



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 509**

51 Int. Cl.:  
**B05D 7/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04706464 .7**

96 Fecha de presentación : **29.01.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1587639**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.10.2005**

54 Título: **Procedimiento de revestimiento en polvo de sustratos soldables.**

30 Prioridad: **29.01.2003 US 443444 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.10.2011**

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

72 Inventor/es: **Roelofs, Robert R. y**  
**Letzring, Hans F.**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 365 509 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento de revestimiento en polvo de sustratos soldables

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de piezas soldables, en particular, piezas de automóviles utilizando sustratos de metal pre-pintados soldables a los que se aplican esencialmente revestimientos en polvo de VOC cero. La invención se refiere también a las piezas preparadas por dicho procedimiento.

**Antecedentes de la invención**

10 La chapa metálica, continua, liviana se produce mediante líneas de laminación en diversos espesores y anchos. En el caso de la chapa de acero, esta puede ser cubierta en el laminador con una fina capa de zinc o de aleación de zinc con el fin de proporcionar chapa de acero con resistencia mejorada a la corrosión. Después de la producción de la chapa, se aplica aceite de laminación en el caso de chapa de acero y la chapa metálica se enrolla en una bobina para su envío a un cliente para su procesamiento adicional. Estas chapas son utilizadas por los clientes para un número de aplicaciones industriales y automotrices.

15 En las instalaciones del cliente, la chapa metálica se desenrolla y se limpia para eliminar cualquier aceite de laminación y suciedad y reducir la cantidad de óxido metálico formado en la superficie del metal, después de lo cual el metal normalmente se cubre con una o más capas de revestimiento. Los revestimientos suelen incluir al menos un imprimador para proporcionar una mejor protección contra la corrosión, así como adherencia de las capas de revestimiento subsiguientes al sustrato.

20 Un procedimiento común y muy eficaz de aplicación de un imprimador a sustratos metálicos es el procedimiento de electrodeposición en el que un imprimador con una especie iónica, a menudo catiónica, en el esqueleto del polímero, se deposita en una pieza de metal con carga opuesta. Las piezas recubiertas por cataforesis posteriormente se cuecen para curar el imprimador. Después de la aplicación del imprimador por cataforesis, pueden aplicarse otras capas de revestimiento, como un sellador para mejorar la adherencia y suavidad. Las capas finales de revestimiento aplicadas a la pieza son las generalmente vistas por el usuario final. Estos revestimientos, además de proporcionar protección, tal como dureza, protección contra el clima y similares a la pieza, proporcionan un acabado visualmente atractivo.

25 En la producción de piezas para automóviles y otras carrocerías de vehículos, la chapa metálica proveniente del laminador, por lo general de acero galvanizado, se stampa generalmente y se conforma en la forma deseada. Antes de esta etapa de conformación, normalmente se aplica un aceite lubricante al sustrato para facilitar el procedimiento. El aceite de conformación a continuación debe ser limpiado de la chapa. Después de la etapa de limpieza, el metal suele ser tratado previamente con un pre-tratamiento con fosfato. Las piezas metálicas fosfatadas se ensamblan a continuación en una carrocería de automóvil con diversas formas de unión como apretamiento, pegado, y particularmente soldadura por puntos.

35 Convencionalmente, la carrocería del vehículo posteriormente se imprima con un imprimador por electrodeposición catiónica. La aplicación del imprimador por electrodeposición (imprimador por ED) en el fabricante de automóviles requiere baños de inmersión suficientemente grandes como para dar cabida a una carrocería de automóvil. Estos baños requieren gran inversión de capital y monitoreo continuo durante la producción, y también ocupan grandes áreas de espacio de la planta. Por otra parte, en algunos casos, el imprimador por ED puede no formar una película de un espesor suficiente para ser eficaz en áreas confinadas o parcialmente cerradas, por ejemplo, las áreas en las que una pieza de metal se dobla y aprieta a otra pieza de metal para conectar las dos piezas de metal. En esta configuración, el imprimador por ED puede no depositarse adecuadamente en la región de la curva, dejando así un área de metal relativamente desprotegida contra la corrosión. Además, puede que no se forme una capa de imprimador por ED adecuada en el interior de piezas cerradas como las puertas.

45 El procedimiento de aplicar un imprimador anticorrosivo soldable a la chapa metálica después de la limpieza y antes de la conformación de la chapa metálica en una pieza de automóvil asegura la presencia de un espesor adecuado del imprimador anticorrosivo en áreas cerradas o confinadas de los montajes del vehículo. Además, la aplicación de este imprimador soldable a la chapa metálica continua puede hacerse mediante revestimiento por rodillos, es decir, un procedimiento en el que se aplica el imprimador mediante un rodillo que se mueve en la misma dirección o, más comúnmente, en la dirección opuesta, con respecto a chapa metálica en movimiento a revestir. Después que el imprimador soldable se aplica y se seca y/o cura, la chapa continua de metal imprimado puede ser enrollada en una bobina para el almacenamiento y el envío posterior. La aplicación por revestimiento por rodillos del imprimador a una cinta continua de metal tiene la ventaja de que es casi 100% eficiente, es decir, prácticamente todo el imprimador líquido se aplica a la cinta metálica. Una vez curado, los compuestos volátiles emitidos durante el procedimiento de cocción son comúnmente recolectados y quemados como combustible para el horno de curado, lo que disminuye las emisiones atmosféricas. La aplicación del revestimiento por rodillos y la cura del imprimador soldable pueden hacerse en un lugar separado de la planta de fabricación de vehículos. Normalmente, la aplicación del imprimador soldable se lleva a cabo en una instalación de aplicación de revestimiento por rodillos, pero el imprimador soldable

puede incluso aplicarse en el tren de laminación en sí. La eliminación de la etapa de imprimación de la planta de fabricación de vehículos puede suprimir la necesidad de tanques de inmersión para ED grandes y costosos y, por lo tanto, puede conducir a un uso más eficiente del espacio y los recursos de la planta de vehículos.

5 Aunque el uso de estos procedimientos de revestimiento son bien conocidos por aquellos que practican la técnica de revestimiento por rodillos, los imprimadores convencionales de revestimiento por rodillos generalmente no pueden utilizarse porque la chapa de acero, después de ser cortada y conformada en piezas en una prensa de estampado, se monta generalmente en ensamblajes y carrocerías de vehículos mediante soldadura por puntos. Los imprimadores convencionales de revestimiento por rodillos no permiten que pase suficiente corriente eléctrica durante el procedimiento de soldadura por puntos para hacer que se forme una soldadura en el metal. Si los  
10 revestimientos por rodillos convencionales se aplican en espesores de película seca muy bajos puede pasar suficiente corriente para formar una soldadura, pero con un espesor tan bajo la protección contra la corrosión es inadecuada. El imprimador soldable de la presente invención evita estas limitaciones mediante la inclusión de pigmentos conductores de la electricidad así como pigmentos anticorrosivos para dar un imprimador soldable, conformable, con buena protección contra la corrosión. Debido a que el imprimador es conductor de la electricidad,  
15 puede realizarse una protección contra la corrosión adicional, si así se desea, mediante el revestimiento de las piezas formadas a partir del metal pre-pintado con un imprimador por ED después de que son ensambladas.

Después del montaje de las piezas conformadas a partir de la chapa metálica recubierta con imprimador soldable, puede darse opcionalmente a las piezas un tratamiento previo con fosfato adicional, enjuagarlas con agua y secarlas. Las piezas pueden ser recubiertas a continuación con cualquiera de una variedad de composiciones de  
20 revestimiento de acabado conocidas en la técnica. En la Solicitud de Patente de los EE.UU. en tramitación Núm. de Serie 10/025.406, presentada el 19 de diciembre de 2001, estas piezas montadas posteriormente se revisten con una capa en polvo coloreada y, opcionalmente, con un revestimiento de acabado en polvo transparente. Los revestimientos de base y los revestimientos transparentes en polvo son deseables porque se sabe que proporcionan aspecto y resistencia contra impactos superiores frente a los revestimientos líquidos; esencialmente VOC cero en  
25 comparación con revestimientos líquidos; y 98 a 99% de utilización en la mayoría de las instalaciones frente a un máximo de 70 a 80% para los líquidos.

