

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 787**

51 Int. Cl.:

C08F 8/00 (2006.01)

C08F 8/30 (2006.01)

C08L 33/14 (2006.01)

C09D 133/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2009 E 09751338 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2279213**

54 Título: **Mecanismo de reticulación novedoso para recubrimientos orgánicos delgados basado en la reacción de síntesis de dihidropiridina de Hantzsch**

30 Prioridad:

19.05.2008 US 54360 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.06.2015

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

BAMMEL, BRIAN, D. y
SMITH, THOMAS, S. II

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 538 787 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

Mecanismo de reticulación novedoso para recubrimientos orgánicos delgados basado en la reacción de síntesis de dihidropiridina de Hantzsch

5

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere, en general, a reacciones de reticulación en resinas de recubrimiento orgánicas y, más particularmente, a reacciones de reticulación basadas en la reacción de síntesis de dihidropiridina de Hantzsch.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las reacciones de reticulación para las resinas de recubrimiento de reticulación se conocen en la técnica tal como se desvela en el documento EP0581466. La reticulación puede potenciar las propiedades de los sustratos recubiertos. Estas propiedades incluyen resistencia mecánica, física, estética y a la corrosión. Una dificultad con las reacciones de reticulación actuales es que normalmente requieren altas temperaturas de procesamiento que limitan su utilidad para ciertos sustratos. Además, muchas de las reacciones de reticulación requieren soluciones no acuosas o son reversibles, lo que presenta problemas de rendimiento.

15

20

Es deseable desarrollar un proceso y un sistema de reticulación que puedan utilizarse a temperaturas de reacción más bajas. Además, sería deseable desarrollar procesos de reticulación que puedan darse en sistemas acuosos y que sean irreversibles.

SUMARIO DE LA INVENCION

25

En términos generales, esta invención proporciona un proceso y un sistema de reacción de reticulación que funcionan a bajas temperaturas en sistemas acuosos y que son irreversibles. El proceso se basa en un método para la formación de Dihidropiridinas de Hantzsch como el grupo de reticulación. La presente invención consiste en proporcionar una composición de recubrimiento acuosa que comprende: productos de reacción de una resina polimérica que contiene funciones beta-ceto éster colgantes con grupos aldehído y cualquiera de amoníaco o amina primaria; en la que una porción de dicha resina polimérica está reticulada por una reacción de dihidropiridina de Hantzsch entre dos equivalentes de dichas funciones beta-ceto éster, un equivalente de dichos grupos aldehído y un equivalente de dicho amoníaco o de dicha amina primaria. En una realización el sistema usa dos equivalentes de beta-ceto ésteres en la resina, tales como aquellos proporcionados por el metacrilato de acetoacetoxietilo, un equivalente de aldehído y un equivalente de amoníaco o de una amina primaria para producir una Dihidropiridina de Hantzsch.

30

35

Estas y otras características y ventajas de esta invención serán más evidentes para los expertos en la materia a partir de la descripción detallada de una realización preferida. Los dibujos que acompañan a la descripción detallada se describen a continuación.

40

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un esquema del mecanismo propuesto de reticulación de Dihidropiridina de Hantzsch de acuerdo con la presente invención.

45

DESCRIPCION DETALLADA

La presente invención está dirigida hacia un mecanismo de reticulación para reticular cadenas de polímero adyacentes en una resina de recubrimiento. Las reacciones de reticulación se han utilizado en el pasado para resinas de recubrimiento, sin embargo sufren de una necesidad de alto calor de reacción, una necesidad de condiciones severas, sistemas no acuosos o reversibilidad. La presente invención proporciona una reacción de reticulación que funciona a bajas temperaturas con respecto a otras reacciones de reticulación, se da en soluciones acuosas y es irreversible. La presente reacción de reticulación mejora las propiedades químicas, las propiedades mecánicas, las propiedades barrera, las propiedades físicas y la resistencia a la corrosión de la resina de recubrimiento. La presente reacción puede usarse para producir reticulación en recubrimientos orgánicos delgados, en recubrimientos orgánicos, en aclarados de pasivado, en aclarados de sellado, en adhesivos y en sellantes, a modo de ejemplo. La presente invención se dirige hacia el tratamiento de superficies metálicas desnudas que significa que la superficie metálica no se ha pre-tratado con ninguna solución de fosfato metálico, aclarados que contienen cromo o cualquier otro tratamiento de pasivado. Las superficies metálicas que se benefician del proceso de la presente invención incluyen acero, acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero inoxidable, aluminio, acero recubierto con cinc metálico o con aleaciones de cinc tal como acero electrolgalvanizado, galvalume®, galvalume y acero galvanizado por inmersión en caliente.

