

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 576**

51 Int. Cl.:
C09D 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09751368 .3**
96 Fecha de presentación: **19.05.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2294146**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2011**

54 Título: **RETICULACIÓN DE RESINAS DE RECUBRIMIENTO ORGÁNICO FINO SOBRE SUSTRATOS MEDIANTE MOLÉCULAS PUENTE POLIFUNCIONALES.**

30 Prioridad:
19.05.2008 US 54366 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.01.2012

73 Titular/es:
**Henkel AG & Co. KGaA
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:
**BAMMEL, Brian, D. y
SMITH, Thomas, S. II**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 372 576 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

Reticulación de resinas de recubrimiento orgánico fino sobre sustratos mediante moléculas puente polifuncionales

5 Antecedentes de la invención

Las resinas de recubrimiento se han utilizado durante muchos años para revestir sustratos metálicos. Se diseñan las resinas de recubrimiento para proporcionar resistencia a la corrosión, proporcionar propiedades mecánicas al sustrato, llevar a cabo las características físicas del sustrato o cambiar la apariencia del sustrato. Las resinas de recubrimiento normalmente son polímeros orgánicos y los sustratos son metálicos. A menudo se emplean las moléculas reticulantes para reticular las cadenas de polímeros dentro de la resina, de este modo se lleva a cabo su interacción con el sustrato. Algunas veces se emplean compuestos inorgánicos en el proceso de recubrimiento para mejorar las interacciones entre la resina de recubrimiento y el sustrato. Los tratamientos consisten normalmente en un tratamiento previo con una solución fosfato y después un revestimiento de transformación basado en cromatos. Además, estos tratamientos típicos requieren también condiciones muy ácidas. Existe actualmente el deseo de sustituir los compuestos inorgánicos fosfato y los cromatos debido a objeciones relativas a su impacto ambiental. Además es deseable intensificar la unión de las resinas de recubrimiento a los sustratos en especial empleando compuestos orgánicos. Finalmente es deseable desarrollar moléculas puente polifuncionales que sean capaces de unirse a la resina y al sustrato a pH neutro o alcalino.

20 Resumen de la invención

En términos generales, esta invención proporciona procesos de reacción y moléculas puente polifuncionales que permiten a las moléculas puente polifuncionales unirse a la resina y quelar directamente a los sustratos metálicos. La presente invención consiste en una composición de un recubrimiento para sustratos metálicos que comprende: productos de reacción de una resina polimérica que tiene una pluralidad de primeros grupos funcionales con una pluralidad de moléculas puente polifuncionales, cada una de las cuales tiene por lo menos un segundo grupo funcional y un tercer grupo funcional; en ellos por lo menos una porción de dichos segundos grupos funcionales ha reaccionado por lo menos con una porción de dichos primeros grupos funcionales para formar uno de los siguientes: un producto de adición de Michael, una enamina, una hidrazona, un producto de aminación reductora, o una amida, uniéndose de este modo por lo menos una porción de dichas moléculas puente polifuncionales a dicha resina; se selecciona el dicho tercer grupo funcional entre el grupo formado por un grupo funcional carboxilato, un grupo funcional tiol, un grupo funcional silano, un grupo funcional fenolato, un grupo funcional acetoacetato, un grupo funcional imina, un grupo funcional fosfato, un grupo funcional fosfonato y mezclas de los mismos, dicho tercer grupo funcional se puede quelar a un sustrato metálico; y por lo menos un elemento del grupo IVB de la Tabla Periódica y un elemento del grupo VB de la Tabla Periódica. La presente invención elimina la necesidad de tratar previamente el sustrato metálico con fosfatos u otros tratamientos previos. En una forma de ejecución, el proceso de unir la resina a las moléculas puente se cree que se produce a través de un proceso de conjugación de Michael para formar un producto de adición de Michael. Las moléculas puente también incluyen por lo menos un grupo quelante para quelar este al sustrato metálico. Los grupos quelantes típicos útiles para todas las formas de ejecución de la presente invención incluyen a los carboxilatos, tioles, silanos, fenolatos, acetoacetatos, iminas, fosfatos y fosfonatos. Los grupos funcionales que pueden participar en la conjugación de Michael incluyen en la resina β -dicetonas, tales como las encontradas en el metacrilato de acetoacetoxietilo; los grupos funcionales de las moléculas puente incluyen a las aminas primarias, aldehídos, tioles, isocianatos, melamina y alquenos de poca densidad electrónica. En otra forma de ejecución, se forma una enamina cuando el grupo β -dicetona de la resina reacciona con una amina secundaria de la molécula puente para formar la enamina, con preferencia sobre la conjugación de Michael. En otra forma de ejecución, la reacción entre la resina y las moléculas puente implica la formación de hidrazona empleando grupos funcionales de la resina que son acrilamidas, por ejemplo la diacetona-acrilamida y un grupo funcional de molécula puente, que es una hidrazida. En otra forma de ejecución, la reacción entre las moléculas puente y la resina implica una aminación reductora. En esta reacción, la resina tiene un grupo amina primaria o secundaria y la molécula puente tiene un grupo funcional aldehído. Esta reacción puede requerir el uso de un agente reductor para hacer que la reacción sea irreversible. En la forma de ejecución final, la reacción entre la resina y moléculas puente se produce a través de la formación de una amida. En esta forma de ejecución, la resina tiene un grupo funcional amina o carboxilato y la molécula puente tiene uno de los siguientes grupos funcionales: o carboxilato o amina.