Los revestimientos de base en polvo coloreados comprenden pigmentos en escamas metálicas o no metálicas. Las piezas ensambladas a las que se aplica el revestimiento de base en polvo se cuecen durante un período de tiempo suficiente para fundir y fusionar el revestimiento en polvo. Si posteriormente se aplica un revestimiento transparente al revestimiento de base en polvo, las piezas se cuecen durante un tiempo y a una temperatura suficiente para fundir y fusionar el revestimiento de base en polvo, pero insuficiente para curar el mismo. El revestimiento de base en  
30 polvo puede utilizarse sin revestimientos adicionales, pero se obtendrá mejor dureza, resistencia al clima y a los rayos UV, y atractivo visual con la aplicación de un revestimiento en polvo transparente. Estos revestimientos transparentes en polvo proporcionan VOC y ventajas de utilización similares que los obtenidos con revestimientos de base en polvo con aspecto y durabilidad comparables a los revestimientos transparentes líquidos. La Patente de EE.UU. Núm. 5.407.707 describe la preparación de revestimientos transparentes en polvo con excelentes propiedades físicas y químicas preparados a partir de copolímeros funcionales epoxi y agentes de curado ácidos policarboxílicos.

Después de la aplicación del revestimiento transparente, particularmente de un revestimiento transparente en polvo, las piezas recubiertas se calientan a una temperatura y durante un tiempo suficiente para co-curar el revestimiento de base y el revestimiento transparente en polvo. El documento FR-A-2 713 518 describe un procedimiento para el revestimiento de un sustrato plástico que comprende desengrasar el artículo, enjuagar el artículo con una solución acuosa que comprende un tensioactivo, aplicar electrostáticamente una composición de revestimiento en polvo que comprende una resina epoxi y calentar el revestimiento para el curado.

45 Las ventajas de la invención son la capacidad de producir paneles y piezas, particularmente para aplicaciones en automóviles, con sorprendentes efectos visuales, buena dureza y resistencia al clima y a los rayos UV mediante un procedimiento que no requiere el uso de baños de electrodeposición grandes y costosos. Sin embargo, una de las deficiencias del procedimiento de revestimiento descrito anteriormente es que pueden formarse defectos de revestimiento en el revestimiento en polvo curado debido al escape de aire y otros gases que son atrapados en la  
50 superficie del sustrato y/o en el revestimiento en sí. Se cree que estos defectos surgen a medida que el aire y los gases atrapados migran a través del revestimiento de base y salen a través de la superficie del revestimiento transparente a medida que es curado.

Por lo tanto, sería deseable proporcionar un procedimiento de revestimiento en polvo de sustratos soldables, particularmente sustratos metálicos, que impida la formación de estos defectos en el curado térmico del sistema de  
55 revestimiento en polvo.

### **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento de revestimiento de un sustrato metálico que comprende las etapas de (a) opcionalmente, aplicar una composición de pre-tratamiento al sustrato; (b) opcionalmente, aplicar una composición de revestimiento conductora, soldable al sustrato; (c) opcionalmente, fusionar la composición de

revestimiento conductora, soldable para formar un revestimiento conductor sustancialmente continuo; (d) aplicar una composición de enjuague al sustrato, dicha composición de enjuague comprende uno o más compuestos modificadores de energía de superficie; (e) aplicar una composición de revestimiento en polvo al sustrato de la etapa (d); (f) calentar la composición de revestimiento en polvo a una temperatura y durante un período de tiempo suficiente para fundir y nivelar la composición de revestimiento en polvo para formar un revestimiento en polvo sustancialmente continuo, pero no suficiente para causar la reticulación de la composición de revestimiento en polvo; (g) opcionalmente, aplicar una composición de revestimiento transparente reticulable sobre al menos una pieza del revestimiento en polvo; y (h) calentar el sustrato a una temperatura y durante un período de tiempo suficiente para fusionar y reticular la composición de revestimiento aplicada en las etapas (e) y (g). Se proporcionan también sustratos recubiertos.

### **Descripción detallada de la invención**

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico mencionado en la presente memoria está destinado a incluir todos los sub-intervalos comprendidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" está destinado a incluir todos los sub-intervalos entre e incluyendo el valor mínimo mencionado de 1 y el valor máximo mencionado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o superior a 1 y un valor máximo igual o inferior a 10.

Como se usa en la presente memoria, el término "cura" utilizado en conexión con una composición, por ejemplo, "la composición una vez curada" y "termoendurecible" utilizado en conexión con una composición, por ejemplo "composición termoendurecible" significará que cualquiera de los componentes reticulables de la composición están al menos parcialmente entrecruzados. En ciertas realizaciones de la presente invención, la densidad de reticulación de los componentes reticulables, es decir, el grado de reticulación, abarca de 5% a 100% de reticulación completa. En otras realizaciones, la densidad de reticulación abarca de 35% a 85% de reticulación completa. En otras realizaciones, los intervalos de densidad de reticulación abarcan de 50% a 85% de reticulación completa. Un experto en la materia comprenderá que la presencia y el grado de reticulación, es decir, la densidad de reticulación, puede determinarse por una variedad de procedimientos, como análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) utilizando un analizador de DMTA TA Instruments DMA 2980 operado bajo nitrógeno. Este procedimiento determina la temperatura de transición vítrea y la densidad de entrecruzamiento de películas libres de revestimientos o polímeros. Estas propiedades físicas de un material curado se relacionan con la estructura de la red reticulada.

La presente invención se refiere a un procedimiento de revestimiento de un sustrato metálico que comprende las etapas de (a) opcionalmente, aplicar una composición de pre-tratamiento al sustrato; (b) opcionalmente, aplicar una composición de revestimiento conductora, soldable al sustrato; (c) opcionalmente, fusionar la composición de revestimiento conductora, soldable para formar un revestimiento conductor sustancialmente continuo; (d) aplicar una composición de enjuague al sustrato, dicha composición de enjuague que comprende uno o más compuestos que modifican la energía de superficie; (e) aplicar una composición de revestimiento en polvo al sustrato de la etapa (d); (f) calentar la composición de revestimiento en polvo a una temperatura y durante un período de tiempo suficiente para fundir y nivelar la composición de revestimiento en polvo para formar un revestimiento en polvo sustancialmente continuo, pero no suficiente para causar la reticulación de la composición de revestimiento en polvo; (g) opcionalmente, aplicar una composición de revestimiento reticulable, transparente sobre al menos una parte del revestimiento en polvo; y (h) calentar el sustrato a una temperatura y durante un período de tiempo suficiente para fusionar y reticular la composición de revestimiento aplicada en las etapas (e) y (g).

Los sustratos recubiertos por este procedimiento comprenden sustratos metálicos que incluyen metales ferrosos, metales no ferrosos, y combinaciones de los mismos. Los metales ferrosos adecuados incluyen hierro, acero y aleaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de materiales de acero útiles incluyen acero laminado en frío, aceros con revestimiento de zinc como acero galvanizado por inmersión en caliente y electrogalvanizado, acero inoxidable, acero decapado, aleación de zinc y hierro como GALVANEAL, aleaciones de zinc-aluminio recubiertas sobre acero como GALVALUME, Y GALFAN, y combinaciones de los mismos. Es posible que diferentes partes del mismo sustrato sean formas diferentes de metales ferrosos, por ejemplo, para aplicar el revestimiento de zinc sólo a ciertas partes o en un lado del sustrato de acero.

Los metales no ferrosos útiles incluyen aluminio, zinc, magnesio y aleaciones de los mismos. Pueden utilizarse también combinaciones o compuestos de metales ferrosos y no ferrosos. Los sustratos metálicos preferidos son aceros anti-corrosivos como los aceros recubiertos de cinc y la aleación de zinc-hierro y las aleaciones de zinc-aluminio mencionadas anteriormente. En una realización de la presente invención, el sustrato comprende una aleación de zinc hierro.

Aunque pueden utilizarse sustratos de cualquier forma deseada, el sustrato está preferentemente en forma de chapa, y más preferentemente en forma de una chapa continua enrollada alrededor de un carrete en forma de una bobina. El espesor de la chapa continua preferentemente abarca de 0,254 a aproximadamente 3,18 milímetros (mm) (10 a 125 milésimas de pulgada), y más preferentemente aproximadamente 0,3 mm aunque el espesor puede ser mayor o menor, según se desee. El ancho de la chapa metálica continua por lo general abarca de 30,5 a aproximadamente 183 centímetros (aproximadamente 12 a 72 pulgadas), aunque el ancho puede variar dependiendo del fabricante del metal y el uso previsto.

Antes de depositar los revestimientos de la presente invención sobre la superficie del sustrato metálico, se prefiere eliminar la suciedad, aceite o materias extrañas de la superficie del metal mediante la limpieza y el desengrasado cuidadosos de la superficie. La superficie del sustrato metálico puede limpiarse por medios físicos o químicos, como la abrasión mecánica de la superficie o la limpieza/desengrasado con agentes de limpieza alcalinos o ácidos disponibles en el mercado que son bien conocidos por los expertos en la materia, como metasilicato de sodio e hidróxido de sodio. Los ejemplos no limitantes de agentes de limpieza alcalinos incluyen limpiadores de fosfato CHEMKLEEN® 163 y CHEMKLEEN® 177 que se encuentran disponibles comercialmente de PPG Industries, Inc., de Pittsburgh, Pennsylvania.