50

55

60

65

Preferentemente, la superficie metálica se ha limpiado y desengrasado antes del tratamiento de acuerdo con la presente invención. La limpieza de las superficies metálicas se conoce bien en la técnica y puede incluir limpiadores

suaves o fuertemente alcalinos. Los ejemplos de dos limpiadores alcalinos incluyen Limpiador Parco® ZX-1 y Limpiador Parco® 315 ambos disponibles de Henkel Surface Technologies. Después de la limpieza de la superficie se aclara preferentemente con agua antes del tratamiento de acuerdo con la presente invención.

5 El esquema de reacción propuesto para la presente invención se muestra en la Figura 1. La reacción de síntesis de dihidropiridina/piridina de Hantzsch permite la preparación de un derivado de dihidropiridina por una reacción de condensación de un aldehído con dos equivalentes de un beta-ceto éster, tales como los proporcionados por las cadenas colgantes después de la incorporación de metacrilato de acetoacetoxietilo en la resina, en presencia de amoniaco o de una amina primaria. Una oxidación o una deshidrogenación posterior dan lugar a un 3,5-dicarboxilato de piridina.

10 El amoniaco o una diversidad de aminas primarias son útiles en la presente invención. Los ejemplos incluyen amoniaco, aminoácidos, diaminas y otras moléculas con grupos amina primarios. Se ha encontrado que los niveles de aminas pueden ser muy altos, muy por encima del número de grupos beta-ceto éster en la resina sin interferir con la reacción de Dihidropiridina de Hantzsch.

15 Puede usarse una diversidad de aldehídos en la presente invención incluyendo, solamente a modo de ejemplo, formaldehído, salicilaldehído, cinamalaldehído, glucosa, vanilina, glioxal y ácido glioxílico. Preferentemente la cantidad de aldehído se ajusta estrechamente al nivel de sitios beta-ceto éster de la resina. Preferentemente, la solución de reticulación incluye de 0,1 a 1,5 equivalentes de aldehído por 2 equivalentes de grupos beta-ceto éster en la resina, más preferentemente de 0,5 a 1,1 equivalentes de aldehído por 2 equivalentes de grupos beta-ceto éster en la resina.

20 Se preparó una serie de resinas que tienen como las cadenas colgantes con las funciones beta-ceto éster metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM). Esta es solamente una de las posibles cadenas colgantes que podrían usarse en el proceso de la presente invención.

25 Los recubrimientos preparados de acuerdo con la presente invención se diseñan para aplicarse directamente en sustratos metálicos desnudos sin la necesidad de ningún fosfato o de otros pretratamientos distintos de la limpieza. Pueden aplicarse en cualquier peso de recubrimiento deseado requerido por la situación, preferentemente se aplican en un peso de recubrimiento de 150 a 400 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados (150 a 400 miligramos por pie cuadrado), más preferentemente de 175 a 300 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados (175 a 300 miligramos por pie cuadrado) y más preferentemente de 175 a 250 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados (175 a 250 miligramos por pie cuadrado). Los recubrimientos de la presente invención se secan en lugares de recubrimiento como se conoce en la técnica y se secan preferentemente a una temperatura pico del metal de 82 a 177 °C (180 a 350 °F), más preferentemente a una PMT de 93 a 163 °C (200 a 325 °F).