Estas y otras características y ventajas de esta invención se harán más evidentes para los expertos en la materia a partir de la descripción detallada de la forma de ejecución preferida. Se describen a continuación las figuras que acompañan la descripción detallada.

60 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una representación esquemática de la reacción de adición de Michael que puede ocurrir en una forma de ejecución entre una cadena lateral de un metacrilato de acetoacetoxietilo de un polímero de resina (P) y una molécula puente diseñada con arreglo a la presente invención.

Descripción detallada

La presente invención se refiere al uso de moléculas puente polifuncionales orgánicas para ayudar en la unión de las resinas de recubrimiento con los sustratos metálicos. En el pasado se han empleado los compuestos reticulantes para unir entre sí las cadenas de los polímeros de las resinas de recubrimiento. Un ejemplo típico de un reticulante que une entre sí las cadenas de los polímeros es el compuesto hexametilendiamina. Los grupos funcionales amina de cada extremo de la hexametilendiamina pueden reaccionar con grupos funcionales de las cadenas laterales, por ejemplo los resultantes de la incorporación de metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) al polímero, existentes en el polímero de la resina. Normalmente se emplea un compuesto inorgánico para ayudar a unir o quelar la resina de recubrimiento reticulante con el sustrato metálico. Sería ventajoso reemplazar estos compuestos inorgánicos, dadas las objeciones ambientales que ha generado su utilización. Además, sería ventajoso crear de un método para generar enlaces entre la resina de recubrimiento y los sustratos metálicos, que se basara en compuestos orgánicos.

Tal como se ha descrito anteriormente, hay una serie de posibles reacciones que pueden utilizarse para unir una molécula puente polifuncional a los grupos funcionales de la resina. Las posibles reacciones incluyen la conjugación de Michael, la formación de enamina, la formación de hidrazona, la aminación reductora y la formación de amida. A continuación se indican ejemplos específicos de uso de moléculas puente polifuncionales en una conjugación de Michael en combinación con quelantes grupos carboxilato y tiol de las moléculas puente para quelar al sustrato metálico. La presente invención se refiere al tratamiento de los sustratos metálicos desnudos, lo que significa que el sustrato metálico no se ha tratado previamente con ninguna solución de fosfatos metálicos, ni con enjuagues que contienen cromo ni con otros tratamientos pasivantes. Los sustratos metálicos que se benefician del proceso de la presente invención incluyen el acero, acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero inoxidable, aluminio, acero recubierto con cinc metálico, acero recubierto con aleaciones de cinc y mezclas de estos sustratos. Es preferible que la superficie metálica se haya limpiado y desengrasado antes de tratarla con arreglo a la presente invención. El lavado de superficies metálicas es bien conocido por los expertos y puede incluir productos de limpieza moderada o fuertemente alcalinos. Los ejemplos de dos productos de limpieza alcalinos incluyen al Parco[®] Cleaner ZX-1 y al Parco[®] Cleaner 315, ambos suministrados por la empresa Henkel Surface Technologies. Después de lavar la superficie es preferible enjuagar con agua antes del tratamiento con arreglo a la presente invención.

Se postula que la mayor funcionalidad proporcionada por las moléculas puente polifuncionales descritas anteriormente puede producirse en parte por la adición de Michael, en la que el grupo funcional amina de la molécula puente polifuncional se une a una cadena lateral AAEM, tal como se muestra esquemáticamente en la figura 1. Como se muestra en la figura, la cadena AAEM, que es lateral respecto a la columna vertebral del polímero representado por (P) en la figura, se encuentra en las formas ceto y enol. La forma enol puede reaccionar con la amina primaria mediante la pérdida de agua, para unir la molécula puente polifuncional a la cadena AAEM de la resina. Además se postula que el grupo funcional carboxilato de las moléculas puente polifuncionales de los ejemplos 5-8 puede proporcionar quelación sobre los sustratos metálicos. En el caso de las moléculas puente polifuncionales cistina y cisteína, los grupos funcionales tiol proporcionan más sitios quelantes para quelar el sustrato metálico. Otros grupos quelantes útiles que se pueden incluir en moléculas puentes útiles en la presente invención incluyen los silanos, el fenolato, el acetoacetato, la imina, el fosfato y los fosfonatos, que se pueden incluir en una molécula puente polifuncional diseñada con arreglo a la presente invención.

Se cree que una forma de ejecución de las moléculas puente polifuncionales de éxito incluye a las que tiene un grupo funcional amina para unirse con la cadena lateral de resinas que incorporan cadenas AAEM u otros monómeros, que tienen grupos funcionales similares en las cadenas laterales, y un grupo quelante como el descrito anteriormente para quelar a los sustratos metálicos. Los ejemplos incluyen a los aminoácidos, cistina y otras moléculas puente polifuncionales con por lo menos un grupo funcional amina y por lo menos un grupo funcional carboxilato o un grupo funcional tiol. Los ejemplos de este último grupo incluyen el ácido 11-aminoundecanoico y puede incluir moléculas puente polifuncionales como esta de cadenas carbonadas más largas o más cortas entre el grupo funcional amina y el grupo funcional carboxilato. El engarce entre el grupo de unión de la resina y el grupo quelante al metal de la molécula puente polifuncional podría contener también cadenas ramificadas, estructuras cíclicas, estructuras aromáticas y otros engarces.

