



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 278 212**

51 Int. Cl.:

B05D 3/02 (2006.01)

C08G 59/30 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03781651 .9**

86 Fecha de presentación : **31.10.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1567287**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **31.08.2005**

54 Título: **Composiciones resistentes a la corrosión y a las sustancias alcalinas y procedimiento de utilización asociado.**

30 Prioridad: **06.11.2002 US 288774**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.08.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.08.2007

73 Titular/es: **PPG Industries Ohio, Inc.**
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US

72 Inventor/es: **Pawlik, Michael, J.;**
Jones, Dennis, W.;
Gray, Ralph, C.;
Nugent, Richard, M., Jr.;
Le Disert, Yves y
Derrone, Laurent

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones resistentes a la corrosión y a las sustancias alcalinas y procedimiento de utilización asociado.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a recubrimientos para sustratos metálicos, y más específicamente, a recubrimientos que ofrecen resistencia a la corrosión y resistencia a los álcalis.

10 **Antecedentes de la invención**

Es conocido tratar varios metales con composiciones que promoverán cosas como la resistencia a la corrosión y la adhesión entre el metal y otros recubrimientos. Aunque el uso de compuestos de cromo proporciona resistencia a la corrosión y adhesión, tales compuestos son indeseables a causa de su toxicidad y los problemas de su desecho. Sin embargo, muchos compuestos que proporcionan o se acercan al nivel de protección contra la corrosión y/o adhesión ofrecido por los compuestos de cromo, no proporcionan adecuada resistencia a los álcalis, que también es una calidad deseable. Los pretratamientos resistentes a los álcalis pueden mitigar la deslaminación catódica. Además, en casos donde tal composición se aplica en metal preimprimado, a menudo se emplea un limpiador alcalino después de fabricación antes del recubrimiento adicional. Así, se desean composiciones mejoradas que proporcionen buena resistencia a la corrosión, adhesión, y resistencia a los álcalis. Se desea especialmente que tales composiciones permitan la soldabilidad cuando se usan solo o en unión con una imprimación soldable.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona un recubrimiento incluyendo una nueva combinación resinosa de ligante/agente de curado que da corrosión y resistencia a los álcalis, mientras que al mismo tiempo proporciona excelente adhesión entre el sustrato metálico y los recubrimientos posteriores. En una realización, se usa silicio en la composición para proporcionar mejor protección contra la corrosión sin interferir de forma significativa con la soldabilidad. Las composiciones pueden ser usadas, si se desea, con una imprimación soldable.

Se estima que el silicio ofrece inhibición de la corrosión actuando como un ánodo sacrificial para el metal que se recubre. Como tal, el metal es protegido catódicamente contra la corrosión por el silicio. Además de esta protección catódica, también se piensa que el silicio actúa como un limpiador de oxígeno. Cuando las varias capas de recubrimiento en un sustrato envejecen, el agua y el oxígeno se difunden lentamente de modo que entran en contacto con el silicio. El silicio reacciona con estas sustancias produciendo óxidos, tales como dióxido de silicio (SiO₂), que protegen contra la corrosión. Sin embargo, los inventores no desean quedar limitados por ningún mecanismo.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a una composición incluyendo un ligante y un agente de curado. Más específicamente, el ligante es un ligante resinoso incluyendo un producto de reacción de uno o más materiales epoxi-funcionales y uno o más materiales conteniendo fósforo. El producto de reacción puede ser un éster β -hidroxi fosforoso que tiene grupos reactivo funcionales. Estos grupos funcionales son típicamente grupos hidroxilo, incluyendo hidroxilos ácidos, y/o grupos epoxi, dependiendo de la relación equivalente del material conteniendo fósforo a material conteniendo epoxi. Se entenderá que "éster de fósforo" incluye ésteres de fosfato y fosfonato.

Los materiales epoxi-funcionales adecuados para uso al preparar los ligantes de la presente invención contienen al menos un grupo epoxi u oxirano en la molécula, tal como monoglicidil éteres de un fenol monohídrico o alcohol o di- o poliglicidil éteres de alcoholes polihídricos. En una realización, el material epoxi-funcional contiene al menos dos grupos epoxi por molécula y tiene funcionalidad aromática o cicloalifática para mejorar la adhesión a un sustrato metálico. En algunas realizaciones, los materiales epoxi-funcionales pueden ser de naturaleza relativamente más hidrófoba que hidrófila. En una realización, el material conteniendo epoxi es un polímero que tiene un número de peso molecular medio (Mn) de aproximadamente 220 a 25.000, tal como 220 a 4500. El Mn puede ser determinado, por ejemplo, multiplicando el peso equivalente epoxi (epoxi equivalente) por la funcionalidad epoxi (número de grupos epoxi). Se obtiene típicamente buena resistencia a los álcalis cuando el Mn del material conteniendo epoxi es superior a 1000, tal como superior a 1500.

Los ejemplos de monoglicidil éteres adecuados de un fenol monohídrico o alcohol incluyen fenil glicidil éter y butil glicidil éter. Se puede formar poliglicidil éteres adecuados de alcoholes polihídricos reaccionando epihalohidrinatas con alcoholes polihídricos, tal como alcoholes dihídricos, en la presencia de una condensación de álcali y catalizador de deshidrohalogenación tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Las epihalohidrinatas útiles incluyen epibromohidrina, diclorohidrina y especialmente epiclorhidrina.

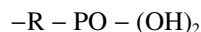
Los alcoholes polihídricos adecuados pueden ser aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos e incluyen, aunque sin limitación, fenoles que son al menos fenoles dihídricos, tal como dihidroxibencenos, por ejemplo resorcinol, pirocatecol y hidroquinona; bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano; 4,4-dihidroxibenzofenona; bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano; bis(2-hidroxifenil)metano; 1,5-hidroxinaftaleno; 4-isopropilideno bis(2,6-dibromofenol); 1,1,2,2-tetra(p-hidroxifenil)-etano; 1,1,3-tris(p-hidroxifenil)-propano; resinas novolac; bisfenol F; bisfenoles de cadena larga; y 2,3-bis(4-hidroxifenil)-propano.

fenil)propano (bisfenol A), que es especialmente adecuado. Los alcoholes polihídricos alifáticos utilizables incluyen, aunque sin limitación, glicoles tales como etilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, 1,2-propilen glicol, 1,4-butilen glicol, 2,3-butilen glicol, pentametilen glicol, polioxialquilen glicol; polioles tales como sorbitol, glicerol, 1,2,6-hexanetriol, eritritol y trimetilolpropano; y sus mezclas. Un ejemplo de un alcohol cicloalifático adecuado es ciclohexanodimetanol.

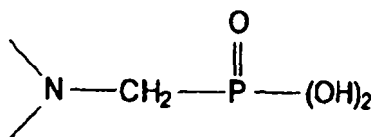
Se describen polímeros conteniendo epoxi útiles en la presente invención en las Patentes de Estados Unidos números 5.294.265, 5.306.526 y 5.653.823, que se incorporan por ello por referencia. Otros materiales útiles conteniendo epoxi incluyen polímeros acrílicos epoxi-funcionales, glicidil ésteres de ácidos carboxílicos y sus mezclas. Se pueden obtener polímeros conteniendo epoxi adecuados comercialmente disponibles de Shell Chemical Company bajo los nombres EPON 836, EPON 828, EPON 1002F y EPON 1004F. EPON 836 y EPON 828 son poliglicidil éteres epoxi-funcionales de bisfenol A preparados a partir de bisfenol A y epiclorhidrina. EPON 828 tiene un Mn de aproximadamente 400 y un peso equivalente epoxi de aproximadamente 185 a 192. EPON 836 tiene un Mn de aproximadamente 625 y un peso equivalente epoxi de aproximadamente 310 a 315. EPON 1002F tiene un Mn de aproximadamente 1300 y un peso equivalente epoxi de aproximadamente 650, mientras que EPON 1004F tiene un Mn de aproximadamente 1840 y un peso equivalente epoxi de aproximadamente 920.