Después de la etapa de limpieza, el sustrato metálico suele ser enjuagado con agua, comúnmente agua desionizada, con el fin de eliminar cualquier residuo. El sustrato metálico opcionalmente puede secarse utilizando un cuchillo de aire, mediante evaporación del agua por exposición breve a altas temperaturas, o pasando el metal entre rodillos de escobillas de goma.

Después de las etapas opcionales de limpieza y secado, el sustrato metálico puede ser tratado previamente con una capa fina de pre-tratamiento, si se lo desea. Las ventajas del pre-tratamiento incluyen protección del sustrato metálico de la corrosión y mejora de la adherencia de las capas de revestimiento subsiguientes al sustrato. Los pre-tratamientos adecuados pueden incluir los que contienen cromo, pero comúnmente son libres de cromo. La elección del pre-tratamiento es determinada generalmente por el sustrato y consideraciones ambientales. Los pre-tratamientos adecuados son bien conocidos por los expertos en la materia. Un ejemplo de pre-tratamiento adecuado con cromo es GRANODINE® 1415A disponible de Henkel Surface Technologies, NA. Un ejemplo de pre-tratamiento libre de cromo es NUPAL 456BZ®, un éster epoxi fosfatado, disponible de PPG Industries, Inc. Algunas composiciones soldables, en particular las que comprenden sistemas de aglutinante de resina epoxi fosfatada, funcionan bien incluso en ausencia de tratamiento previo.

En una realización de la presente invención, el sustrato metálico es pre-tratado con un éster epoxi fosfatado.

La solución de pre-tratamiento puede aplicarse a la superficie del sustrato metálico por cualquier técnica de aplicación convencional, como pulverización, inmersión o revestimiento por rodillo en un procedimiento continuo o en lotes. La temperatura de la solución de tratamiento en la aplicación es de 10°C a 85°C, y preferentemente de 15°C a 40°C. El pH de la solución de tratamiento preferida en la aplicación abarca en general de 2,0 a 9,0, y preferentemente es de 3,0 a 5,0.

La cobertura de película de los residuos del revestimiento de pre-tratamiento por lo general abarca de 0,1 a 1000 miligramos por metro cuadrado ( $\text{mg}/\text{m}^2$ ), y por lo general 1 a 400  $\text{mg}/\text{m}^2$ .

En adelante, el término "sustrato" se referirá al sustrato limpio, opcionalmente pre-tratado.

Después de la etapa de pre-tratamiento opcional, se aplica un revestimiento conductor, soldable al sustrato limpio. El revestimiento conductor, soldable se forma a partir de una composición soldable que comprende uno o más pigmentos electroconductores que proporcionan conductividad eléctrica al revestimiento soldable, y uno o más aglutinantes, que adhieren el pigmento electroconductor al sustrato. Los ejemplos no limitantes de pigmentos electroconductores adecuados incluyen zinc, fosforo de hierro, aluminio, hierro, grafito, níquel, tungsteno y mezclas de los mismos. Se prefieren zinc, fosforo de hierro y mezclas de los mismos. Las partículas de zinc preferidas están disponibles comercialmente de Stolberger ZINCOLI como ZINCOLI S 620 o de US Zinc como polvo de zinc Superfino 7. El fosforo de hierro está disponible como FERROPHOS Microfino grado 2132 de Glenn Springs Holdings de Lexington, Kentucky. El tamaño promedio de partícula (diámetro esférico equivalente) de las partículas de pigmento electroconductor en general es inferior a 10 micrómetros, y por lo general varía de 1 a 5 micrómetros, y comúnmente es de 3 micrómetros.

Dado que los sustratos metálicos pueden necesitar ser soldados posteriormente, el revestimiento soldable por lo general comprende una cantidad sustancial de pigmento electroconductor, generalmente superior al 10 por ciento en volumen y normalmente de 30 a 60 por ciento en volumen sobre una base de volumen total de pigmento electroconductor y aglutinante.

El aglutinante está presente para asegurar el pigmento electroconductor y otros pigmentos en la composición del sustrato. Preferentemente, el aglutinante puede formar una película generalmente continua cuando se aplica a la superficie del sustrato. Generalmente, la cantidad de aglutinante puede abarcar de 5 a 50 por ciento de la composición de revestimiento sobre una base de sólidos totales, usualmente 10 a 30 por ciento en peso y comúnmente de 10 a 20 por ciento en peso.

El aglutinante puede comprender aglutinantes oligoméricos, aglutinantes poliméricos y mezclas de los mismos. El aglutinante muy a menudo comprende un material aglutinante polimérico resinoso seleccionado de aglutinantes termoendurecibles, aglutinantes termoplásticos o mezclas de los mismos. Los ejemplos no limitantes de materiales termoendurecibles adecuados incluyen poliésteres, materiales que contienen epoxi, compuestos fenólicos, poliuretanos, y mezclas de los mismos, en combinación con reticulantes como aminoplastos o isocianatos, que se discuten a continuación. Los ejemplos no limitantes de aglutinantes termoplásticos adecuados son: resinas epoxi de

peso molecular elevado, resinas epoxi desfuncionalizadas; polímeros de vinilo, poliésteres, poliolefinas, poliamidas, poliuretanos, polímeros acrílicos y mezclas de los mismos.

Los materiales aglutinantes preferidos incluyen éteres poliglicidilo de fenoles polihídricos, como los mencionados anteriormente, con un peso molecular promedio en peso de al menos 2000 y que por lo general abarca de 5.000 a 100.000. Estos materiales pueden ser funcionales epoxi o desfuncionalizados por reacción de los grupos epoxi con materiales fenólicos. Estos aglutinantes pueden tener pesos equivalentes de epoxi de 2000 a un millón. Los ejemplos no limitantes de resinas epoxi útiles están disponibles comercialmente de Shell Chemical Company como resinas epoxi EPON®. Las resinas epoxi EPON® preferidas incluyen EPON® 1009, que tiene un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 2300-3800. Las resinas epoxi desfuncionalizadas útiles incluyen resina EPONOL 55-BK-30, que está disponible comercialmente de Shell. Otros aglutinantes preferidos son el producto de reacción de resinas epoxi como las descritas anteriormente con un compuesto que contienen grupos ácido fosforoso.

Los agentes reticulantes o de curado adecuados se describen en la Patente de EE.UU. N° 4.346.143 en la columna 5, líneas 45-62 e incluyen di- o poliisocianatos bloqueados o desbloqueados como DESMODUR® BL 1265 diisocianato de tolueno bloqueado con caprolactama, que está disponible comercialmente de Bayer, y aminoplastos como derivados eterificados de condensados de urea-melamina y benzoguanamina-formaldehído que están disponibles comercialmente de Cytec Industries bajo la marca registrada CYMEL® y de Solutia bajo la marca registrada RESIMENE®.

La composición de revestimiento soldable puede comprender además uno o más diluyentes para ajustar la viscosidad de la composición de manera que se pueda aplicar al sustrato metálico por técnicas de revestimiento convencionales. El diluyente debe ser seleccionado de manera de no afectar negativamente la adherencia del revestimiento soldable al revestimiento de pre-tratamiento en el sustrato metálico. Los diluyentes adecuados incluyen cetonas como ciclohexanona (preferido), acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona e isoforona, ésteres y éteres como acetato de 2-etoxietilo, éteres de propilenglicol monometilo como DOWANOL PM, dipropilenglicol monometil éteres como DOWANOL DPM o acetatos de propilenglicol metil éter como PM ACETATE que está comercialmente disponible de Dow Chemical, y disolventes aromáticos como tolueno, xileno, mezclas de disolventes aromáticos derivados del petróleo como SOLVESSO® 100. La cantidad de diluyente puede variar dependiendo del procedimiento de revestimiento, los componentes del aglutinante y la relación pigmento a aglutinante, pero generalmente abarca de 10 a 50 por ciento en peso sobre la base del peso total del revestimiento soldable.

El revestimiento puede comprender componentes opcionales como materiales que contienen fósforo, incluyendo fosfatos de metales o los organofosforados, lubricantes inorgánicos como partículas de disulfuro de molibdeno GLEITMO 1000S que están disponibles comercialmente de Fuchs de Alemania, pigmentos colorantes como óxidos de hierro, agentes de control de flujo; agentes tixotrópicos como sílice, arcilla montmorillonita y aceite de ricino hidrogenado, agentes anti-sedimentación, 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 que incluyen sales de aceite de derivados sulfatados de aceite de ricino como RILANIT R4.