Más ejemplos de moléculas puente polifuncionales y procesos de reacción para unir las a la resina con arreglo a la presente invención incluyen la formación de hidrazona entre grupos acrilamida de la resina, por ejemplo, los proporcionados por grupos diacetona-acrilamida e hidrazida de la molécula puente polifuncional. En otra forma de ejecución, la reacción es una aminación reductora empleando aminas primarias o secundarias de la resina y grupos aldehído de la molécula puente polifuncional en presencia de un agente reductor. En otra forma de ejecución, la reacción produce la formación de amida empleando grupos amina o ácido carboxílico de la resina para que se unan con los otros grupos ácido carboxílico o amina de la molécula puente polifuncional. En otra forma de ejecución, la reacción consiste en la formación de enamina empleando grupos β -dicetona de la resina y aminas secundarias de las moléculas puente. En todas estas formas de ejecución, el grupo puente polifuncional incluiría también por lo menos un grupo quelante sobre metales, tal como un carboxilato, un tiol, un silano, un fenolato, un acetoacetato, una imina, un fosfato o un fosfonato. La molécula puente polifuncional puede incluir también múltiples grupos capa-

ces de participar en la unión a la resina, en la quelación sobre el metal o en ambas. Se cree que los mejores resultados de la protección contra la corrosión se obtienen cuando la proporción molar de moléculas puente polifuncionales y los grupos reactivos de la resina se sitúa entre 0,5:1 y 1,5:1, con mayor preferencia entre 0,5:1 y 1,25:1 y con preferencia especial entre 0,5:1 y 1:1.

5 La composición del recubrimiento con arreglo a la presente invención tiene con preferencia un pH de 6 a 11 y con mayor preferencia de 8 a 10. Las composiciones de recubrimiento descritas anteriormente contienen el circonil-carbonato amónico como fuente de ZrO_2 y también incluyen el V_2O_5 además de la molécula puente polifuncional y la resina. La composición del recubrimiento con arreglo a la presente invención incluye con preferencia del 1 al 7% en peso de por lo menos un elemento del grupo IVB de la Tabla Periódica, con mayor preferencia del 2 al 5% en peso y con preferencia especial del 3 al 5% en peso, porcentajes referidos al peso total. Estos elementos metálicos de transición del grupo IVB son el circonio, el titanio y el hafnio. La composición del recubrimiento también incluye con preferencia por lo menos un metal de transición del grupo VB de la Tabla Periódica, que estará presente en una cantidad del 0,20 al 2,00% en peso y con preferencia del 0,40% al 1,00% en peso, porcentajes referidos al peso total. Dichos elementos del grupo VB incluyen el vanadio, el niobio y el tántalo. La composición de recubrimiento es un recubrimiento de transformación de secado "in situ" (en la obra) y además está libre de cromo, por lo tanto no tiene los problemas ambientales asociados con los recubrimientos basados en cromo. El recubrimiento es muy versátil porque permite la incorporación de una gran variedad de resinas de recubrimiento orgánicas, que se pueden añadir directamente a la composición del recubrimiento, por lo tanto se eliminan los procesos de recubrimiento que constan de múltiples pasos. El recubrimiento también incluye con preferencia por lo menos un agente reductor del V_2O_5 , por ejemplo la cisteína, el Sn^{2+} , el ácido ascórbico o el ácido tiosuccínico, cuando se emplea V_2O_5 . Opcionalmente, se puede empezar inicialmente con el V^{+4} del sulfato de vanadilo o acetilacetato de vanadilo. Opcionalmente, el recubrimiento también puede incluir auxiliares de proceso, tales como ceras, que facilitan la conformabilidad de los sustratos recubiertos.

25 Los recubrimientos preparados con arreglo a la presente invención están diseñados para ser aplicados directamente sobre los sustratos metálicos desnudos, sin necesidad de ningún tratamiento previo con fosfato ni otros tratamientos previos, excepto la limpieza. Pueden aplicarse a cualquier recubrimiento deseado en el peso requerido por la situación, se aplican con preferencia a razón de un peso de recubrimiento de 150 a 400 miligramos por pie cuadrado (de 150 a 400 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados), con mayor preferencia de 175 a 300 miligramos por pie cuadrado (de 175 a 300 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados) y con preferencia especial de 175 a 250 miligramos por pie cuadrado (de 175 a 250 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados). Los recubrimientos se pueden aplicar por cualquier método conocido de la técnica, incluidos la inmersión en un baño, la pulverización, la laminación, la aplicación con rasqueta o cualquier otro método. Los recubrimientos de la presente invención se secan "in situ" del modo conocido en la técnica y se secan con picos de temperatura del metal entre 110 y 350°F (entre 43 y 177°C), con mayor preferencia entre 180 y 350°F (entre 82 y 177°C), con preferencia especial en un PMT entre 200 y 325°F (entre 93 y 163°C).