Como se ha explicado anteriormente, el material conteniendo epoxi se hace reaccionar con uno o más materiales conteniendo fósforo para formar un éster, tal como un organofosfato u organofosfonato. Los materiales conteniendo fósforo adecuados incluyen ácidos fosfónicos, ácido fosforoso, ácidos fosfóricos incluyendo super- y poli-, y sus mezclas. Los ácidos fosfóricos son especialmente adecuados.

Los ejemplos de ácidos fosfónicos adecuados incluyen los que tienen al menos un grupo de la estructura:

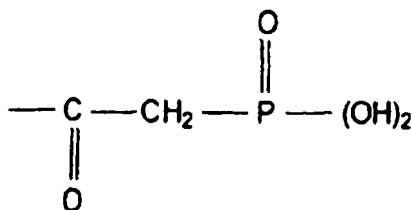


donde R es -C-, tal como CH₂ u O-CO-(CH₂)₂-. Los ejemplos no limitativos de ácidos fosfónicos adecuados incluyen ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico, ácidos metilen fosfónicos, y ácidos fosfónicos de alfa-aminometileno conteniendo al menos un grupo de la estructura:



tal como ácido (2-hidroxietil)aminobis(metilen fosfónico), ácido isopropilaminobis(metilen fosfónico) y otros ácidos aminometilen fosfónicos descritos en la Patente de Estados Unidos número 5.034.556, columna 2, línea 52, a columna 3, línea 43, que se incorpora por ello por referencia.

Otros ácidos fosfónicos útiles incluyen ácidos alfa-carboximetilen fosfónicos conteniendo al menos un grupo de la estructura:



Los ejemplos no limitativos de ácidos fosfónicos adecuados incluyen ácido bencilaminobis(metilen fosfónico), ácido cocoaminobis (metilen fosfónico), ácido trietilsililpropilamino(metilen fosfónico) y ácido carboxietil fosfónico. La relación equivalente del material conteniendo fósforo al material conteniendo epoxi está dentro del rango de 0,3 a 5,0:1, tal como 0,5 a 3,5:1. Al usar materiales de fósforo a epoxi en esta relación, típicamente solamente grupos hidroxilo estarán presentes en el producto de reacción de éster β-hidroxi fosforoso. El material conteniendo epoxi y el material conteniendo fósforo pueden hacerse reaccionar conjuntamente por cualquier método adecuado conocido por los expertos en la técnica, tal como la reacción de fosfatización inversa en la que el material conteniendo epoxi se añade al material conteniendo fósforo.

El ligante resinoso de la presente invención también incluye un agente de curado que tiene grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales del producto de reacción epoxi/fósforo descrito anteriormente. El agente de curado puede ser seleccionado de aminoplastos, poliisocianatos, poliacidos, materiales organometálicos ácido funcionales, poliaminas, poliamidas y mezclas de estos, dependiendo de los grupos funcionales presentes en el producto de

reacción. La selección del (de los) agente(s) de curado apropiado(s) cae dentro de los conocimientos de los expertos en la técnica.

Se puede obtener aminoplastos adecuados de la reacción de condensación de formaldehído con una amina o amida. Los ejemplos incluyen, aunque sin limitación, melamina, urea y benzoguanamina. Aunque los productos de condensación obtenidos de la reacción de alcoholes y formaldehído con melamina, urea o benzoguanamina son muy comunes, se puede usar condensados con otras aminas o amidas. Por ejemplo, se puede usar condensados de aldehído de glicoluril, que producen un producto cristalino de alto punto de fusión útil en recubrimientos en polvo. El formaldehído es el aldehído más comúnmente usado, pero también se puede usar otros aldehídos tales como acetaldehído, crotonaldehído, y benzaldehído.

El aminoplasto puede contener grupos imino y metilol. Un aminoplasto especialmente adecuado es un condensado de melamina formaldehído que tiene grupos imino, especialmente teniendo dicho aminoplasto al menos 40 por ciento en peso de grupos imino. En algunas realizaciones, al menos una porción de los grupos metilol pueden ser eterificados con un alcohol para modificar la respuesta de curado. Cualquier alcohol monohídrico como metanol, etanol, n-butanol, isobutanol, y hexanol puede ser empleado para esta finalidad. Se puede obtener comercialmente resinas aminoplásticas adecuadas, por ejemplo, de Cytec Industries, Inc., en su línea CYMEL y de Solutia, Inc., en su línea RESIMENE. Productos especialmente adecuados son CYMEL 385 (especialmente para composiciones a base de agua), CYMEL 1158 condensados de melamina formaldehído imino-funcionales, y CYMEL 303.

Como se ha indicado anteriormente, también se puede usar agentes de curado de poliisocianato. En el sentido en que se usa aquí, se prevé que el término "poliisocianato" incluya poliisocianatos bloqueados (o coronados) así como poliisocianatos no bloqueados. El poliisocianato puede ser alifático, aromático, o sus mezclas. Aunque a menudo se usan poliisocianatos más altos tal como isocianuratos de diisocianatos, se puede usar diisocianatos. Los poliisocianatos más altos también pueden ser usados en combinación con diisocianatos. También se puede usar prepolímeros de isocianato, por ejemplo productos de reacción de poliisocianatos con polioles, así como mezclas de poliisocianatos.

Si el poliisocianato está bloqueado o coronado, se puede usar cualquier monoalcohol alquílico alifático, cicloalifático o aromático adecuado conocido por los expertos en la técnica como un agente de coronación para el poliisocianato. Otros agentes de coronación adecuados incluyen oximas y lactamas. Otros agentes de curado útiles incluyen compuestos de poliisocianato bloqueados, tales como los compuestos de tricarbamoil triazina descritos en detalle en la Patente de Estados Unidos número 5.084.541, que se incorpora aquí por referencia. La Patente de Estados Unidos número 4.346.143, columna 5, líneas 45-62, describe di- o poliisocianatos bloqueados o no bloqueados tales como diisocianato de tolueno bloqueado con caprolactama y también se incorpora aquí por referencia. Un diisocianato de tolueno bloqueado con caprolactama se puede obtener comercialmente de Bayer Corporation bajo la marca comercial DESMODUR BL 1265.

Los agentes de curado poliácidos adecuados incluyen polímeros acrílicos conteniendo grupos ácido preparados de un monómero etilénicamente insaturado conteniendo al menos un grupo ácido carboxílico y al menos un monómero etilénicamente insaturado que está libre de grupos ácido carboxílico. Tales polímeros acrílicos ácido funcionales pueden tener un número ácido del orden de 30 a 150. También se puede usar poliésteres conteniendo grupos ácido funcionales. Se describen agentes de curado poliácidos con más detalle en la Patente de Estados Unidos número 4.681.811, columna 6, línea 45 a columna 9, línea 54, que se incorpora aquí por referencia.