EJEMPLOS

40 Ejemplo de resina de recubrimiento 1 (3272-096)

Se preparó una resina de recubrimiento orgánica como se describe a continuación, se designa como resina 3272-096. La resina incluye como monómeros: metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM), metacrilato de n-butilo, estireno, metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo y ADD APT PolySurf HP que es una mezcla de éster de mono y difosfato metacrilado. Otra fuente potencial de fosfatos en todas las resinas preparadas de acuerdo con la presente invención es Ebecril 168 de Radcure Corporation. La distribución de monómeros total en la resina fue como sigue: 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. La reacción de polimerización de la resina se realizó en N₂ con agitación y a un punto de referencia de calor de 80 °C. La carga inicial al recipiente de reacción fue 241,10 gramos de agua desionizada (DI), 2,62 gramos de sulfato de laurilo amónico (Rhodapon L-22 EP) y 2,39 gramos de sulfato ferroso FeSO₄·7H₂O al 0,5 % (3 ppm). Esta carga inicial se puso en el recipiente de reacción a tiempo cero y se comenzó el calentamiento al punto de referencia. Después de 30 minutos se añadió una siembra de reactor que comprende una combinación de 5,73 gramos de agua DI, 0,90 gramos de tensioactivo no iónico Tergitol 15-S-20, 0,13 gramos de Rhodapon L-22 EP, 2,15 gramos de metacrilato de n-butilo, 2,57 gramos de estireno, 4,74 gramos de metacrilato de metilo, 3,48 gramos de acrilato de 2-etilhexilo, 3,41 gramos de metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) y 0,85 gramos de ADD APT PolySurf HP al recipiente de reacción y el calentamiento hasta el punto de referencia se continuó durante otros 15 minutos. Después se añadió una carga inicial de iniciador al recipiente que comprende 0,32 gramos de HOCH₂SO₂Na, 4,68 gramos de agua DI, 0,45 gramos de terc-butilhidroperóxido y unos 4,54 gramos adicionales de agua DI y la temperatura se mantuvo en el punto de referencia durante otros 30 minutos. Después los co-suministros de monómero y de iniciador se añadieron al recipiente durante un periodo de tres horas con la temperatura mantenida en el punto de referencia. El co-suministro de monómero fue 106,92 gramos de agua DI, 17,10 gramos de Tergitol 15-S-20, 2,49 gramos de Rhodapon L-22 EP, 40,89 gramos de metacrilato de n-butilo, 48,83 gramos de estireno, 89,97 gramos de metacrilato de metilo, 66,10 gramos de acrilato de 2-etilhexilo, 64,77 gramos de AAEM y 16,19 gramos de ADD APT PolySurf HP. El co-suministro de iniciador fue 0,97 gramos de HOCH₂SO₂Na, 14,03 gramos de agua DI, 1,39 gramos de terc-butilhidroperóxido y unos 13,61 gramos adicionales de agua DI. Después de tres horas se añadió una carga de extracción al recipiente durante un

periodo de 30 minutos. La carga de extracción fue 0,32 gramos de HOCH₂SO₂Na, 4,88 gramos de agua DI, 0,46 gramos de terc-butylhidroperóxido y unos 4,54 gramos adicionales de agua DI. El recipiente se mantuvo después en el punto de referencia durante una hora y treinta minutos. Después se empezó el enfriamiento desde el punto de referencia y se continuó durante 2 horas hasta que la temperatura era 38 °C. Después el co-suministro de tampón se añadió al recipiente. El co-suministro de tampón fue 5,19 gramos de hidróxido de amonio (28 %) y 18,48 gramos de agua DI. Los estabilizantes tensioactivos no iónicos adicionales que pueden usarse en lugar del Tergitol 15-S-20, que es un etoxilato de alcohol secundario, en esta resina y en todas las resinas de acuerdo con la presente invención son otros estabilizantes no iónicos que tienen un equilibrio lipófilo hidrófilo de 15 a 18. Los ejemplos de estos estabilizantes incluyen: otros etoxilatos de alcohol secundarios tales como Tergitol 15-S-15; mezclas de etoxilatos tales como Abex 2515; éter de alquilo de poliglicol tal como Emulsogen LCN 118 o 258; etoxilato de alcohol graso de sebo tal como Genapol T 200 y T 250; etoxilatos de alcohol isotridecílico tales como Rhodasurf BC-840; y etoxilatos de alcohol oleílico tales como Rhodasuf ON-877.