40 Un sustrato metálico recubierto comprende un sustrato metálico recubierto con una composición del recubrimiento que comprende: productos de reacción de una resina polimérica, que tiene una pluralidad de primeros grupos funcionales, con una pluralidad de moléculas puente polifuncionales, cada una de las cuales contiene por lo menos un segundo grupo funcional y un tercer grupo funcional; en el que por lo menos una porción de dichos segundos grupos funcionales ha reaccionado con por lo menos una porción de dichos primeros grupos funcionales para formar un producto de adición de Michael, una enamina, una hidrazona, un producto de aminación reductora o una amida, con 45 lo cual por lo menos una porción de dichas moléculas puente polifuncionales se une a dicha resina; y en el que dicho tercer grupo funcional se elige entre grupo formado por un grupo funcional carboxilato, un grupo funcional tiol, un grupo funcional silano, un grupo funcional fenolato, un grupo funcional acetoacetato, un grupo funcional imina, un grupo funcional fosfato, un grupo funcional fosfonato y mezclas de los mismos y que pueden quelar dicho sustrato metálico; y por lo menos un elemento del grupo IVB de la Tabla Periódica y un elemento del grupo VB de la Tabla Periódica.

Ejemplos

55 Se prepara una resina de recubrimiento orgánico delgado del modo descrito anteriormente. La resina incluye como monómeros: el metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM), el metacrilato de n-butilo, el estireno, el metacrilato de metilo, el acrilato de 2-etilhexilo y el ADD APT PolySurf HP, que es una mezcla de ésteres mono- y difosfato metacrilados. Otras fuentes de monómeros que contienen fosfato y que podrían utilizarse incluyen el Ebacryl 168 de la empresa Corporation Radcure. La distribución total de monómeros en la resina es la siguiente: 20,00% de AAEM, 12,50% de metacrilato de n-butilo, 15,00% de estireno, 27,50% de metacrilato de metilo, 20,00% de acrilato de 2-etilhexilo y 5,00% de ADD APT PolySurf HP. Se efectúa la reacción de polimerización de la resina en atmósfera de N_2 con agitación y la consigna de temperatura en 70°C. La carga inicial del reactor es de 241,01 gramos de agua desionizada (DI) y 2,62 gramos de laurilsulfato amónico (Rhodapon L-22 EP). La segunda carga del reactor es de 2,39 gramos de sulfato ferroso con un 0,5% de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (3 ppm). Los dos iniciadores alimentados simultáneamente son 1,62 gramos de $HOCH_2SO_2Na$ en 23,38 gramos de agua DI y 2,31 gramos de hidróperóxido de tert-butilo en 22,69 gramos de agua DI. El monómero de co-alimentación son 114,41 gramos de agua DI, 18,00 gramos de

tensioactivo (Tergitol 15-S-20 un alcohol etoxilato secundario), 2,62 gramos de laurilsulfato amónico (Rhodapon L-22 EP), 68,18 gramos de AAEM, 43,05 gramos de metacrilato de n-butilo, 51,39 gramos de estireno, 94,70 gramos de metacrilato de metilo, 69,58 gramos de acrilato de 2-etilhexilo y 17,05 gramos de ADD APT PolySurf HP. La carga de neutralizador es de 6,52 gramos de hidróxido amónico al 28% en 18-48 gramos de agua DI. Se inicia el proceso introduciendo en el matraz de la carga inicial y agitando durante 30 minutos. Se introducen simultáneamente 25 gramos del monómero al matraz de la reacción en forma de semilla junto con 4 mililitros de cada iniciador co-alimentado y la segunda carga del reactor. A continuación, se alimenta simultáneamente el monómero al matraz de reacción durante un periodo de 3 horas y las cantidades de iniciadores simultáneas se alimentan al matraz de reacción durante un periodo de 4 horas. Una vez finalizada la adición de los iniciadores co-alimentados se efectúa la reacción durante 40 minutos más y se empieza a enfriar hasta 38°C. Pasada 1 hora y 45 minutos de enfriamiento se introducen en el matraz de reacción la carga de neutralizador. Los estabilizadores tensioactivos adicionales, que se podrían emplear en lugar del Tergitol 15-S-20, que es un etoxilato de alcohol secundario, son otros estabilizadores no-iónicos que tienen un equilibrio hidrófilo-lipófilo de 15 a 18. Los ejemplos de estos estabilizadores incluyen: otros etoxilatos de alcoholes secundarios, tales como el Tergitol 15-S-15, mezclas de etoxilatos, tales como el Abex 2515; éter de alquilpoliglicol, tales como el Emulsogen LCN 118 ó 258; etoxilato de alcoholes grasos de sebo, tales como el Genapol T 200 y el T 250; etoxilato de alcohol isotridecílico, tales como el Genapol X 158 y el X 250; etoxilato de alcohol tridecílico, por ejemplo el Rhodasurf BC-840; y etoxilato de alcohol oleíico, por ejemplo el Rhodasurf ON-877.