Los materiales complexados organometálicos útiles que pueden ser usados como agentes de curado incluyen una solución estabilizada de carbonato de circonio y amonio que se puede obtener comercialmente de Magnesium Elektron, Inc., como BACOTE 20, amonio estabilizado, carbonato de circonio, y un agente de entrecruzamiento polimérico a base de zinc que se puede obtener comercialmente de Ultra Additives Incorporated como ZINPLEX 15.

Los ejemplos de agentes de curado de poliamina adecuados incluyen diaminas primarias o secundarias o poliaminas en las que los radicales unidos a los átomos de nitrógeno pueden ser saturados o insaturados, alifáticos, alicíclicos, aromáticos, alifáticos aromático-sustituidos, aromático alifático-sustituidos, y heterocíclicos. Las diaminas alifáticas y alicíclicas adecuadas incluyen 1,2-etilen diamina, 1,2-propilen diamina, 1,8-octano diamina, isoforona diamina, propano-2,2-ciclohexil amina, y análogos; las diaminas aromáticas adecuadas incluyen fenilen diaminas y toluen diaminas, por ejemplo o-fenilen diamina y p-tolilen diamina. Estas y otras poliaminas adecuadas se describen en detalle en la Patente de Estados Unidos número 4.046.729, columna 6, línea 61 a columna 7, línea 26, que se incorpora aquí por referencia.

También se puede usar mezclas apropiadas de agentes de curado en la invención.

El porcentaje en peso del ligante en las composiciones de la presente invención es típicamente del rango de aproximadamente 50 a 100 por ciento, tal como 75 a 95 por ciento, o 80 a 90 por ciento, basándose el porcentaje en peso en el peso total de la composición. El porcentaje en peso del agente de curado, si se usa, es generalmente del rango de 5 a 25 por ciento en peso en base al peso total del ligante resinoso.

Las composiciones de la presente invención que incluyen el producto de reacción de epoxi/fósforo y agente de curado proporcionan excelentes propiedades de resistencia a la corrosión, resistencia a los álcalis y adhesión. De forma significativa, esta composición puede ser usada en unión con una imprimación soldable, sin impactar de forma sig-

nificativa en la soldabilidad. En tales realizaciones, la imprimación soldable está típicamente directamente adyacente a una capa curada depositada de las composiciones de la presente invención. Cuando se usan con una imprimación soldable, las composiciones de la presente invención se depositan típicamente con el fin de formar una capa de recubrimiento suficientemente gruesa para proporcionar resistencia a la corrosión sin inhibir la soldadura; los grosores muy superiores a aproximadamente 1,0 micra puede impactar negativamente en la soldadura de modo que su uso sería indeseable, y los grosores mucho menores que 0,1 no proporcionarían adecuada resistencia a la corrosión. Es adecuado típicamente un grosor de entre aproximadamente 0,2 y 0,8 micras.

Cualquier imprimación soldable puede ser usada en unión con la presente composición. Una “imprimación soldable” se considera una composición incluyendo uno o más pigmentos electroconductores que proporcionan electroconductividad al recubrimiento soldable y uno o más ligantes que adhieren el pigmento electroconductor al sustrato o cualquier recubrimiento de pretratamiento depositado en el sustrato. Las imprimaciones soldables que se pueden obtener comercialmente incluyen BONAZINC 3000, BONAZINC 3001, y BONAZINC 3005, de PPG Industries, Inc.

Las composiciones de la presente invención incluyen además una fuente de silicio. El silicio se puede obtener, por ejemplo, en forma de polvo o fragmentos. Para uso en la presente invención, el tamaño de partícula medio del silicio puede ser de 0,2 a 10 micras, tal como de 1 a 5 micras. El tamaño de partícula de silicio usado puede ser determinado en base al grosor deseado de la capa de recubrimiento. El silicio se puede obtener comercialmente en varias calidades, tal como de grado técnico, alta pureza y pureza ultraalta. El silicio de alta pureza es un producto residual de producción de pastillas en la industria electrónica y por lo tanto se puede obtener fácilmente. Los productos adecuados que se pueden obtener comercialmente incluyen SI-1059 de Elkem (tamaño de partícula medio de $<10\ \mu$; 99,20% silicio) y SI-100 de AEE (tamaño de partícula medio entre 1 y $5\ \mu$ m; 99,20% silicio). La relación de peso de silicio a ligante/agente de curado es típicamente de aproximadamente 0,01 a 1,0. El porcentaje en peso de silicio en la composición total es típicamente de aproximadamente 1,0 a 30,0. Se entenderá que el silicio es un material semiconductor; un material semiconductor es una sustancia que tiene dos bandas separadas de orbitales moleculares “energía equivalentes” que están muy próximos en energía. La banda de energía inferior está completamente llena de electrones “pareados” y la banda de energía más alta está completamente vacía de electrones. Dado que el intervalo de energía entre las dos bandas es muy pequeño, la energía térmica puede promover los electrones de la banda inferior llena a la banda más alta no llena produciendo banda(s) que tienen pequeñas cantidades de electrones no pareados, que, a su vez, permiten el establecimiento de una corriente eléctrica débil. Las composiciones de la presente invención están sustancialmente libres de pigmentos conductores; un pigmento conductor es el que, a escala molecular, tiene una banda parcialmente llena de orbitales moleculares de “energía equivalente”. Esta banda parcialmente llena tiene muchos electrones “no pareados” que son capaces de moverse libremente de un átomo a otro dentro de la matriz del pigmento conductor. El flujo libre de electrones dentro de la matriz produce una corriente eléctrica. “Sustancialmente libre” significa que hay <1 por ciento en peso de pigmento conductor en la composición, tal como $<0,5$ por ciento en peso o incluso $<0,1$ por ciento en peso.

Cuando las composiciones de la presente invención incluyen silicio, todavía pueden ser usadas en unión con una imprimación soldable, como se ha descrito anteriormente. El grosor de la capa depositada bajo la imprimación soldable es típicamente de aproximadamente 0,01 a 2, tal como 0,01 a 0,5.

Se ha descubierto inesperadamente que las composiciones conteniendo silicio de la presente invención también se pueden usar sin una imprimación soldable. Estas composiciones, como se ha indicado anteriormente, están sustancialmente libres de pigmentos conductores. Cuando se usan sin una imprimación soldable, las composiciones conteniendo silicio de la presente invención se aplican típicamente a un grosor de aproximadamente 2,2 micras o menos.

Las composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden contener un diluyente añadido para ajustar la viscosidad de la composición de recubrimiento. Para aplicación a un sustrato, las composiciones de la presente invención deberán tener típicamente una viscosidad de aproximadamente 30 a 180 segundos medida por una Copa Ford número 4. Si se usa un diluyente, se deberá seleccionar de modo que no afecte perjudicialmente a la adhesión de la composición de recubrimiento curable a un sustrato metálico. Los diluyentes útiles incluyen agua (“de base acuosa”), disolventes orgánicos (que se denominarán de base acuosa o a base de solvente dependiendo de cuál sea el diluyente principal). Se prefiere agua en muchas aplicaciones, puesto que el uso de la forma de base acuosa de la presente composición puede dar lugar realmente a mayor soldabilidad de la capa de recubrimiento depositada, en comparación con su contrapartida a base de solvente.