Otros pigmentos como negro de carbón, silicato de magnesio (talco), óxido de zinc y pigmentos inhibidores de la corrosión incluyendo sílice modificada con calcio, fosfato de zinc y molibdatos como molibdato de calcio, molibdato de zinc, molibdato de bario y molibdato de estroncio y mezclas de los mismos pueden estar incluidos en la composición de revestimiento. Por lo general, estos componentes opcionales comprenden menos del 20 por ciento en peso de la composición de cataforesis sobre una base de sólidos totales, y usualmente 5 a 15 por ciento en peso. En una realización de la presente invención, el revestimiento soldable está esencialmente libre de materiales que contienen cromo, es decir, comprende menos del 2 por ciento en peso de materiales que contienen cromo y, por lo general, está libre de materiales que contienen cromo.

En una realización de la presente invención, las composiciones de revestimiento soldables contienen resina funcional epoxi EPON® 1009 o el producto de reacción de Epon® 1004 con ácido fosfórico o superfosfórico, zinc en polvo, sal de un derivado sulfatado de aceite de ricino, sílice, disulfuro de molibdeno, óxido de hierro rojo, el isocianato bloqueado formado por la reacción de MDI polimérico con el producto de reacción de bisfenol A y óxido de polietileno, resina de melamina, dipropilenglicol metil éter, acetato de propilenglicol metil éter y ciclohexanona.

Las composiciones de revestimiento soldables pueden aplicarse a la superficie del sustrato por cualquier procedimiento convencional bien conocido por los expertos en la materia, como revestimiento por inmersión, revestimiento con rodillo directo, revestimiento con rodillo inverso, revestimiento por cortina, pulverización con y sin aire, pulverización electrostática, pulverización por presión, cepillado como revestimiento por cepillo rotatorio o una combinación de cualquiera de las técnicas descritas anteriormente.

Después de la aplicación, las composiciones de revestimiento conductoras, soldables son preferentemente secadas y/o curadas para fijar la composición de revestimiento y formar un revestimiento sustancialmente continuo sobre el sustrato. Dependiendo de los componentes de la composición, el revestimiento soldable puede formarse a temperatura ambiente o a una temperatura elevada que abarca hasta la temperatura máxima del metal de 300°C. Muchos de los aglutinantes tales como los preparados a partir de materiales que contienen epoxi requieren curado a una temperatura elevada durante un periodo de tiempo suficiente para vaporizar cualquier diluyente en el

revestimiento y fijar el aglutinante. En general, las temperaturas de cocción dependerán del espesor de la película y los componentes del aglutinante. Para aglutinantes preferidos preparados a partir de materiales que contienen epoxi, son comunes temperaturas máximas del metal que abarcan de 150°C a 300°C. Para aglutinantes preparados a partir de materiales que contiene epoxi fosfatados, son comunes temperaturas máximas del metal que abarcan de 140°C a 190°C. El período de cocción en los hornos de cinta transportadora convencionales es generalmente de 20 segundos a 60 segundos, preferentemente de 24 a 30 segundos. El período de cocción suele estar determinado por el tiempo necesario para alcanzar la temperatura máxima del metal deseada en un horno determinado. Los expertos en la materia reconocerán que medios alternativos para calentar el sustrato como calentamiento por infrarrojo o por inducción requerirán tiempos mucho más cortos para llegar a la temperatura máxima del metal, a menudo de menos de 10 segundos. Después de la cocción el sustrato recubierto puede enfriarse con agua, seguido de secado, por ejemplo, con un cuchillo de aire.

El espesor del revestimiento soldable, conductor, seco puede variar dependiendo del uso final. En general, para lograr una resistencia suficiente a la corrosión del metal bobinado para uso automotriz, el revestimiento aplicado debe tener un espesor de película seca de al menos 1 micrómetro (0,04 milésimas de pulgada), usualmente 1 a 20 micrómetros y comúnmente 3 a 8 micrómetros. Para otros sustratos y otras aplicaciones, pueden utilizarse capas más delgadas o más gruesas. El espesor de película seca preferido para revestimientos pigmentados con zinc en esta invención es de entre 3 micrómetros y 5 micrómetros, el espesor de película seca preferido para los revestimientos soldables pigmentados con fosforo de hierro en esta invención es de entre 5 micrómetros y 8 micrómetros.

Después de que el revestimiento conductor, soldable ha sido secado y/o curado, el sustrato metálico pueden ser opcionalmente lubricado, y el metal puede enrollarse en una bobina para su almacenamiento o transporte a otro lugar para otras operaciones.

Las etapas descritas anteriormente pueden llevarse a cabo en un laminador, o más comúnmente, el metal se enrolla en una bobina en el laminador y se envía a un lugar separado, como un revestidor de bobinas, para la operación de revestimiento en la que se llevan a cabo las etapas descritas anteriormente. Después del revestimiento la chapa se vuelve a enrollar en una bobina y se envía a otro lugar, como una planta de ensamblaje de automóviles, en la que el metal es desenrollado, limpiado, lubricado opcionalmente, cortado en chapas de tamaño apropiado, conformado en formas discretas, soldado por puntos en un montaje de una unidad, como una carrocería de automóvil.

En una realización de la presente invención, el montaje de una unidad es a continuación opcionalmente limpiado y pre-tratado, por lo general con un tratamiento previo de tipo fosfato y, opcionalmente, imprimado con un imprimador electrodepositado. Los pre-tratamientos de tipo fosfato adecuados incluyen aquellos disponibles comúnmente de PPG Industries, Inc., bajo el nombre comercial general de CHEMFOS®.

Después de la aplicación y secado/curado del revestimiento soldable, si es empleado, se aplica una composición de enjuague a la superficie del sustrato (o a la superficie del revestimiento o pre-tratamiento aplicado inmediatamente antes). Como se mencionó anteriormente, la composición de enjuague comprende uno o más compuestos modificadores de superficie. Debe entenderse que en algunas realizaciones de la presente invención en las que no se ha aplicado revestimiento soldable al sustrato, la composición de enjuague puede aplicarse directamente sobre la superficie del sustrato. Alternativamente, la composición de enjuague puede ser aplicada a la superficie del sustrato inmediatamente después del pre-tratamiento de tipo fosfato. Para los efectos de la presente invención, la composición de enjuague puede aplicarse en cualquier etapa, a condición que la aplicación de la composición de enjuague y cualquier etapa de secado subsiguiente sea seguida inmediatamente por la aplicación de la composición de revestimiento en polvo (descrita en detalle a continuación).

Como se mencionó anteriormente, la composición de enjuague comprende uno o más compuestos modificadores de energía de superficie. Estos compuestos modificadores de energía de superficie pueden incluir cualquier compuesto o combinación de compuestos capaces de proporcionar una energía superficial al sustrato inferior a la tensión superficial de la composición de revestimiento en polvo (que es aplicada a continuación) ya que el revestimiento de base en polvo se calienta para fundir y fusionar, pero no reticular, el revestimiento en polvo. Sin pretender estar limitado por ninguna teoría, se cree que la modificación de la energía de superficie facilita la salida de aire y otros gases que pueden ser atrapados en la superficie del sustrato o dentro del revestimiento en polvo en sí a medida que el revestimiento en polvo se funde y fusiona. De esta manera, los defectos en el revestimiento que pueden formarse durante el procedimiento de curado, como se discutió anteriormente, pueden ser reducidos o eliminados por completo.

El compuesto modificador de energía de superficie puede incluir, por ejemplo, cualquiera de una variedad de tensioactivos bien conocidos en la técnica. Los tensioactivos adecuados pueden incluir tensioactivos no iónicos, tensioactivos anfóteros, tensioactivos catiónicos y tensioactivos aniónicos. En una realización de la presente invención, el compuesto modificador de energía de superficie se selecciona de tensioactivos no iónicos, tensioactivos anfóteros y mezclas de los mismos.

Las clases ejemplares y no limitantes de tensioactivos no iónicos útiles incluyen los condensados de óxido de polietileno, polipropileno, y polibutileno de alquil fenoles. En general, los condensados de óxido de polietileno son

una clase preferida de tensioactivos no iónicos. Estos compuestos incluyen los productos de condensación de alquil fenoles que tienen un grupo alquilo que contiene aproximadamente 6 a aproximadamente 12 átomos de carbono en una configuración de cadena lineal o de cadena ramificada con el óxido alcalino. Estos compuestos se denominan comúnmente como alcoxilatos de alquil fenol, (por ejemplo, etoxilatos de alquilfenol). Un ejemplo específico de estos etoxilatos de alquil fenol es ANTAROX CO 630, un etoxilato de 9-10 moles de nonilfenol disponible comercialmente de Rhodia.