Empleando la resina obtenida en el ejemplo 1 se prepara una serie de ocho composiciones de recubrimiento recogidas en la siguiente tabla 1, en la que se indica el porcentaje en peso de cada componente de cada una de las ocho fórmulas. Cada composición de recubrimiento lleva añadida una posible molécula de unión diferente. La primera molécula de polímero empleada es la molécula bien conocida para reticular polímeros con polímeros, la hexametilendiamina, que tiene dos grupos funcionales amino primario reactivos en sus extremos. Las tres siguientes moléculas también son moléculas para reticular polímeros con polímeros y contienen solamente grupos funcionales amina en sus extremos. Las cuatro moléculas finales incluyen por lo menos un grupo funcional amina primaria y un grupo funcional carboxilato o bien un grupo funcional carboxilato y un grupo funcional tiol. Estas cuatro se denominan moléculas puente polifuncionales en la presente invención porque se cree que son capaces no solo de unir los grupos funcionales de las cadenas de los polímeros de la resina, sino también de quelar con los sustratos metálicos, con lo cual proporcionan un puente (un engarce) entre la composición del recubrimiento y el sustrato metálico. El ácido 11-aminoundecanoico tiene un grupo funcional amina primaria en un extremo y un carboxilato en el otro. La lisina contiene dos grupos funcionales amina primaria y un grupo funcional carboxilato. La cisteína tiene un grupo funcional amina primaria, un grupo funcional tiol y un grupo funcional carboxilato. La cistina incluye en cada extremo un grupo funcional amina primaria y un grupo funcional carboxilato con un engarce disulfuro en el centro. Las dos composiciones de recubrimiento de control utilizadas son productos comerciales y contienen el Passerite 3000 (P3000B) o el Granocoat 342 (G342). Las composiciones de recubrimiento de control se aplican según las instrucciones del fabricante. Las composiciones de recubrimiento preparadas 1 - 8 se aplican sobre una serie de sustratos metálicos para comprobar la resistencia a la corrosión en el ensayo de la niebla de sal neutra (NSS) con arreglo a la norma ASTM B117.

40 Tabla 1

componente	1	2	3	4	5	6	7	8
agua DI	65,17	65,27	65,24	65,37	64,69	65,13	65,00	65,02
circonil-carbonato amónico (Bacote® 20)	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00
V ₂ O ₅	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
resina ejemplo 1	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
hexametilendiamina	0,33							
1,5-diamino-2-metilpentano		0,23						
aminoetilpiperazina			0,26					
dietilenotriamina				0,13				
ácido 11-aminoundecanoico					0,81			
lisina-HCl						0,37		
cisteína							0,50	
cistina								0,48

El componente Bacote® 20 es una fuente preferida de circonil-carbonato amónico y es un producto suministrado por la empresa MEI de Flemington, Nueva Jersey. Con arreglo a la bibliografía técnica de MEI, el Bacote® 20 es una solución alcalina acuosa transparente de carbonato de amonio y circonio estabilizado, que contiene polímeros aniónicos de circonio hidroxilado. Proporciona aproximadamente el 20% en p/p de ZrO₂. Todas las composiciones de recubrimiento tienen un pH de 6 a 11. Se recubren los paneles de prueba con las composiciones de las fórmulas de la tabla 1 en un proceso de secado "in situ", que los expertos ya conocen. Se aplican los recubrimientos con un peso

ES 2 372 576 T3

de recubrimiento de aproximadamente 200 miligramos por pie cuadrado (200 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados) sobre cada panel y se secan con un pico de temperatura del metal de 210°F (99°C).

Se comprueba la resistencia a la corrosión de los paneles recubiertos empleando NSS con arreglo a la norma ASTM B117. Se examinan en diversos momentos del ensayo múltiples muestras de cada condición y se determina y promedia el porcentaje de la superficie total corroída. Además de los paneles de prueba se emplean también paneles de control de cada sustrato, sobre los que se aplican las composiciones de recubrimiento de control, ya sea de Passerite 3000B (P3000B), que es una composición acrílica de recubrimiento con cromo, ya sea de Granocoat 342 (G342), que es una composición de recubrimiento libre de cromo. Los resultados de los paneles de prueba se recogen en la siguiente tabla 5. Los resultados obtenidos en los paneles de Galvalume® de la empresa U.S. Steel Corporation (USS) recubiertos con composiciones de las fórmulas 1-8 se recogen en la tabla 2. Los paneles Galvalume® son chapas de acero recubiertas una aleación de aluminio-cinc del 55 % del modo ya conocida en la técnica. Los resultados demuestran que, entre los polímeros reticulantes de las fórmulas 1-4, la hexametilendiamina y el 1,5-diamino-2-metilpentano funcionan mejor en la prueba de corrosión que la aminoetilpiperazina y la dietilenoetriamina. Después de 816 horas, las fórmulas 1 y 2 son más de dos veces mejores que las fórmulas 3 ó 4. Todas las moléculas puente polifuncionales de las fórmulas 5-8 actúan por lo menos tan bien como la hexametilendiamina al cabo de 456 horas y más allá. De hecho, las moléculas puente polifuncionales aminoácido se comportan mejor que la hexametilendiamina después de las 816 horas del ensayo. Los aminoácidos polifuncionales parecen que también se comportan mejor que el ácido 11-aminoundecanoico hasta las 456 horas y más allá. Si se comparan con los resultados del control empleando el P3000B o el G342, las moléculas puente polifuncionales de las fórmulas 5-8 se comportan en todos los casos mucho mejor que el G342, que presenta una corrosión del 36,7% al cabo de 336 horas y del 100% al cabo de 504 horas. Los resultados de las moléculas puente polifuncionales de la presente invención son casi tan buenos como los de la composición acrílica con cromo P3000B al cabo de 456 horas para el caso de las moléculas puente polifuncionales aminoácidos y cistina. Los mejores resultados del conjunto parece que se logran cuando se emplea la cisteína como molécula puente polifuncional. El resultado demuestra la utilidad de las moléculas puente polifuncionales de la presente invención al servicio de la mejora de la protección anticorrosiva aportada por la resina a los sustratos USS Galvalume®. Las composiciones de recubrimientos con arreglo a la presente invención están libres de cromo y no requieren la fosfatación de la superficie del metal antes de la aplicación. Se pueden aplicar directamente al metal desnudo y se puede obtener una protección significativa contra la corrosión, que es casi tan buena como la del P3000 acrílico con cromo.