Cuando se incluye agua como un diluyente, también se usan típicamente dispersantes, espesantes, desespumantes, estabilizadores, modificadores de reología, y agentes antisedimentación. Un modificador de reología adecuado se puede obtener de Rohm y Haas Company como Modificador de Reología RM-8, Experimental. Un agente estabilizante y dispersante adecuado es tripolifosfato de potasio (KTPP).

De forma óptima, la composición acuosa contiene una amina. Las aminas especialmente adecuadas son aminas conteniendo hidroxilo. El contenido de compuesto orgánico volátil (contenido VOC) de la composición acuosa será típicamente inferior a 2,4, tal como menos de 1,7, determinado por el método 24, que será familiar a los expertos en la técnica. El diluyente de la presente invención también puede ser un solvente orgánico. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen alcoholes que tienen hasta aproximadamente 8 átomos de carbono, tal como etanol e isopropanol, y alquil éteres de glicoles, tal como 1-metoxi-2-propanol, y monoalquil éteres de etileno glicol, dietilen glicol y propilen glicol. En una realización especialmente adecuada, el diluyente incluye un propilen glicol monometil éter o

un dipropilen glicol monometil éter. Un propilen glicol monometil éter adecuado se puede obtener de Dow Chemical Company como DOWANOL PM; un dipropilen glicol monometil éter adecuado se puede obtener comercialmente como DOWANOL DPM.

Otros disolventes orgánicos adecuados incluyen cetonas tal como ciclohexanona (preferida), acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona e isoforona; ésteres y éteres tales como acetato de 2-etoxietilo, y acetatos de propilen glicol metil éter tal como PM ACETATE, que se puede obtener comercialmente de Dow Chemical Company; y disolventes aromáticos tales como tolueno, xileno, y mezclas de solventes aromáticos derivadas de petróleo tal como los disponibles como "Solvesso".

La composición a base de solvente también puede contener una amina a efectos de estabilidad. Las aminas preferidas son compuestos de morfolina alquil sustituidos tal como N-metil y N-etil morfolina.

Las composiciones de la invención pueden incluir además surfactantes. Los surfactantes pueden ser usados para mejorar la humectación del sustrato. Generalmente, los surfactantes están presentes en una cantidad inferior a aproximadamente 2 por ciento en peso en base al peso total de la composición de recubrimiento. Se puede obtener en el mercado surfactantes adecuados de Air Products and Chemicals, Inc., en su línea SYRFYNOL, tal como SURFYNOL 104 PA.

La composición de recubrimiento de la presente invención también puede incluir pigmentos resistentes a la corrosión. Los pigmentos resistentes a la corrosión adecuados incluyen, aunque sin limitación, fosfato de zinc, sílice de intercambio de iones calcio, coloidal sílice, sintético amorfo sílice, y molibdatos tal como molibdato de calcio, molibdato de zinc, molibdato de bario, molibdato de estroncio, y sus mezclas. Sílice de intercambio de iones calcio adecuada se puede obtener comercialmente de W. R. Grace & Co., como SHIELDEX AC3. Se puede obtener sílice coloidal adecuada de Nissan Chemical Industries, Ltd., como SNOWTEX. Se puede obtener sílice amorfa adecuada de W. R. Grace & Co., como SYLOID. Si se usan pigmentos resistentes a la corrosión, no se usan típicamente en cantidades que interfieran con la soldabilidad, es decir, aproximadamente 20 por ciento en peso o menos, en base al peso total de la composición.

Otros ingredientes opcionales incluyen lubricantes inorgánicos tales como partículas de disulfuro de molibdeno que se pueden obtener en el mercado de Climax Molybdenum Marketing Corporation, pigmentos extensores tales como óxidos de hierro y fosfuros de hierro, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos tal como sílice, arcilla de montmorillonita y aceite de castor hidrogenado, agentes antisedimentación tal como estearato de aluminio y polietileno en polvo, agentes deshidratantes que inhiben la formación de gas como sílice, cal o silicato de sodio y aluminio, y agentes humectantes incluyendo sales de derivados de aceite de castor sulfatados como los que se pueden obtener comercialmente de Cognis Corporation como RILANIT R4.

En una realización, las composiciones de recubrimiento están sustancialmente libres de materiales conteniendo cromo, es decir, contienen menos de aproximadamente 2 por ciento en peso de materiales conteniendo cromo (expresado como CrO_3), menos de aproximadamente 0,05 por ciento en peso de materiales conteniendo cromo, o aproximadamente 0,00001 por ciento en peso. Los ejemplos de materiales conteniendo cromo incluyen ácido crómico, trióxido de cromo, anhídrido de ácido crómico, sales de dicromato tal como dicromato de amonio, dicromato de sodio, dicromato de potasio, y cromato de calcio. En otra realización, las composiciones de la presente invención no contienen zeolita.

En la práctica, la composición de recubrimiento de la presente invención se aplicará a un sustrato metálico y después curará. Los grosores apropiados de las composiciones de la presente invención se describen anteriormente, y también pueden ser determinados por los expertos en la técnica en base a las necesidades particulares del usuario. Las composiciones de la presente invención, cuando se usen con una imprimación soldable, se curarán antes de la aplicación de la imprimación.

Los sustratos metálicos usados en la práctica de la presente invención incluyen metales ferrosos, metales no ferrosos y sus combinaciones. Los metales ferrosos adecuados incluyen hierro, acero, y sus aleaciones. Los ejemplos no limitativos de materiales de acero útiles incluyen acero laminado en frío, acero galvanizado (recubierto de zinc), acero electrogalvanizado, acero inoxidable, acero decapado, aleación de zinc-hierro tal como las aleaciones de zinc-aluminio Galvanneal, Galvalume y Galfan y sus combinaciones. Los metales no ferrosos útiles incluyen aluminio, zinc, magnesio y sus aleaciones. También se puede usar combinaciones o compuestos de metales ferrosos y no ferrosos.

En la aplicación, la temperatura de la composición de recubrimiento es típicamente de aproximadamente 10°C a 85°C , tal como de aproximadamente 15°C a 60°C . Para composiciones de recubrimiento de base acuosa, el pH de la composición de recubrimiento en la aplicación es generalmente del rango de aproximadamente 7,0 a aproximadamente 12,0, tal como aproximadamente 8,0 a aproximadamente 10,5. Se puede usar ácidos y/o bases solubles en agua o dispersibles para ajustar el pH, si es necesario.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un proceso para recubrir un sustrato metálico aplicando alguna de las composiciones descritas anteriormente al sustrato y curando el recubrimiento para formar una capa en el sustrato. La capa es una capa resistente a la corrosión, una capa resistente a los álcalis, una capa adhesiva y, en algunos casos, una capa soldable. El sustrato, la composición y las temperaturas de curado y los métodos de aplicación son los descritos anteriormente.

Las composiciones de la invención se pueden aplicar a la superficie de un sustrato metálico por cualquier técnica de aplicación convencional, tal como rociado, inmersión o recubrimiento con rodillo en un proceso discontinuo o continuo. Se puede usar rodillos exprimidores o escurridores para quitar el recubrimiento excesivo. Después de la aplicación, el recubrimiento se cura para formar un recubrimiento curado sobre el sustrato metálico. El curado se puede lograr a temperaturas máximas del metal superiores o iguales a 75°C, tal como de 75°C a 200°C. Las temperaturas máximas del metal de aproximadamente 100°C a 150°C son especialmente adecuadas. Los tiempos de curado son típicamente del rango de 2 segundos a 60 minutos, tal como ≥ 10 segundos.