También son adecuados los productos de condensación de alcoholes alifáticos que tienen de 1 a 25 moles de óxido de etileno. La cadena alquilo del alcohol alifático puede ser lineal o ramificada, primaria o secundaria, y por lo general contiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono. Son particularmente adecuados los productos de condensación de alcoholes que tienen un grupo alquilo que contiene de 10 a 20 átomos de carbono con de 2 a 18 moles de óxido de etileno por mol de alcohol. Un ejemplo específico de estos condensados de alcohol alifático es TOMADOL 1-5, un etoxilato de 5 moles de alcohol C11 lineal disponible en el mercado de Tomah Products, Inc.

Además, pueden utilizarse los productos de condensación de óxido de etileno con una base hidrófoba formados por la condensación de óxido de propileno con propilenglicol. Los ejemplos compuestos de este tipo incluyen algunos de los tensioactivos PLURONIC TM disponibles en el mercado, comercializados por BASF.

Pueden también utilizarse apropiadamente productos de condensación de óxido de etileno con el producto resultante de la reacción de óxido de propileno y etilendiamina. Los ejemplos de este tipo de tensioactivo no iónico incluyen algunos de los compuestos disponibles en el mercado TETRONIC TM, comercializados por BASF.

Los tensioactivos no iónicos adecuados pueden incluir aminas etoxiladas como VARONIC K205, un etoxilato con 5 moles de cocoamina comercialmente disponible de Witco.

Pueden utilizarse alquilpolisacáridos como los descritos en la Patente de EE.UU. N° 4.565.647, que tienen un grupo hidrófobo que contiene de 6 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 10 a 16 átomos de carbono y un polisacárido, por ejemplo, un grupo poliglucósido, hidrófilo, que contiene de 1,3 a 10, preferentemente 1,3 a 3, más preferentemente de 1,3 a 2,7 unidades de sacárido. Puede utilizarse cualquier sacárido reductor que contiene 5 o 6 átomos de carbono, por ejemplo, restos de glucosa, galactosa y galactosilo pueden ser sustituidos por restos glucosilo (opcionalmente, el grupo hidrófobo se une en las posiciones 2-, 3-, 4-, etc., dando así una glucosa o galactosa en oposición a un glucósido o galactósido). Las uniones intersacárido pueden ser, por ejemplo, entre la posición uno de las unidades de sacárido adicionales y las posiciones 2-, 3-, 4-, y/o 6- en las unidades de sacárido anteriores. Los tensioactivos anfóteros útiles en las composiciones de enjuague de la presente invención incluyen, entre otros, betaínas, sultaínas, hidroxisultaínas, anfodiacetatos de alquilo, anfodipropionatos de alquilo e imidazolinas, mezclas de los mismos y/o sales de los mismos. Un ejemplo específico de estos tensioactivos anfóteros es MIRATAINE ASC, un alquiléter hidroxipropil sultaína disponible de Rhodia. Se reconoce que otros condensados de ácidos grasos como los formados con aminoácidos, proteínas y similares son también adecuados. Los ejemplos específicos incluyen cocanfodipropionato, por ejemplo, MIRANOL C2M-SF Conc. (un cocanfodipropionato disódico en su forma de sal libre) disponible de Rhone-Poulenc; y CROSULTAINE C-50 (una cocamidopropil hidroxisultaína disponible de Croda). Otros tensioactivos anfóteros útiles en las composiciones de enjuague de la presente invención pueden incluir germen de trigo imido PEG-2 sulfosuccinato disódico, disponible bajo la marca comercial MACKANATE GTD de McIntyre Group Ltd. y soja anfodiacetato disódico, disponible bajo el nombre comercial MACKAM 2S de McIntyre Group Ltd.

Los ejemplos de tensioactivos aniónicos adecuados incluyen tensioactivos alquil sulfatos que tienen la fórmula general ROSO<sub>3</sub> M en la que R es preferentemente un hidrocarbilo C<sub>10</sub> a C<sub>24</sub>, preferentemente un alquilo o hidroxialquilo que tiene un componente alquilo C<sub>10</sub> a C<sub>20</sub>, más preferentemente un alquilo o hidroxialquilo C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>, y M es H o un catión, por ejemplo, un catión de metal alcalino (por ejemplo, sodio, potasio, litio), cationes de amonio sustituidos o no sustituidos como metil-, dimetil- y trimetil-amonio y cationes de amonio cuaternario, por ejemplo, tetrametilamonio y dimetil piperidinio, y cationes derivados de alcanolaminas como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, y mezclas de los mismos, y similares. Los tensioactivos sulfato alquil alcoxilados son otra categoría de tensioactivos aniónicos útiles. Estos tensioactivos son sales o ácidos solubles en agua comúnmente de la fórmula RO(A)<sub>m</sub> SO<sub>3</sub>M, en la que R es un grupo alquilo o hidroxialquilo C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> no sustituido que tiene un componente alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>, preferentemente un alquilo o hidroxialquilo C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, más preferentemente un alquilo o hidroxialquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>. A es una unidad etoxi o propoxi, m es mayor que cero, por lo general entre 0,5 y 6, más preferentemente 0,5 y 3, y M es H o un catión, el cual puede ser un ejemplo anterior, un catión metálico (por ejemplo, sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, etc.), amonio o un catión amonio sustituido.

Los sulfatos alquil etoxilados, así como los sulfatos alquil propoxilados, también se contemplan en este documento como tensioactivos aniónicos adecuados. Ejemplos específicos de cationes amonio sustituidos incluyen metil-, dimetil-, trimetil-amonio y cationes de amonio cuaternario, como tetrametilamonio, dimetil piperidinio y cationes derivados de alcanolaminas, por ejemplo, monoetanolamina, dietanolamina y trietanolamina, y mezclas de los mismos. Los tensioactivos ejemplares son alquil C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub> polietoxilato (1.0) sulfato, alquil C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> polietoxilato (2.25) sulfato, alquil C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> polietoxilato (3.0) sulfato, y alquil C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> polietoxilato (4.0) sulfato, en los que M se

selecciona de sodio y potasio. Un tensioactivo aniónico particularmente adecuado es DUPONOL G, un amino alcohol sulfato de cadena larga disponible de Witco.

5 Otros tipos de tensioactivos aniónicos también pueden ser incluidos en las composiciones de enjuague de la presente memoria. Estos pueden incluir sales (incluyendo, por ejemplo, sales de sodio, potasio, amonio, y sales de amonio sustituidas como sales de mono-, di- y trietanolamina) de jabón, alquilbencensulfonatos C<sub>9</sub> - C<sub>20</sub> lineales, alcanosulfonatos C<sub>8</sub> - C<sub>22</sub> primarios o secundarios, olefinsulfonatos C<sub>8</sub> - C<sub>24</sub>, ácidos policarboxílicos sulfonados, sulfonatos de alquil glicerol, sulfonatos grasos de acil glicerol, sulfatos grasos de oleil glicerol, sulfatos de alquil fenol óxido de etileno éter, sulfonatos de parafina, fosfatos de alquilo, isotionatos como los isotionatos acilo, N-acil tauratos, amidas de ácidos grasos de metil taurida, succinamatos y sulfosuccinatos de alquilo, monoésteres de sulfosuccinato (especialmente monoésteres C<sub>12</sub> - C<sub>18</sub> saturados e insaturados), diésteres de sulfosuccinato (especialmente diésteres C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub> saturados e insaturados), N-acil sarcosinatos, sulfatos de alquilpolisacáridos como los sulfatos de alquilpoliglucósido, sulfatos de alquilo primarios ramificados, alquil polietoxi carboxilatos como los de la fórmula RO(CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> O)<sub>k</sub>CH<sub>2</sub> COO<sup>-</sup> M<sup>+</sup> en la que R es un alquilo C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, k es un número entero de 0 a 10, y M es un catión formador de sales solubles, y ácidos grasos esterificados con ácido isetiónico y neutralizados con hidróxido de sodio. Otros ejemplos pueden encontrarse en Surface Active Agents and Detergents (Vol. I y II por Schwartz, Perry y Berch).