Tabla 2

recubrimiento	24 h	48 h	120 h	168 h	288 h	456 h	624 h	816 h
1	0	0	0	0	1,7	5	7	11
2	0	0	0	0	3	10,7	15,3	11
3	0	0	0,3	1	3	12	30	22
4	0,7	1	3	3	5,7	19	36,7	30
5	0	0	1,3	1,7	1,7	10,3	15,7	10,3
6	0	0	0,7	1	1	1	6,7	8
7	0	0	0	0	0	0	4,3	6
8	0	0	1	1	1	1	5,7	8,3

Los resultados obtenidos en los paneles Steelscape Galvalume® recubiertos con las fórmulas 1 - 8 se recogen en la siguiente tabla 3. Los resultados demuestran que ninguno de los recubrimientos se comporta tan bien en Steelscape Galvalume® como en USS Galvalume®. Las moléculas puente polifuncionales con arreglo a la presente invención de las fórmulas 5-8 obtienen resultados mucho mejores que los reticulantes en las fórmulas 3 ó 4. Las moléculas puente polifuncionales de la presente invención de las fórmulas 5, 6 y 8 se comportan tan bien como las fórmulas de reticulantes 1 ó 2. La molécula puente polifuncional de la presente invención de la fórmula 7, la cisteína, es la que en general se comporta mejor de todas las fórmulas probadas. De hecho, la cisteína es casi tan buena como la P3000B después de 816 horas de ensayo. Todas las fórmulas, excepto la 3 y la 4, son mejores que la G342. Los resultados demuestran la utilidad de las moléculas puente polifuncionales de la presente invención al servicio de la mejora de la protección anticorrosiva aportada por la resina a los sustratos Steelscape Galvalume®.

Tabla 3

recubrimiento	24 h	48 h	120 h	168 h	288 h	456 h	624 h	816 h
1	0	0	0	0	1	11	20,7	33,3
2	0	0	0	0	1	12	20,7	30
3	2,3	4,3	7,3	12	13,3	50	---	---

ES 2 372 576 T3

4	3	5	12	26,7	38,3	86,7	---	---
5	0	0	0	0	1	8	26,7	30
6	0	0	0	0	1,7	14,3	30	36,7
7	0	0	0	0	1	5	7	20
8	0	0	0	0	1,7	16	20	36,7

Los resultados obtenidos con los paneles National Hot Dip Galvanized (HDG) ACT HDG APR 31893 se recogen en la siguiente tabla 4. Los resultados demuestran que ninguno de los reticulantes de las fórmulas 1-4 ni las moléculas puente polifuncionales de las fórmulas 5-8 de la presente invención fueron tan efectivos para prevenir la corrosión en

5 este sustrato como lo fueron en los sustratos Galvalume[®] anteriores. Se puede decir lo mismo de las composiciones de control P3000B y G342, que tampoco se comportaron tan bien. Una vez más el mejor rendimiento lo consiguió la molécula puente polifuncional cisteína de la fórmula 7. La molécula puente polifuncional cistina de la fórmula 8 fue la segunda más efectiva, pero al cabo de 168 horas había una corrosión superior al 40% incluso con esta molécula

10 puente polifuncional. Antes de las 168 horas, las moléculas puente polifuncionales de las fórmulas 5 y 6 fueron mejores que las moléculas reticulantes de las fórmulas 1-4, pero a las 168 horas mostraron un porcentaje similar de corrosión. Los resultados vuelven a demostrar que las moléculas puente polifuncionales de la presente invención se comportan por lo menos tan bien como las moléculas reticulantes ya conocidas. Además, la molécula puente poli-

15 funcional cisteína es superior a las demás moléculas puente polifuncionales probadas y muy superior a las moléculas reticulantes de las fórmulas 1-4.