Como se ha explicado anteriormente, las composiciones de la presente invención proporcionan resistencia a la corrosión a los sustratos metálicos a los que se aplican. Se ha descubierto inesperadamente que las composiciones de la presente invención también proporcionan resistencia alcalina a estos sustratos. La resistencia alcalina o a los álcalis se refiere a la capacidad de un compuesto de resistir la extracción cuando se expone a limpiadores estándar de automóvil de hasta un pH de 14, tal como un pH superior a 13. Se considera que el uso de un agente de curado de aminoplasto, en particular un condensado de melamina-formaldehído y más en particular un condensado que tiene más de aproximadamente 40 por ciento en peso de grupos imino, contribuye a la resistencia a los álcalis. Consiguientemente, la presente invención también se refiere a un método para mejorar la resistencia a los álcalis de una capa de pretratamiento incluyendo añadir un aminoplasto a la composición de la que se deposita la capa. Un pretratamiento resistente a los álcalis no de cromo que tiene un recubrimiento depositado encima también cae dentro del alcance de la presente invención. Tal combinación exhibe menos de 10 por ciento, tal como 5 por ciento o menos, de extracción de recubrimiento cuando se limpia con un limpiador alcalino que tiene un pH de 13 o más. Se apreciará que tales limpiadores pueden atacar a ciertos tipos de capas de pretratamiento, siendo el resultado que se quita el recubrimiento depositado en la capa de pretratamiento. Las composiciones de la presente invención permiten una retención de recubrimiento excepcional después de la limpieza alcalina.

Además de la resistencia a la corrosión y la resistencia a los álcalis, las composiciones de la presente invención tienen excelentes características adhesivas; por ejemplo, a un grosor de 2,2 micras o menos, las composiciones de la presente invención tienen excelente resistencia adhesiva determinada por métodos estándar de prueba de deformación en la técnica tal como ASTM E643 y ASTM D2794-93. Por lo tanto, la presente invención también se refiere a una capa de pretratamiento no de cromo depositada sobre un sustrato, donde el grosor de la capa es inferior o igual a 2,2 micras y donde 10 por ciento o menos, tal como 5 por ciento o menos, del recubrimiento se quita del sustrato cuando se comprueba según ASTM E643 o ASTM D2794-93.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes se ofrecen con el fin de ilustrar la invención, y no deberán interpretarse como limitación de la invención de ninguna forma.

Ejemplo 1

Se cargaron a temperatura ambiente 36,9 gramos (0,32 mol) de 85% de ácido fosfórico y 50 gramos de propilen glicol monometil éter (DOWANOL PM) obtenido de Dow Chemical en un matraz de fondo redondo de 3 litros y 4 cuellos provisto de un condensador de reflujo, un agitador mecánico y una entrada de nitrógeno. La mezcla se calentó con agitación a 99°C manteniendo al mismo tiempo una manta de nitrógeno. Se añadió al matraz una solución incluyendo 554 gramos (0,3 mol) de diglicidiléter de epíclorhidrina y bisfenol A (EPON 1004F obtenido de Shell Chemical Company) y 553 gramos de DOWANOL PM desde un embudo de adición a 99°C a 100°C durante 52 minutos. La mezcla de reacción se mantuvo entonces a 100°C durante 53 minutos, tiempo en que se determinó que el peso equivalente epoxi era superior a 20.000. A continuación, se añadieron 21,6 gramos de agua desionizada y la mezcla de reacción se mantuvo a 100°C a 104°C durante 123 minutos. La mezcla de reacción se enfrió posteriormente a 82°C, y se aplicó vacío; se sacaron 253 gramos de destilado. A la mezcla de reacción se añadieron posteriormente 57 gramos (0,64 moles) de dimetiletanol amina disuelta en 100 gramos de agua desionizada durante 8 minutos a 82°C. Después de mezclar bien, se añadieron 934,5 gramos de agua desionizada (pretratada a aproximadamente 70°C) a la mezcla de reacción a 72°C a 57°C durante 30 minutos. La mezcla de reacción se enfrió posteriormente y vertió a un recipiente de plástico. Se determinó que los sólidos de la solución de resina eran 31,1%, y se determinó que el número ácido era 18,1.

Ejemplo 2

A temperatura ambiente, se hizo una composición de recubrimiento resistente a los álcalis, a base de agua, añadiendo primero 24,1 gramos de un surfactante acetilénico (SURFYNOL 104DPM obtenido de Air Products and Chemicals, Inc); 11,47 gramos de un modificador de reología de poliuretano (RM-8 obtenido de Rohm y Haas); 12,0 gramos de un desespumante de propiedad (SURFYNOL DF210 obtenido de Air Products and Chemicals, Inc.) a 880,0 gramos del producto del ejemplo 1. Después de agitar la mezcla resultante durante 15 minutos con una cuchilla Cowles, se añadieron 72,4 gramos de un condensado de melamina-formaldehído (CYMEL 385 obtenido de Cytec Industries, Inc.) y se agitó la mezcla completa durante 10 minutos más. La viscosidad inicial era aproximadamente 72 segundos (copa Ford número 4), y se determinó que el calibre medido de la molienda más superior a 7 (Hegman).

ES 2 278 212 T3

Ejemplo 3

Se hizo a temperatura ambiente una composición de recubrimiento resistente a los álcalis, a base de agua, añadiendo primero 78,1 gramos de sílice de intercambio de calcio (SHIELDDEX AC3 obtenido de Davison Chemical Division de W. R. Grace & Co.) a 77,5 gramos de agua desionizada. La mezcla se agitó con una cuchilla Cowles durante 5 minutos. Mientras se seguía agitando la mezcla con una cuchilla Cowles, se añadieron secuencialmente los componentes siguientes a intervalos de un minuto: 20,3 gramos de SURFYNOL 104DPM; 740,4 gramos del producto del ejemplo 1; 12,7 gramos de modificador de reología RM-8; y 10,1 gramos de SURFYNOL DF210. Después de agitar la mezcla resultante durante 15 minutos con una cuchilla Cowles, se añadieron 60,9 gramos de CYMEL 385 y toda la mezcla se agitó durante 10 minutos más. La viscosidad inicial era aproximadamente 139 segundos (copa Ford número 4), y se determinó que el calibre de molienda medido era aproximadamente 4,5 (Hegman).

Ejemplo 4

Se hizo a temperatura ambiente una composición de recubrimiento resistente a los álcalis, a base de agua, añadiendo primero 97,4 gramos de silicio elemental (SI-1059 obtenido de Elkem metales Co.) a 75,8 gramos de agua desionizada. La mezcla se agitó con una cuchilla Cowles durante 5 minutos. Mientras se seguía agitando la mezcla con una cuchilla Cowles, se añadieron secuencialmente los componentes siguientes a intervalos de un minuto: 19,9 gramos de SURFYNOL 104DPM; 725,0 gramos del producto del ejemplo 1; 12,4 gramos de modificador de reología RM-8; y 9,9 gramos de SURFYNOL DF210. Después de agitar la mezcla resultante durante 15 minutos con una cuchilla Cowles, se añadieron 59,7 gramos de CYMEL 385 y toda la mezcla se agitó durante 10 minutos más. La viscosidad inicial era aproximadamente 136 segundos (copa Ford número 4), y se determinó que el calibre de molienda medido era aproximadamente 4 (Hegman).