20 Los tensioactivos catiónicos también son adecuados para usar en las composiciones de enjuague de la presente invención. Los tensioactivos catiónicos adecuados pueden incluir, por ejemplo, tensioactivos catiónicos/ cuaternarios/ cloruro de trimetil C<sub>8</sub>C<sub>10</sub> amonio cuaternario; tensioactivos catiónicos/ cuaternarios/ cloruro de trimetil dodecil amonio; tensioactivos catiónicos/ cuaternarios/ cloruro de dicoco dimetil amonio; tensioactivos catiónicos/ cuaternarios/ cloruro de N-alquil-trimetilamonio; tensioactivos catiónicos/ cuaternarios/ cloruro de oleamidopropil PG diamonio; y tensioactivos catiónicos/ cuaternarios/ cloruro de metil bis(2-hidroxietil cocoalquil amonio cuaternario. Un tensioactivo catiónico particularmente adecuado es LAROSTAT 264, un etosulfato de soja dimetiletil amonio modificado disponible de BASF.

25 Además, se han encontrado otros compuestos que son eficaces como compuestos modificadores de energía de superficie en las composiciones de enjuague de la presente invención. Estos compuestos incluyen, entre otros, aminas, por ejemplo, alcanolaminas primarias, como 2-amino-2-metil-1-propanol, y monoetanolamina, es decir, 2-amino etanol, y ciertos polímeros, por ejemplo, polímeros de ácido acrílico como GOOD-RITE K-700 disponible de B.F.Goodrich y ACRY SOL LMW disponible de Rohm and Haas.

30 Las mezclas de cualquiera de los compuestos modificadores de energía de superficie antes mencionados pueden utilizar ventajosamente.

35 La composición de enjuague comprende comúnmente una solución de uno o más de los compuestos modificadores de energía de superficie en medio acuoso, principalmente agua. Puede incluirse una cantidad menor de disolvente orgánico a condición que el disolvente no esté presente en una cantidad o sea del tipo que tendrá un impacto negativo en la modificación de energía de superficie deseada. La composición de enjuague también puede contener componentes aditivos, por ejemplo, antiespumantes y modificadores de pH.

40 Las composiciones de enjuague útiles en los procedimientos de la presente invención pueden comprender una concentración de compuesto(s) modificador(es) de energía de superficie que abarca de 150 a 50.000 partes por millón, usualmente de 250 a 25.000 partes por millón, y comúnmente de 500 a 15.000 partes por millón. La composición de enjuague puede aplicarse al sustrato mediante cualquier técnica de aplicación conocida en la técnica. Por lo general, la composición de enjuague se aplica por técnicas de inmersión o pulverización. Una vez aplicada, la composición de enjuague se seca, como mediante secado al aire o exposición a temperaturas elevadas, para eliminar agua y/o cualquier disolvente orgánico presente en la composición. De este modo, queda una película de compuesto(s) modificador(es) de energía de superficie en la superficie del sustrato. Los expertos en la materia entenderán que el peso seco resultante de la composición de enjuague aplicada, es decir, el compuesto modificador de energía de superficie, depende de la concentración de este/os compuestos(s) presente en la composición de enjuague.

50 El montaje de una unidad normalmente se reviste a continuación con una composición de revestimiento coloreada decorativa y, opcionalmente, se reviste además con una revestimiento transparente. La composición de revestimiento coloreada se encuentra en forma de una composición de partículas sólidas comúnmente denominada revestimiento en polvo. La composición del revestimiento en polvo comprende un aglutinante polimérico formador de película y, opcionalmente, un pigmento colorante, que incluye un pigmento en escamas como escamas de aluminio y/o micas recubiertas de óxido de metal.

55 En una realización de la presente invención, el aglutinante polimérico formador de película del revestimiento de base en polvo es de tipo termoendurecible en el que el aglutinante comprende: (a) uno o más polímeros que tienen grupos funcionales reactivos; y (b) uno o más agentes de curado seleccionados para reaccionar con los grupos funcionales de (a).

Polímeros que contienen grupos funcionales

Las composiciones de revestimiento de base en polvo de la presente invención comprenden polímeros que contienen grupos funcionales como grupos funcionales hidroxilo, ácido carboxílico, epoxi, carbamato, amida y carboxilato.

5 El uso de revestimientos en polvo de oligómeros y polímeros de acrílico, poliéster, poliéter y poliuretano que tienen funcionalidad hidroxilo es bien conocido en la técnica. Los monómeros para la síntesis de estos oligómeros y polímeros son elegidos de manera tal que los oligómeros y polímeros resultantes tienen una Tg superior a 40°C. Los ejemplos de estos oligómeros y polímeros que tienen grupos funcionales hidroxilo adecuados para su uso en composiciones de revestimiento en polvo de la presente invención son los descritos en la Patente de EE.UU. N° 5.646.228 en la columna 5, línea 1 a columna 8, línea 7.

15 El uso de revestimientos en polvo de polímeros acrílicos que tienen funcionalidad de ácido carboxílico es bien conocido en la técnica. Los monómeros para la síntesis de los polímeros acrílicos que tienen funcionalidad de ácido carboxílico adecuados para su uso en las composiciones de revestimiento en polvo de la presente invención se eligen de manera que el polímero acrílico resultante tiene una Tg superior a 40°C. Los ejemplos de polímeros acrílicos que contienen grupos ácido carboxílico son los descritos en la Patente de EE.UU. N° 5.214.101 en la col. 2, línea 59 a la col. 3, línea 23.

20 El uso de revestimientos en polvo de polímeros de poliéster que tienen funcionalidad de ácido carboxílico es bien conocido en la técnica. Los monómeros para la síntesis de los polímeros de poliéster que tienen funcionalidad de ácido carboxílico adecuados para su uso en las composiciones de revestimiento en polvo de la presente invención se eligen de manera que el polímero de poliéster resultante tiene una Tg superior a 40°C. Los ejemplos de polímeros de poliéster que contienen un grupo ácido carboxílico son los descritos en la Patente de EE.UU. N° 4.801.680 en la col. 5, líneas 38 a 65.

25 Además de polímeros de acrílico que contienen un grupo ácido carboxílico, las composiciones de revestimiento en polvo de la presente invención pueden, y suelen, contener un segundo material que contiene un grupo ácido carboxílico seleccionado de la clase de ácidos dicarboxílicos alifáticos C4 a C20, polianhídridos poliméricos, poliésteres de bajo peso molecular que tienen un peso equivalente de ácido de 150 a 750 y mezclas de los mismos. Este material es cristalino y es preferentemente un poliéster que contiene un grupo ácido carboxílico cristalino de bajo peso molecular.

30 También son útiles en las composiciones de revestimiento en polvo los polímeros de acrílico, poliéster y poliuretano que contienen grupos funcionales carbamato y grupos funcionales epoxi, como aquellos bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de estos polímeros que tienen funcionalidad carbamato adecuados para su uso en las composiciones de revestimiento en polvo de la invención se describen en la solicitud internacional WO 94/10213. Los ejemplos de polímeros que tienen funcionalidad epoxi adecuados para su uso en composiciones de revestimiento en polvo se describen en la Patente de EE.UU. Núm. 5.407.707. Los monómeros para la síntesis de estos polímeros para su uso en las composiciones de revestimiento en polvo se eligen de manera tal que el polímero resultante tiene una Tg alta, es decir, una Tg superior a 40°C.

40 Para el revestimiento coloreado en polvo, el polímero que contiene grupos funcionales preferido es un polímero que contiene un grupo ácido carboxílico, preferentemente un polímero de poliéster. Para el revestimiento en polvo transparente, el polímero preferido es un polímero funcional epoxi, preferentemente un polímero acrílico que contiene un grupo epoxi.

Agentes de curado

45 Los isocianatos bloqueados, como agentes de curado para materiales que contienen un grupo OH y amino primario y/o secundario, son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de isocianatos bloqueados adecuados para su uso como agentes de curado en las composiciones de revestimiento en polvo de la presente invención son los descritos en la Patente de EE.UU. N° 4.988.793, col. 3, líneas 1 a 36.

Los poliepóxidos como agentes de curado para materiales que contienen un grupo funcional COOH son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de poliepóxidos adecuados para su uso como agentes de curado en las composiciones de revestimiento en polvo de la presente invención son los descritos en la Patente de EE.UU. N° 4.681.811 en la col. 5, líneas 33 a 58.