Tabla 4

recubrimiento	24 h	48 h	120 h	168 h	288 h
1	2,7	3,3	35	50	---
2	1	7	40	60	---
3	3,7	6,3	36,7	50	---
4	1	4,3	46,7	60	---
5	0,3	0,7	28,7	60	---
6	0,7	1	26,7	50	---
7	0	0	10	12	56,7
8	1	1	31,7	43,3	86,7

Los paneles de control preparados con cada sustrato se recubren con Passerite 3000 (P3000B) o Granocoat 342 (G342). Los resultados de los ensayos se recogen en la siguiente tabla 5.

20

Tabla 5

sustrato/recubrimiento	24 h	48 h	72 h	96 h	168 h	336 h	504 h	672 h	840 h
USS Galvalume [®] P3000B	0	0	0	0	0	0	3	3	3
USS Galvalume [®] G342	0	0	0	0	1,7	36,7	100	---	---
Steelscape Galvalume [®] P3000B	0	0	0	0	0,3	2,3	4,3	5	12
Steelscape Galvalume [®] G342	0	0	0	0	2,3	30	60	---	---
National HDG P3000B	0	0	0,3	0,7	56,7	---	---	---	---
National HDG G342	2	2	2,3	3,7	15,3	70	---	---	---

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento de sustratos metálicos que comprende:

5 productos de reacción de una resina polimérica, que tienen una pluralidad de primeros grupos funcionales, con una pluralidad de moléculas puente polifuncionales, cada una de ellas tiene por lo menos un segundo grupo funcional y un tercer grupo funcional; en la que por lo menos una porción de dichos segundos grupos funcionales han reaccionado con por lo menos una porción de dichos primeros grupos funcionales para formar un producto de adición de Michael, una enamina, una hidrazona, un producto de aminación reductora o una amida, con lo cual unen por lo
10 menos una porción de dichas moléculas puente polifuncionales a dicha resina; se selecciona dicho tercer grupo funcional entre el grupo formado por un grupo funcional carboxilato, un grupo funcional tiol, un grupo funcional silano, un grupo funcional fenolato, un grupo funcional acetoacetato, un grupo funcional imina, un grupo funcional fosfato, un grupo funcional fosfonato y mezclas de los mismos; en la que dicho tercer grupo funcional puede quelar a un sustrato metálico; y

15 por lo menos uno de los siguientes: un elemento del grupo IVB de la Tabla Periódica y un elemento del grupo VB de la Tabla Periódica.

20 2. La composición de recubrimiento definida en la reivindicación 1, dicha composición del recubrimiento tiene un pH de 6 a 11.

25 3. La composición del recubrimiento definida en la reivindicación 1, en la que dicho primer grupo funcional es un grupo funcional beta-dicetona y dicho segundo grupo funcional se elige entre el grupo formado por una amina primaria, un aldehído, un tiol, un isocianato y una melamina y en la que por lo menos una porción de dichos segundos grupos funcionales han reaccionado con por lo menos una porción de dichos primeros grupos funcionales para formar un producto de adición de Michael para unir por lo menos una porción de dichas moléculas puente polifuncionales a dicha resina.

30 4. La composición del recubrimiento definida en la reivindicación 1, en la que dicho primer grupo funcional es un grupo funcional beta-dicetona y dicho segundo grupo funcional es una amina secundaria y en la que por lo menos una porción de dichos segundos grupos funcionales han reaccionado con por lo menos una porción de dichos primeros grupos funcionales para formar una enamina para unir por lo menos una porción de dichas moléculas puente polifuncionales a dicha resina.

35 5. La composición del recubrimiento definida en la reivindicación 1, en la que dicho primer grupo funcional es un grupo funcional acrilamida y dicho segundo grupo funcional es un grupo funcional hidrazida y en la que por lo menos una porción de dichos segundos grupos funcionales han reaccionado con por lo menos una porción de dichos primeros grupos funcionales para formar una hidrazona para unir por lo menos una porción de dichas moléculas puente polifuncionales a dicha resina.

40 6. La composición del recubrimiento definida en la reivindicación 1, en la que dicho primer grupo funcional es uno en un grupo funcional amina primaria o amina secundaria y dicho segundo grupo funcional es un grupo funcional aldehído y en la que por lo menos una porción de dichos segundos grupos funcionales han reaccionado con por lo menos una porción de dichos primeros grupos funcionales mediante una aminación reductora para unir por lo menos
45 una porción de dichas moléculas puente polifuncionales a dicha resina.

50 7. La composición del recubrimiento definida en la reivindicación 1, en la que dicho primer grupo funcional es uno de un grupo funcional amina o carboxilato y dicho segundo grupo funcional es diferente de un grupo funcional amina o carboxilato y en la que por lo menos una porción de dichos segundos grupos funcionales han reaccionado con por lo menos una porción de dichos primeros grupos funcionales a través de la formación de una amida para unir por lo menos una porción de dichas moléculas puente polifuncionales a dicha resina.

55 8. La composición del recubrimiento definida en la reivindicación 1, en la que dicho segundo grupo funcional es una amina y en la que dicho tercer grupo funcional comprende un carboxilato o un tiol.