Ejemplo 5

Se hizo a temperatura ambiente una composición de recubrimiento resistente a los álcalis, a base de agua, añadiendo primero 64,2 gramos de silicio elemental SI-1059 a 78,6 gramos de agua desionizada. La mezcla se agitó con una cuchilla Cowles durante 5 minutos. Mientras se seguía agitando la mezcla con una cuchilla Cowles, se añadieron secuencialmente los componentes siguientes a intervalos de un minuto: 20,6 gramos de SURFYNOL 104DPM; 751,6 gramos del producto del ejemplo 1; 12,9 gramos de modificador de reología RM-8; y 10,2 gramos de SURFYNOL DF210. Después de agitar la mezcla resultante durante 15 minutos con una cuchilla Cowles, se añadieron 6,19 gramos de CYMEL 385 y toda la mezcla se agitó durante 10 minutos más. La viscosidad inicial era aproximadamente 127 segundos (copa Ford número 4), y se determinó que el calibre de molienda medido era aproximadamente 4 (Hegman).

Ejemplo 6

Se hizo a temperatura ambiente una composición de recubrimiento resistente a los álcalis, a base de agua, añadiendo primero 133,6 gramos de silicio elemental SI-1059 a 72,8 gramos de agua desionizada. La mezcla se agitó con una cuchilla Cowles durante 5 minutos. Mientras se seguía agitando la mezcla con una cuchilla Cowles, se añadieron secuencialmente los componentes siguientes a intervalos de un minuto: 19,1 gramos de SURFYNOL 104DPM; 695,9 gramos del producto del ejemplo 1; 11,9 gramos de modificador de reología RM-8; y 9,5 gramos de SURFYNOL DF210. Después de agitar la mezcla resultante durante 15 minutos con una cuchilla Cowles, se añadieron 57,3 gramos de CYMEL 385 y toda la mezcla se agitó durante 10 minutos más. La viscosidad inicial era aproximadamente 145 segundos (copa Ford número 4), y se determinó que el calibre de molienda medido era aproximadamente 4 (Hegman).

Ejemplo 7

Se hizo a temperatura ambiente una composición de recubrimiento resistente a los álcalis, a base de agua, añadiendo primero 189,5 gramos de silicio elemental SI-1059 a 152,1 gramos de agua desionizada. La mezcla se agitó con una cuchilla Cowles durante 5 minutos. Mientras se seguía agitando la mezcla con una cuchilla Cowles, se añadieron secuencialmente los componentes siguientes a intervalos de un minuto: 15,8 gramos de SURFYNOL 104DPM; 577,3 gramos del producto del ejemplo 1; 9,9 gramos de modificador de reología RM-8; y 7,9 gramos de SURFYNOL DF210. Después de agitar la mezcla resultante durante 15 minutos con una cuchilla Cowles, se añadieron 47,5 gramos de CYMEL 385 y toda la mezcla se agitó durante 10 minutos más. La viscosidad inicial era aproximadamente 99 segundos (copa Ford número 4), y se determinó que el calibre de molienda medido era aproximadamente 4 (Hegman).

Ejemplo 8

Se cargaron en un matraz de fondo redondo de 3 litros y 4 cuellos provisto de un condensador de reflujo, un agitador mecánico y una entrada de nitrógeno, a temperatura ambiente 113,56 gramos (0,985 mol) de ácido fosfórico a 85 por ciento y 58,82 gramos de propilen glicol monometil éter (DOWANOL PM) obtenido de Dow Chemical más 10,92 gramos de aducto Rhodamine B/DEN-438. La mezcla se calentó con agitación a 90°C manteniendo al mismo tiempo una manta de nitrógeno. Se añadió al matraz una solución incluyendo 347,19 gramos (0,923 mol) del de epíclorhidrina y bisfenol A (EPON 880 obtenido de Shell Chemical Company) y 115,98 gramos de DOWANOL PM desde un embudo de adición a 90°C a 100°C durante 60 minutos. La mezcla de reacción se mantuvo entonces a 90°C durante 60 minutos, tiempo en el que se determinó que el peso equivalente epoxi era superior a 20.000. A continuación, se añadieron 62,24 gramos de agua desionizada y la mezcla de reacción se mantuvo a 90°C durante

ES 2 278 212 T3

240 minutos. La mezcla de reacción se enfrió posteriormente a 70°C. A la mezcla de reacción se le añadieron 7,77 gramos de bifluoruro de amonio (0,136 mol) diluido con 50 g de agua desionizada. A la mezcla de reacción a 50°C se añadieron posteriormente 170,2 gramos (2,00 moles) de amoníaco a 20 por ciento en agua desionizada disuelta con 54,37 gramos de agua desionizada durante 20 minutos (añadidos al matraz de un embudo de adición) dando lugar a un exotermo a 60°C. Después de mezclar bien durante 30 minutos, la mezcla de reacción se enfrió posteriormente a 35°C y se añadieron a la mezcla 86,61 gramos de CYMEL 303 (condensado de melamina formaldehído de CYTEC Industries, Inc.) y toda la mezcla se agitó durante otros 30 minutos más, vertiéndose posteriormente a un recipiente de plástico. Se determinó que los sólidos de la solución de resina eran 53 por ciento y el pH para una solución de 5 por ciento en agua desionizada era del rango de 7,0 a 7,5.

Ejemplo 9

Preparación del panel

Se obtuvieron paneles de acero electrolgalvanizado (EG) 60G de dos lados de USX Corporation y Sollac Steel. Cada panel tenía 15,3 centímetros (cm) de ancho y 38,1 cm de largo. Los paneles de acero se sometieron a un proceso de limpieza alcalina por pulverización en un baño a 0,85 por ciento en peso de PARCO 338 (P338 de Henkel, Inc.) a una temperatura de 65°C durante 10 segundos. Los paneles se sacaron del baño de limpieza alcalina, lavaron con agua desionizada a temperatura ambiente (aproximadamente 21°C) durante 5 segundos y secaron con aire caliente (aproximadamente 40°C).

Prueba de adhesión y corrosión de las composiciones de la presente invención como una capa de pretratamiento

Después de la limpieza, los paneles de acero se recubrieron con una solución de agua desionizada a 5 por ciento de sólidos del ejemplo 2 o del ejemplo 8. Las soluciones a 5 por ciento de sólidos de los ejemplos 2 y 8 se aplicaron mediante aplicación con rodillo de recubrimiento (40 psi; 210 rpm) y cocieron durante 15 segundos hasta que se alcanzó una temperatura máxima del metal de 100°C. Los controles de pretratamiento incluían un pretratamiento de cromo comercial B4513 (que se puede obtener de Henkel) y un pretratamiento orgánico comercial NUPAL 456BZR (un fosfatizado epoxi producto de PPG Industries, Inc.). Todos los paneles se recubrieron posteriormente con una imprimación soldable que se puede obtener comercialmente, BZ3000 (PPG Industries, Inc.) a 3 a 3,5 micras.

