuto metálico.

Ejemplos 4 y 5 y Ensayos comparativos V7 a V10

60

Efecto de protección anticorrosión de los revestimientos según la invención de los Ejemplos 2 y 3 (Ejemplos 4 y 5) y de los revestimientos no correspondientes a la invención de los Ensayos comparativos V3 a V6 (Ensayos comparativos V7 a V10)

65

En el Ejemplo 4 se determinó el efecto de protección anticorrosión del revestimiento según la invención del Ejemplo 2 sobre placas de prueba de acero desnudas.

ES 2 280 273 T3

En el Ejemplo 5 se determinó el efecto de protección anticorrosión de los revestimientos según la invención del Ejemplo 3 sobre placas de prueba de acero desnudas y cinc-fosfatadas.

En el Ensayo comparativo V7 se determinó el efecto de protección anticorrosión del revestimiento no correspondiente a la invención del Ensayo comparativo V3 sobre placas de prueba de acero desnudas.

En el Ensayo comparativo V8 se determinó el efecto de protección anticorrosión del revestimiento no correspondiente a la invención del Ensayo comparativo V4 sobre placas de prueba de acero desnudas.

En el Ensayo comparativo V9 se determinó el efecto de protección anticorrosión de los revestimientos no correspondientes a la invención del Ensayo comparativo V5 sobre placas de prueba de acero desnudas y cinc-fosfatadas.

En el Ensayo comparativo V10 se determinó el efecto de protección anticorrosión de los revestimientos no correspondientes a la invención del Ensayo comparativo V6 sobre placas de prueba de acero desnudas y cinc-fosfatadas.

Los resultados de las medidas se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3

Efecto de protección anticorrosión de los revestimientos según la invención de los Ejemplos 2 y 3 (Ejemplos 4 y 5) y de los revestimientos no correspondientes a la invención de los Ensayos comparativos V3 a V6 (Ensayos comparativos V7 a V10)

Ejemplo y Ensayo comparativo:	4	5	V7	V8	V9	V10
360 horas						
carga de niebla salina ^{a)}:						
Infiltración en rayado ^{b)} (mm):	1,1	1,2	1,9	1,8	1,8	2,0
Óxido en superficie ^{c)} :	1	1	1	1	1	1
Prueba en atmósfera variable ^{d)}:						
Infiltración en rayado ^{b)} (mm):	-	1,9	-	-	2,3	2,3
Óxido en superficie ^{c)} :	-	1	-	-	1	1

a) Tratamiento de 360 horas de duración con niebla salina según ASTM B 117 de revestimientos sobre placas de prueba de acero desnudas.

b) Infiltración (mm) = [infiltración total (mm) - espesor de rayado (mm)] / 2.

c) 0 = mejor valor; 5 = peor valor.

d) 10 ciclos de prueba en atmósfera variable según VDA de revestimientos sobre placas de prueba de acero cinc-fosfatadas.

Los resultados de la Tabla 3 corroboran la superioridad del efecto de protección anticorrosión de los revestimientos según la invención.

ES 2 280 273 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Revestimiento que se puede producir a partir de un material de revestimiento acuoso con base orgánica endurecible térmicamente y que contiene entre un 0,01 y un 2,5% en peso, con respecto a su cantidad total, de bismuto metálico en dispersión coloidal.
2. Revestimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque presenta un espesor de capa de 2,0 a 200 μm .
- 10 3. Revestimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el material de revestimiento acuoso endurecible térmicamente se deposita sobre sustratos conductores y no conductores de electricidad mediante pulverización, aplicación con rasqueta, a brocha, por vertido, inmersión, impregnación, instilación o aplicación a rodillo.
- 15 4. Revestimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el material de revestimiento acuoso endurecible térmicamente se precipita cataforéticamente sobre sustratos conductores de electricidad.
5. Revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el material de revestimiento acuoso endurecible térmicamente contiene
- 20 A) como mínimo una poliamina oligomérica y/o polimérica con contenido en grupos hidroxilo, soluble o dispersable en agua y neutralizada con ácido fórmico, como ligante;
- B) como mínimo una sal de bismuto y como mínimo un ácido alcanico de como mínimo 5 átomos de carbono en su molécula, como catalizador para la reticulación térmica;
- 25 C) como mínimo un poliisocianato bloqueado, como reticulante; y
- D) como mínimo un aditivo.
- 30 6. Revestimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la poliamina (A) contiene grupos amonio primarios, secundarios, terciarios y/o cuaternarios.
7. Revestimiento según la reivindicación 5 ó 6, **caracterizado** porque la poliamina (A) consiste en una resina epóxido.
- 35 8. Revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el ácido alcanico consiste en ácido n-valeriánico, ácido isovaleriánico, ácido 2-metilbutírico, ácido pivalínico, ácido n-hexanoico, ácido n-heptanoico, ácido n-octanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido nonanoico, ácido cáprico, ácido neodecanoico y/o ácido láurico.
- 40 9. Revestimiento según una de las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizado** porque la sal de bismuto está en solución en como mínimo un ácido alcanico de como mínimo cinco átomos de carbono en su molécula.
10. Utilización del revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9 como capa de protección anticorrosión sobre sustratos metálicos.

45

50

55

60

65