60 9. La composición del recubrimiento definida en la reivindicación 1, en la que dicho tercer grupo funcional es capaz de quelar a un sustrato metálico elegido entre el grupo formado por el acero, acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero inoxidable, aluminio, acero recubierto de cinc metálico, acero recubierto con aleaciones de cinc y mezclas de los mismos.

10. La composición del recubrimiento definida en la reivindicación 1, en la que la composición del recubrimiento incluye del 1 al 7 % en peso, porcentaje referido al total del peso de la composición del recubrimiento, de un elemento del grupo IVB que comprende al circonio, el titanio o una mezcla de los mismos.

11. La composición del recubrimiento definida en la reivindicación 1, en la que la composición del recubrimiento incluye del 0,2 al 2,0 % en peso, porcentaje referido al total del peso de la composición del recubrimiento, del elemento vanadio del grupo VB.
- 5 12. La composición del recubrimiento definida en la reivindicación 11, que comprende además por lo menos un agente reductor del vanadio elegido entre el grupo formado por la cisteína, Sn^{2+} , ácido ascórbico y ácido tiosuccínico.
- 10 13. La composición del recubrimiento definida en la reivindicación 1, en la que dichas moléculas puente polifuncionales comprenden la cisteína.
14. La composición del recubrimiento definida en la reivindicación 1, en la que la proporción molar de las moléculas puente polifuncionales y los primeros grupos funcionales se sitúa entre 0,5:1 y 1.5:1.
- 15 15. Un método de protección anticorrosiva de un sustrato metálico que consta de los pasos siguientes:
- a) proporcionar un sustrato metálico desnudo;
- b) proporcionar una composición de recubrimiento que comprende: productos de reacción de una resina polimérica, que tienen una pluralidad de primeros grupos funcionales, con una pluralidad de moléculas puente polifuncionales, cada una tiene por lo menos un segundo grupo funcional y un tercer grupo funcional, en la que por lo menos una porción de los segundos grupos funcionales han reaccionado con por lo menos una porción de los primeros grupos funcionales para formar uno de los siguientes: un producto de adición de Michael, una enamina, una hidrazona, un producto de aminación reductora o una amida, con lo cual unen por lo menos una porción de las moléculas puente polifuncionales a la resina; y en la que el tercer grupo funcional se elige entre el grupo formado por un grupo funcional carboxilato, un grupo funcional tiol, un grupo funcional silano, un grupo funcional fenolato, un grupo funcional acetoacetato, un grupo funcional imina, un grupo funcional fosfato, un grupo funcional fosfonato y mezclas de los mismos y que pueden quelar directamente al sustrato metálico; y por lo menos uno de los siguientes: un elemento del grupo IVB de la Tabla Periódica y un elemento del grupo VB de la Tabla Periódica; y
- 20 25 30 c) aplicar la composición del recubrimiento directamente al sustrato metálico desnudo y secarlo "in situ".

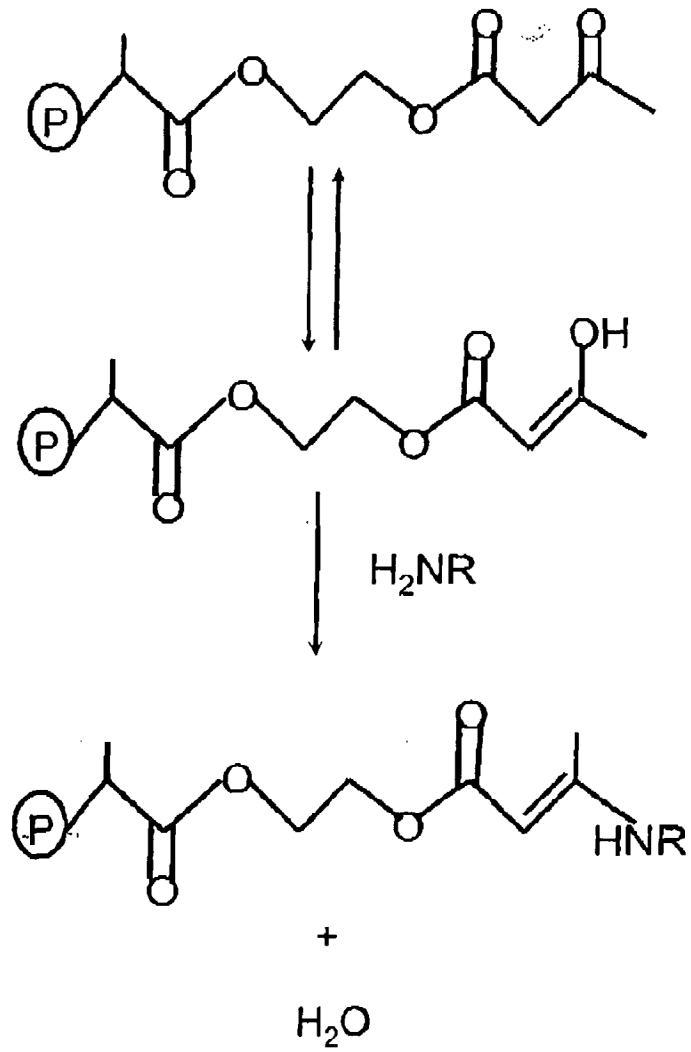


Figura 1