Ejemplo de resina de recubrimiento 2 (3272-103)

Se preparó una resina de recubrimiento orgánica como se describe a continuación, se designa como resina 3272-103. La resina incluye como monómeros: metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM), metacrilato de n-butilo, estireno, metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo y ADD APT PolySurf HP que es una mezcla de éster de mono y difosfato metacrilado. La distribución de monómeros total en la resina fue como sigue: 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. La reacción de polimerización de la resina se realizó en N₂ con agitación y a un punto de referencia de calor de 80 °C. La carga inicial al recipiente de reacción fue 286,10 gramos de agua DI, 2,47 gramos de Rhodapon L-22 EP. Esta carga inicial se puso en el recipiente de reacción a tiempo cero y comenzó el calentamiento hasta el punto de referencia. Después de 30 minutos se añadió una siembra de reactor que comprende una combinación de 5,44 gramos de agua DI, 0,85 gramos de Tergitol 15-S-20, 0,12 gramos de Rhodapon L-22 EP, 2,04 gramos de metacrilato de n-butilo, 2,44 gramos de estireno, 4,49 gramos de metacrilato de metilo, 3,30 gramos de acrilato de 2-etilhexilo, 3,24 gramos de metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM) y 0,81 gramos de ADD APT PolySurf HP al recipiente de reacción y el calentamiento hasta el punto de referencia se continuó durante otros 15 minutos. Después se añadió una carga inicial de iniciador al recipiente que comprende 4,79 gramos de agua DI y 0,21 gramos de (NH₄)₂S₂O₈ y la temperatura se mantuvo a 80 °C durante otros 30 minutos. Después los co-suministros de monómero y de iniciador se añadieron al recipiente durante un periodo de tres horas con la temperatura mantenida en el punto de referencia. El co-suministro de monómero fue 103,36 gramos de agua DI, 16,15 gramos de Tergitol 15-S-20, 2,35 gramos de Rhodapon L-22 EP, 38,81 gramos de metacrilato de n-butilo, 46,34 gramos de estireno, 85,38 gramos de metacrilato de metilo, 62,73 gramos de acrilato de 2-etilhexilo, 61,47 gramos de AAEM y 15,37 gramos de ADD APT PolySurf HP. El co-suministro de iniciador fue 14,36 gramos de (NH₄)₂S₂O₈. Después de tres horas se añadió una carga de extracción al recipiente durante un periodo de 30 minutos. La carga de extracción fue 0,35 gramos de ácido ascórbico, 4,65 gramos de agua DI, 0,44 gramos de terc-butylhidroperóxido, unos 4,56 gramos adicionales de agua DI y 2,39 gramos de sulfato ferroso FeSO₄7H₂O al 0,5 % (3 ppm). El recipiente se mantuvo después en el punto de referencia durante una hora y treinta minutos. Después se empezó el enfriamiento y se continuó durante 2 horas hasta que la temperatura era 38°C. Después el co-suministro de tampón se añadió al recipiente. El co-suministro de tampón fue 5,88 gramos de hidróxido de amonio (28 %) y 18,48 gramos de agua DI.

Ejemplo de resina de recubrimiento 3 (3272-056)

Se preparó una resina de recubrimiento orgánica como se describe a continuación, se designó como resina 3272-056. La resina incluye como monómeros: metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM), metacrilato de n-butilo, estireno, metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo y ADD APT PolySurf HP que es una mezcla de éster de mono y difosfato metacrilado. La distribución de monómeros total en la resina fue como sigue: 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. La reacción de polimerización de la resina se realizó en N₂ con agitación y a un punto de referencia de calor de 70 °C. La carga de reactor inicial fue 241,01 gramos de agua DI y 2,62 gramos de Rhodapon L-22 EP (sulfato de laurilo amónico). La segunda carga de reactor fue 2,39 gramos de sulfato ferroso FeSO₄7H₂O al 0,5 % (3 ppm). Los dos co-suministros de iniciadores fueron 1,62 gramos de HOCH₂SO₂Na en 23,38 gramos de agua DI y 2,31 gramos de terc-butylhidroperóxido en 22,69 gramos de agua DI. El co-suministro de monómero fue 114,41 gramos de agua DI, 18,00 gramos de Tergitol 15-S-20 (tensioactivo de etoxilato de alcohol secundario), 2,62 gramos de 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 fue 6,52 gramos de hidróxido de amonio al 28 % en 18,48 gramos de agua DI. El proceso comenzó con la adición de la carga inicial de reactor al recipiente de reacción con agitación durante 30 minutos. Después se añadieron 25 gramos del co-suministro de monómero al recipiente de reacción y se sembró junto con 4 mililitros de cada co-suministro de iniciador y la segunda carga de reactor. Después el co-suministro de monómero se suministró al recipiente de reacción durante un periodo de 3 horas y los co-suministros de iniciador se suministraron al recipiente de reacción durante un periodo de 4 horas. Después de la adición final de los co-suministros de iniciador la reacción se realizó durante unos 40 minutos adicionales y después