Los paneles planos preparados como se ha descrito anteriormente se compararon en una prueba estándar de adhesión (frotis MEK) y corrosión según el procedimiento industrial estándar GM 9511 P durante 20 ciclos. Los resultados se exponen en la tabla 1.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 1

SUSTRATO COM- PROBADO	Pretratamiento "peso de recubrimiento"	"Frotes MEK"	PANELES DE PRUEBA % óxido rojo (grado de mancha blanca) ¹
USS EG	Cromo B4513 "30 mg Cr/m ² "	50+	20-30% (ligero)
USS EG	Nupal 456BZR "80-100 mg/m ² "	50+	20-30% (ligero)
USS EG	Ejemplo 2 "80-100mg/m ² "	50+	25-35% (ligero)
USS EG	Ejemplo 8 "80-100 mg/m ² "	50+	20-30% (ligero)
Sollac EG	Cromo B4513 "30 mg/Crm ² "	50+	20-30% (ligero)
Sollac EG	Nupal 456BZR "80-100 mg/m ² "	50+	20-30% (ligero)
Sollac EG	Ejemplo 2 "80-100 mg/m ² "	50+	25-35% (ligero)
Sollac EG	Ejemplo 8 "80-100 mg/m ² "	50+	20-30% (ligero)

¹ Valores basados en la media de dos o más pruebas.

ES 2 278 212 T3

Según se ve en la tabla 1, las composiciones de la presente invención tenían adhesión y resistencia a la corrosión comparables a las de un pretratamiento conteniendo cromo que se puede obtener comercialmente.

Para simular el rendimiento de los pretratamientos después de la formación y limpieza, los cuatro pretratamientos antes descritos (en ambos sustratos) se formaron a copas de 35 milímetros (mm) con una Erichsen Bandprüfmaschine número 142 de discos de 85 mm (velocidad de estirado = 10). Las copas se expusieron posteriormente a una solución alcalina de pH = 13,1 (CHEMKLEEN 190 que se puede obtener de PPG Industries, Inc.). La resistencia del pretratamiento a la solución alcalina se determina por la cantidad de BZ3000 quitado. Los resultados se exponen en la tabla 2.

TABLA 2

SUSTRATO COMPRO- BADO	Pretratamiento "peso de recubri- miento"	Cantidad de BZ3000 quitado de copa después de limpieza alcalina pH 13 ¹
USS EG	Cromo B4513 "30 mg Cr/m ² "	0-5%
USS EG	Nupal 456 BZR "80-100 mg/m ² "	0-10%
USS EG	Ejemplo 2 "80-100 mg/m ² "	0-5%
USS EG	Ejemplo 8 "80-100 mg/m ² "	0-5%
Sollac EG	Cromo B4513 "30 mg Cr/m ² "	0-5%
Sollac EG	Nupal 456BZR "80- 100 mg/m ² "	20-30%
Sollac EG	Ejemplo 2 "80-100 mg/m ² "	0-5%
Sollac EG	Ejemplo 8 "80-100 mg/m ² "	0-5%

¹ Valores basados en la media de dos o más pruebas

Prueba de adhesión y corrosión de composiciones de la presente invención como una imprimación soldable

Después de la limpieza, los paneles de acero se recubrieron directamente (sin pretratamiento) con la composición de los ejemplos 3-7 usando barras de tracción de alambre y cocieron durante 40 segundos hasta que se alcanzó una temperatura máxima del metal de 154°C. Los valores del grosor de la película correspondiente seca ("DFT") para cada recubrimiento se exponen en la tabla 3. En todos los casos los paneles se dejaron enfriar al aire a temperaturas ambiente.

Se llevó a cabo una prueba de deformación por perforación con bola Erichsen (ASTM E643) y resistencia de 160 libras de recubrimientos orgánicos a los efectos de una deformación rápida (ASTM D2794-93). Se limpiaron paneles USS EG con un limpiador alcalino y recubrieron con las composiciones de los ejemplos 3-7. Las muestras se rociaron sobre los paneles durante cinco minutos a 18-20 psi. También se comprobaron paneles USS EG recubiertos con los ejemplos 3-7 en una prueba de corrosión GM P9511P durante 20 ciclos. También se comprobaron paneles recubiertos con la imprimación soldable BZ3000 sin pretratamiento y BZ3000 con el pretratamiento con cromo 81415A (que se puede obtener de Henkel). En la tabla 3 se exponen las clasificaciones relativas según la cantidad de recubrimiento quitado en las pruebas de adhesión después de limpieza alcalina (CHEMKLEEN 490MX que se puede obtener de PPG; pH = 12,5; 120°F; 5 minutos) y del porcentaje de óxido rojo formado en toda la superficie comprobada del panel, así como el grado de mancha blanca.

TABLA 3

Variable comprobada	Pretratamiento (Curación PMT) 3,5 micras DFT	Abombamiento Erichsen, cantidad de recubrimiento quitado después de la limpieza alcalina ¹	Impacto de 160 libras, cantidad de recubrimiento quitado después de la limpieza alcalina ¹	PRUEBA APG % de óxido rojo (grado de mancha blanca) ¹
BZ3000	Sin pretratamiento (490F PMT) 3,5 micras DFT	100%	100%	40-50% (ligero)
BZ3000/Cr	B1415A cromo (490F PMT 3,5 micras DFT)	5-10%	5-10%	20-30% (ligero)
Ejemplo 3	Sin pretratamiento (310F PMT 2,0 micras DFT)	5-10%	5-10%	<5% (ligero)
Ejemplo 4	Sin pretratamiento (310F PMT 2,0 micras DFT)	5-10%	5-10%	<5% (ligero)
Ejemplo 4	Sin pretratamiento (310F PMT 1,0 micras DFT)	0%	0%	20-30% (ligero)

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Ejemplo 5	Sin pretratamien- to (310F PMT 2,2 micras DFT)	0%	0%	<5% (ligero)
Ejemplo 6	Sin pretratamien- to (310F PMT 2,0 micras DFT)	5-10%	5-10%	<5% (ligero)
Ejemplo 7	Sin pretratamien- to (310F PMT 1,9 micras DFT)	5-10%	5-10%	<5% (ligero)

1 Valores basados en la media de dos o más pruebas

ES 2 278 212 T3

Prueba de soldadura

En las composiciones de recubrimiento de la presente invención se comprobó la soldabilidad por puntos recubriendo dos hojas de acero en ambos lados con composiciones de la presente invención. La eficiencia de soldadura para cada variable se determinó según el procedimiento de prueba FLTM BA 13-1 (Método de prueba del laboratorio Ford). La prueba determina la duración real de las puntas de soldadura de electrodo de 5,5 mm (F16). Las soldaduras se hacen en 100 incrementos de soldadura. Las primeras 90 soldaduras se hacen a 0,1 kA por debajo de la expulsión. Posteriormente se sueldan diez probetas y se mide el tamaño de pepita de cada soldadura. La prueba continúa hasta que el diámetro medio de pepita de una serie de 10 probetas es inferior a $4\sqrt{t}$, donde t es el grosor de una probeta. Los resultados se exponen en la tabla 4.