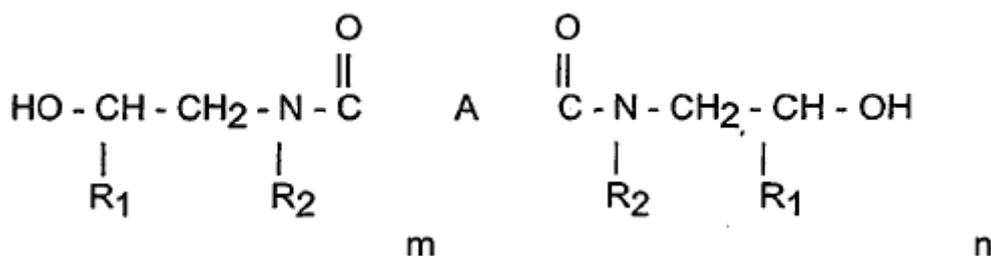
50 Los poliácidos como agentes de curado para materiales que contienen un grupo funcional epoxi son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de poliácidos adecuados para su uso como agentes de curado en las composiciones de revestimiento en polvo de la presente invención son los descritos en la Patente de EE.UU. N° 4.681.811 en la col. 6, línea 45 a la col. 9, línea 54.

55 Los polioles, es decir, un material que tiene un promedio de dos o más grupos hidroxilo por molécula, pueden utilizarse como agentes de curado para materiales que contienen un grupo funcional NCO y anhídridos, y son bien conocidos en la técnica. Los polioles para su uso en las composiciones de revestimiento en polvo de la presente

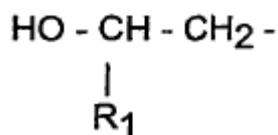
invención se seleccionan de manera que el material resultante tiene una temperatura de transición vítrea elevada, es decir, superior a 50°C.

Los materiales beta-hidroxi alquilamida como reticulantes para polímeros funcionales ácido carboxílico (a) se desvelan en la Patente de EE.UU. Núm. 4.801.680. La funcionalidad hidroxilo de la beta-hidroxi alquilamida debe estar en una base promedio de por lo menos dos, preferentemente más de dos, y más preferentemente de más de dos hasta aproximadamente cuatro a fin de obtener una respuesta de curado óptima.

Los materiales beta-hidroxi alquilamida pueden ser representados estructuralmente como sigue:



en la que R<sub>1</sub> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; R<sub>2</sub> es H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> o:



en la que R<sub>1</sub> es como se describió anteriormente; A es un enlace, radical orgánico monovalente o polivalente derivado de un hidrocarburo saturado, insaturado o aromático incluyendo radicales hidrocarbonados sustituidos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono, m es igual a 1 a 2, n es igual a 0 o 2, y m+n es por lo menos 2, preferentemente superior a 2, por lo general en el intervalo de 2 hasta e incluyendo 4 Preferentemente, A es un radical alquileo --(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-- en el que x es de 2 a 12, preferentemente de 4 a 10.

La beta-hidroxi alquilamida puede prepararse por reacción de un éster de alquilo inferior o una mezcla de ésteres de ácidos carboxílicos con una beta-hidroxi alquilamina a una temperatura que abarca desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 200°C, dependiendo de la elección de los reactivos y la presencia o ausencia de un catalizador. Los catalizadores adecuados incluyen catalizadores básicos como metóxido de sodio, metóxido de potasio, butóxido de sodio, butóxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y similares, presentes en cantidades de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 por ciento en peso basado en el peso del éster de alquilo.

Para llevar a cabo el curado más efectivo de la composición de revestimiento en polvo, la relación de equivalentes de beta-hidroxi alquilamida (equivalentes de hidroxilo) a poliéster que contiene carboxi (equivalentes de ácido carboxílico) es preferentemente de aproximadamente 0,6 a 1,6:1, más preferentemente de 0,8 a 1,3:1. Las relaciones fuera del intervalo de 0,6 a 1,6:1 son indeseables debido a un mal curado.

Los anhídridos como agentes de curado para materiales que contienen un grupo funcional epoxi son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de estos agentes de curado incluyen anhídrido trimelítico, dianhídrido de benzofenona tetracarboxílico, dianhídrido piromelítico, anhídrido tetrahidroftálico, y similares, como se describe en la Patente de EE.UU. N° 5.472.649 en la col. 4, líneas 49 a 52.

Los aminoplastos como agentes de curado de materiales que contienen grupos funcionales OH, COOH y carbamato son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de estos agentes de curado adecuados para su uso en la presente invención son condensados aldehídos de glicolurilo, que dan productos cristalinos de alta fusión útiles en revestimientos en polvo. Aunque el aldehído utilizado normalmente es formaldehído, pueden utilizarse otros aldehídos como acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído.

En una realización, el agente de curado para el revestimiento de base en polvo comprende hidroxi alquilamidas que se utilizan en combinación con los polímeros funcionales ácidos carboxílicos. Este sistema de aglutinante se describe en la Patente de EE.UU. N° 4801680.

El agente de curado típico para el revestimiento transparente en polvo que comprende un polímero funcional epoxi es un policarboxílico. Este sistema de aglutinante se describe en la patente de EE.UU. Núm. 5.407.707.

Los ejemplos de pigmentos en escamas adecuados incluyen pigmentos en escamas de aluminio como PCA9155 fabricado por Eckart. Pueden utilizarse otras composiciones en escamas de metal como escamas de bronce, escamas de acero inoxidable, y similares; escamas de plata y otras escamas de metales preciosos. Los pigmentos en escamas preferidos abarcan de 1,0 a 50,0 micrones en tamaño. Además de los pigmentos en escamas descritos, pueden utilizarse otras partículas poliméricas metalizadas. Los ejemplos incluyen Mylar aluminizado y fibras de poliéster aluminizado.

En una realización de la presente invención, los pigmentos en escamas comprenden partículas de mica recubiertas con óxido metálico. Los óxidos metálicos utilizados como revestimientos en las partículas de mica pueden comprender dióxido de titanio, óxido férrico, hidróxido de cromo, y similares, y combinaciones de los mismos. Los pigmentos en escamas de mica adecuados están disponibles comercialmente como pigmentos Afflair de EM Chemicals y pigmentos perlados de Mearl Corporation's.

El pigmento en escamas puede incorporarse en el revestimiento en polvo a un nivel de 0,1% a 20,0% basado en el peso total del revestimiento en polvo. Las cantidades más preferidas del pigmento en escamas están entre 1,0% y 10,0% en base al peso total de la composición de revestimiento.

Con el fin de obtener efectos visuales atractivos causados por la orientación de las escamas de pigmento en el revestimiento resultante, las partículas de pigmento en escamas son incorporadas al revestimiento en polvo mediante mezclado en seco en lugar de por extrusión. La operación de mezclado en seco puede realizarse con enfriamiento o con calentamiento. El mezclado en seco con calentamiento se denomina "unión". Se cree que el procedimiento de unión une el pigmento en escamas a las partículas de aglutinante, pero no dispersa en realidad el pigmento en escamas en las partículas de aglutinante en polvo. El procedimiento de dispersión por "unión" es particularmente útil en la dispersión de partículas de escamas de metal ya que elimina los efectos electrostáticos indeseables que se producen en la pulverización electrostática de partículas metálicas.

Además de los pigmentos en escamas coloreados, pueden incluirse uno o más pigmentos no en escamas adicionales en la composición de revestimiento normalmente en cantidades de 1 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento en polvo. Los pigmentos que son adecuados para las composiciones de revestimiento en polvo pueden ser orgánicos o inorgánicos e incluyen, por ejemplo, cromato básico de plomo y sílice, dióxido de titanio, azul de ultramar, azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, negro de carbón, óxido de hierro negro, óxido de cromo verde, amarillo ferrita y rojo quinto.

Otros aditivos, como agentes de control de flujo, agentes anti-estallido, y antiaglomerantes, pueden agregarse al revestimiento en polvo. Son adecuados como agentes de control de flujo los polímeros acrílicos, como acrilato de polilaurilo, acrilato de polibutilo, acrilato de poli (2-etilhexilo), acrilato de poli(etil-2-etilhexilo), metacrilato de polilaurilo, metacrilato de poliisodecilo y similares, y polímeros fluorados como ésteres de polietilenglicol o polipropilenglicol con ácidos grasos fluorados, por ejemplo, un éster de polietilenglicol que tiene un peso molecular de más de aproximadamente 2.500 y ácido perfluorooctanoico. Los siloxanos polímeros con pesos moleculares de más de 1.000 también pueden utilizarse como agente de control de flujo, por ejemplo, polidimetilsiloxano, o poli(metilfenil)siloxano. Los agentes de control de flujo pueden ayudar además en la reducción de la tensión superficial durante el calentamiento del polvo y en la eliminación de la formación de cráteres. Generalmente, el agente de control de flujo, cuando se usa, está presente en cantidades de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5 por ciento en peso basado en el peso total de la composición de revestimiento en polvo.

Además, cuando se desee, pueden añadirse agentes anti-estallido a las composiciones para permitir que cualquier material volátil presente escape de la película durante la cocción. La benzoína es un agente de desgasificación de gran preferencia y cuando se utiliza está presente en cantidades que abarcan de 0,5 a 3 por ciento en peso basado en el peso total de la composición de revestimiento en polvo. Las composiciones de revestimiento en polvo puede contener también agentes de absorción de UV, como los que están disponibles bajo la marca registrada TINUVIN® de Ciba Specialty Chemicals, que cuando se usan típicamente están presentes en las composiciones en cantidades de 0,5 a 6 por ciento en peso basado en el peso total de la composición de revestimiento en polvo.

Además, la composición de revestimiento en polvo puede contener sílice fumante o similar como un aditivo de flujo de polvo para reducir el apelmazamiento del polvo durante el almacenamiento. Un ejemplo de sílice fumante adecuado está disponible de Cabot Corporation bajo la marca CAB-O-SIL RTM. El aditivo de flujo de polvo, cuando se usa, generalmente está presente en cantidades que abarcan de 0,1 a 0,5 por ciento en peso basado en el peso total de la composición de revestimiento en polvo. El aditivo de flujo de polvo se añade generalmente a la composición de revestimiento en polvo después de la preparación de la mezcla de partículas.

El revestimiento en polvo (ya sea el revestimiento de base en polvo o el revestimiento en polvo transparente) puede aplicarse por pulverización electrostática o por el uso de un lecho fluidizado. Se prefiere la pulverización electrostática. La composición de revestimiento en polvo puede aplicarse en una sola etapa o en varias etapas para proporcionar un espesor de la película después del curado de aproximadamente 12,7 a aproximadamente 102 micrómetros (0,5 a aproximadamente 4 milésimas de pulgada). El espesor de revestimiento preferido es tal que se obtienen buena resistencia al impacto, opacidad al UV y ocultamiento visual. El espesor de película preferido es de

51 a 102 micrómetros (2-4 milésimas de pulgada). El sustrato a revestir opcionalmente puede ser precalentado antes de la aplicación del polvo para promover una deposición del polvo más uniforme.

Después de la aplicación del revestimiento de base en polvo al sustrato, el sustrato se calienta a una temperatura suficiente para fundir y fusionar el revestimiento. La etapa de calentamiento debe realizarse de tal manera que el revestimiento en polvo se fusiona a una capa fluida sustancialmente continua, pero no tan elevada como para causar aumento de la viscosidad y, si corresponde, reticulación del revestimiento. La capa se mantiene en estado fluido durante un período de tiempo suficiente para que cualquier pigmento en escamas se eleve a la interfaz revestimiento-aire y se alinee de manera que las dos dimensiones mayores de la escama de pigmento sean casi paralelas a la superficie del revestimiento. Después de que el pigmento se ha alineado con la superficie del revestimiento, el revestimiento puede seguir siendo calentado hasta que, en el caso de las capas de base en polvo termoendurecibles, se realice el curado parcial o completo. Alternativamente, el revestimiento puede ser enfriado antes del curado. En el caso en que se aplique un revestimiento de acabado transparente termoplástico o curado por radiación a un revestimiento en polvo coloreado termoendurecible, el sustrato recubierto debe calentarse durante un período suficiente para curar el revestimiento coloreado. Normalmente, el revestimiento de base en polvo es calentado a una temperatura en el intervalo de 120°C y 185°C por un período de 4 minutos a 40 minutos. Alternativamente, cuando se utiliza un revestimiento transparente termoendurecible curable por calor, el revestimiento coloreado no tiene que ser curado por completo y el curado completa puede ocurrir durante el ciclo de curado del revestimiento transparente termoendurecible (es decir, en el que el revestimiento de base en polvo y el revestimiento transparente en polvo son curados).

En una realización particular de la presente invención, el revestimiento de base en polvo se reviste en su superficie con un revestimiento transparente para mejorar la apariencia del revestimiento coloreado y/o para mejorar las propiedades físicas de los revestimientos coloreados. El revestimiento de acabado transparente puede ser cualquiera conocido en la técnica, pero se prefieren revestimientos de acabado de tipo termoendurecible. Los revestimientos de acabado particularmente preferidos son revestimientos de acabado transparentes en polvo termoendurecibles.

El revestimiento de acabado en polvo transparente puede contener opcionalmente aditivos para flujo y humectación como ceras, aditivos de desgasificación como benzoína, resina adyuvante para modificar y optimizar las propiedades de revestimiento, absorbentes de luz ultravioleta (UV) y un catalizador de curado. Estos aditivos opcionales, cuando están presentes, se utilizan en cantidades de hasta 11,0% en peso basado en el peso de sólidos de resina de la composición de revestimiento.

El revestimiento de acabado en polvo transparente puede ser aplicado por pulverización electrostática o lecho fluidizado, pero se prefiere la pulverización electrostática. El espesor de película preferido es de entre 38 y 90 micrómetros (1,5 y 3,5 milésimas de pulgada). El revestimiento de acabado en polvo transparente se calienta a una temperatura y durante un período de tiempo suficiente para fundir y fusionar las partículas de polvo, y en el caso de un revestimiento de acabado transparente termoendurecible curado con calor, para curar el revestimiento de acabado y cualquier parte sin curar del revestimiento de base y del imprimador soldable. También pueden utilizarse revestimientos transparentes líquidos. El mecanismo de reticulación de los revestimientos termoendurecibles puede ser por curado térmico o curado por radiación ultravioleta o radiación ionizante, aunque es típico el curado térmico. También pueden utilizarse revestimientos transparentes termoplásticos.

Las composiciones de revestimientos en polvo por lo general se preparan mediante la mezcla de los polímeros que contienen los grupos funcionales, agentes de reticulación (para composiciones termoendurecibles) y componentes opcionales durante 15 minutos en un mezclador de cuchilla Henschel. El polvo suele ser extruido a continuación como a través de una extrusora de doble tornillo Baker-Perkins. El extrudado es reducido a partículas comúnmente mediante un primer desmenuzado en escamas y a continuación por molienda en un molino de martillos. El polvo terminado puede ser entonces clasificado a un tamaño de partícula de usualmente entre 20 y 30 micrómetros en un molino/tamiz ciclónico.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de revestimiento de un sustrato metálico que comprende
  - (a) opcionalmente, aplicar una composición de pre-tratamiento al sustrato;
  - 5 (b) aplicar una composición de revestimiento conductora, soldable al sustrato;
  - (c) opcionalmente, fusionar la composición de revestimiento conductora, soldable para formar un revestimiento conductor sustancialmente continuo;
  - (d) aplicar una composición de enjuague al sustrato, dicha composición de enjuague que comprende uno o más compuestos modificadores de energía de superficie;
  - 10 (e) aplicar una composición de revestimiento en polvo al sustrato de la etapa (d);
  - (f) calentar la composición de revestimiento en polvo a una temperatura y durante un período de tiempo suficiente para fundir la composición de revestimiento en polvo para formar un revestimiento en polvo sustancialmente continuo sobre el sustrato;
  - 15 (g) opcionalmente, aplicar una composición de revestimiento transparente sobre al menos una parte del revestimiento en polvo; y
  - (h) calentar el sustrato a una temperatura y durante un período de tiempo suficiente para fusionar y, opcionalmente, reticular la composición de revestimiento aplicada en la etapa (e) y, opcionalmente, en la etapa (g).
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la concentración del uno o más compuestos modificadores de energía de superficie presentes en la composición de enjuague abarca de 150 a 50.000 partes por millón.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sustrato comprende un sustrato ferroso.
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el sustrato comprende un sustrato ferroso seleccionado de al menos uno de acero electrogalvanizado, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero inoxidable, aleaciones de zinc-hierro, aleaciones de zinc aluminio, acero laminado en frío, combinaciones y mezclas de los mismos.
- 25 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición de revestimiento transparente de la etapa (g) es una composición de revestimiento en polvo.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición de enjuague comprende un compuesto modificador de superficie seleccionado de tensioactivos no iónicos, tensioactivos anfóteros y mezclas de los mismos.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición de revestimiento en polvo de la etapa (e) y la composición de revestimiento transparente de la etapa (g) son composiciones termoendurecibles.
- 30 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la composición de revestimiento en polvo de la etapa (e) comprende como un aglutinante un polímero que comprende grupos funcionales ácido carboxílico, y un agente de curado hidroxialquilamida.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el polímero que comprende grupos funcionales ácido carboxílico es un polímero de poliéster.
- 35 10. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que la composición de revestimiento en polvo de la etapa (e) comprende como aglutinante un polímero que comprende grupos funcionales epoxi y un agente de curado poliácido.
11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el polímero que comprende grupos funcionales epoxi es un polímero acrílico.

40