TABLA 4

Variable comprobada	Pretratamiento (Curación PMT) "Grosor de película seca"	Número de soldaduras antes de que el diámetro medio de pepita de un conjunto de 10 probetas sea inferior a $4\sqrt{t}$
BZ3000/Cr	Pretratamiento de cromo 490F PMT 3,5 micras DFT	500
Ejemplo 3	Sin pretratamiento 310F PMT 2.0 micras DFT	100
Ejemplo 4	Sin pretratamiento 310F PMT 2,0 micras DFT	500
Ejemplo 4	Sin pretratamiento 310F PMT 1,0 micras DFT	900
Ejemplo 5	Sin pretratamiento 310F PMT 2,0 micras DFT	100
Ejemplo 6	Sin pretratamiento 310F PMT 2,0 micras DFT	300
Ejemplo 7	Sin pretratamiento 310F PMT 2,3 micras DFT	200

¹ Los datos de soldadura incluidos en la tabla 4 se evaluaron usando una soldadora de puntos de resistencia modelo 150 AP de Lorsch Corporation of Union, New Jersey, equipada con un controlador de soldadura modelo 108B de Interlock Industries, Inc., y Lorsch Corporation. La corriente de soldadura en kilo amperios (kA) se midió usando un comprobador de soldadura modelo MM-315A de Unitek Miyachi Corporation de Monrovia, California. Se usaron puntas de soldadura de cobre de MB 25Z de Wheaton Company, Inc., de Warminster, Pennsylvania, con un diámetro de cara de inicio de 3/16 pulgada.

ES 2 278 212 T3

Los datos expuestos en las tablas 3 y 4 anteriores muestran que las composiciones de recubrimiento de la presente invención se comparan muy favorablemente con el control comercial BZ3000. Además de la mayor resistencia a la corrosión y una soldabilidad comparable, las composiciones de la presente invención pueden ser aplicadas a un menor grosor de película sin pretratamiento y curan a temperaturas más bajas que las de los recubrimientos obtenibles comercialmente, que curan típicamente a temperaturas superiores a 220°C.

Aunque se han descrito anteriormente realizaciones particulares de esta invención a efectos de ilustración, será evidente a los expertos en la técnica que se puede hacer numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención definida en las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición sustancialmente libre de pigmentos conductores incluyendo:

- a) el producto de reacción de uno o más materiales conteniendo epoxi y uno o más materiales conteniendo fósforo; y
- b) un agente de curado incluyendo una resina aminoplástica.

2. La composición de la reivindicación 1, donde el material conteniendo epoxi es un poliglicidil éter de un fenol polihídrico.

3. La composición de la reivindicación 2, donde el fenol polihídrico es bisfenol A.

4. La composición de la reivindicación 1, donde el número de peso molecular medio del material conteniendo epoxi es 220 a 25.000, preferiblemente 220 a 4500, determinado multiplicando el peso equivalente epoxi por la funcionalidad epoxi.

5. La composición de la reivindicación 1, donde el material conteniendo fósforo se selecciona del grupo que consta de ácido fosfórico, un ácido fosfónico, y ácido fosforoso.

6. La composición de la reivindicación 1, donde la relación equivalente del material conteniendo fósforo a material conteniendo epoxi es entre 0,5 y 3,5:1.

7. La composición de la reivindicación 1, donde el aminoplasto es un condensado de melamina-formaldehído.

8. La composición de la reivindicación 7, donde el condensado de melamina-formaldehído incluye al menos 40 por ciento en peso de grupos imino.

9. La composición de la reivindicación 1, donde el número de peso molecular medio de a) es de 1000 a 5000.

10. La composición de la reivindicación 1, donde el porcentaje en peso de (a) es de 50 a 100, en base al peso total de la composición.

11. La composición de la reivindicación 1, donde el porcentaje en peso de (b) es de 5 a 25, en base al peso total del ligante resinoso.

12. La composición de la reivindicación 1, incluyendo además uno o más pigmentos resistentes a la corrosión.

13. La composición de la reivindicación 1, donde dicha composición es de base acuosa.

14. La composición de la reivindicación 1, donde dicha composición es a base de solvente.

15. Una composición incluyendo:

- a) el producto de reacción de uno o más materiales conteniendo epoxi y uno o más materiales conteniendo fósforo;
- b) un agente de curado; y
- c) silicio elemental,

donde la composición está sustancialmente libre de pigmentos conductores y donde la relación equivalente del material conteniendo fósforo a material conteniendo epoxi es entre aproximadamente 0,3 y 5:1.

16. La composición de la reivindicación 15, donde el porcentaje en peso de (a) es de 50 a 100, en base al peso total de la composición.

17. La composición de la reivindicación 15, donde el porcentaje en peso de (b) es de 5 a 25, en base al peso total del ligante resinoso.

18. La composición de la reivindicación 15, donde el porcentaje en peso de (c) es de 1,0 a 30, en base al peso total de la composición.

19. La composición de la reivindicación 15, donde la relación en peso de (c) a (b) es de 0,01 a 1,0.

ES 2 278 212 T3

20. Un proceso para recubrir un sustrato metálico incluyendo:

- a) aplicar la composición de la reivindicación 1 al sustrato metálico, donde la composición está a una temperatura de 10°C a 85°C;
- b) curar la composición de recubrimiento en el sustrato metálico.

21. El proceso de la reivindicación 20, donde el sustrato metálico se selecciona del grupo incluyendo metales ferrosos, metales no ferrosos, y sus combinaciones.

22. El proceso de la reivindicación 20, donde el sustrato metálico se galvaniza antes de la aplicación de la composición.

23. Un sustrato metálico recubierto por el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22.

24. Una combinación de capas de recubrimiento incluyendo una capa anticorrosión formada de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-19, directamente adyacente a una capa de recubrimiento soldable incluyendo un pigmento electroconductor y un ligante.

25. Una capa resistente a la corrosión, soldable, depositada sobre un sustrato, donde la capa soldable es menor o igual a 2,2 micras, está sustancialmente libre de pigmentos conductores, y se compone del producto de reacción curado de:

- a) un producto de reacción de al menos un material epoxi-funcional y al menos un material conteniendo fósforo;
- b) un agente de curado; y
- c) silicio elemental.

26. Una capa resistente a la corrosión, soldable, depositada sobre un sustrato, donde la capa soldable es de un grosor para proporcionar resistencia a la corrosión sin inhibir la soldadura, está sustancialmente libre de pigmentos conductores, y se compone del producto de reacción curado de:

- a) el producto de reacción de al menos un material epoxi-funcional y al menos un material conteniendo fósforo; y
- b) un agente de curado,

donde (i) la relación equivalente del material conteniendo fósforo a material conteniendo epoxi es entre 0,3 y 5:1, y el grosor de la capa soldable es mayor que 0,1 μm y menor que 1,0 μm , preferiblemente entre 0,2 μm y 0,8 μm .

27. La capa de cualquier reivindicación 25 y 26, donde el material conteniendo epoxi se define como en cualquiera de las reivindicaciones 2-4.

28. La capa de cualquier reivindicación 25 y 26, donde el material conteniendo fósforo se selecciona del grupo que consta de ácido fosfórico, un ácido fosfónico, y ácido fosforoso.

29. La capa de cualquier reivindicación 25 y 26, donde el agente de curado se selecciona del grupo que consta de resina aminoplásticas, poliisocianatos, poliacidos, materiales complexados organometálicos, poliaminas, y poliamidas, preferiblemente el agente de curado es un aminoplasto.

30. La capa de cualquier reivindicación 25 y 26, donde el aminoplasto se define como en cualquiera de las reivindicaciones 7 o 8.

31. La capa de cualquier reivindicación 25 y 26, donde el número de peso molecular medio de a) es de 1000 a 5000.