se comenzó el enfriamiento a 38 °C. Después de 1 hora y 45 minutos de enfriamiento la carga de neutralizador se añadió al recipiente de reacción.

5 En un primer ensayo se prepararon dos composiciones de recubrimiento para determinar si la reacción de dihidropiridina de Hantzsch podía tener lugar en una composición de recubrimiento de resina. El ensayo implicó el uso de la resina 3272-096 y vanilina o bien salicilaldehído como la fuente de aldehídos para la reacción. La amina requerida para la reacción se proporciona por el Bacote 20® que tiene un gran exceso de amonio para servir como la amina en la reacción. El Bacote 20® es una fuente preferida de carbonato de circonilo amónico y está disponible de MEI en Flemington Nueva Jersey. Proporciona aproximadamente un 20 % p/p de ZrO₂. Las dos fórmulas de ensayo se proporcionan en la Tabla 1 a continuación. La fórmula con vanilina no resultó en ninguna indicación visual de una reacción, sin embargo, la fórmula con salicilaldehído empezó a volverse de color amarillo indicando que estaba ocurriendo una reacción que resultó en la formación de un enlace carbono a nitrógeno. Este resultado sugiere que una reacción de dihidropiridina de Hantzsch es posible en las fórmulas y que la identidad de la fuente de aldehídos puede influir en la reacción.

15

TABLA 1

Componente	Recubrimiento 1	Recubrimiento 2
Agua DI	65,5	65,5
carbonato de circonilo de amonio (Bacote 20®)	24,0	24,0
Resina 3272-096	10,0	10,0
vanilina	0,5	
salicilaldehído		0,5

20 En la siguiente serie de experimentos se creó una serie de composiciones de recubrimiento usando las resinas de recubrimiento descritas anteriormente. Las composiciones de recubrimiento se prepararon como se describe a continuación en la Tabla 2 y en la Tabla 3 con las cantidades de cada componente dadas en porcentaje en peso. En las soluciones de recubrimiento la fuente de los aldehídos fue variada, la amina para la reacción de dihidropiridina de Hantzsch se proporciona por el amoniaco en exceso en el Bacote 20®. Además, la amina puede proporcionarse por la cisteína. Opcionalmente, los recubrimientos de la presente invención pueden incluir también adyuvantes de procesamiento tales como ceras que ayudan a la conformabilidad de los sustratos recubiertos.

25

TABLA 2

Componente	9A	9B	9C	9D	9E	9F	9G
Agua DI	65,00	64,74	64,72	64,62	64,68	64,69	64,69
Bacote 20®	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
Cisteína	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
3272-096	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Salicilaldehído		0,26					
Cinamalaldehído			0,28				
Glucosa				0,38			
Vanilina					0,32		
Glioxal al 40 %						0,31	
Ácido glioxílico al 50 %							0,31

TABLA 3

Componente	9H	9I	9J	9K	9L	9M	9N
Agua DI	65,00	64,76	64,74	64,64	64,70	64,71	64,71
Bacote 20®	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

Componente	9H	9I	9J	9K	9L	9M	9N
Cisteína	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
3272-103	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Salicilaldehído		0,24					
Cinamalaldehído			0,26				
Glucosa				0,36			
Vanilina					0,30		
Glioxal al 40 %						0,29	
Ácido glioxílico al 50 %							0,29

5 Las composiciones de recubrimiento preparadas descritas en la Tabla 2 y en la Tabla 3 se recubrieron después sobre una serie de paneles galvanizados por inmersión en caliente (HDG) ACT HDG APR 31893 para ensayar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos en un ensayo de pulverización de sal neutra (NSS) usando ASTM B117. Los paneles de ensayo se recubrieron con las fórmulas de las Tabla 2 y Tabla 3 en un proceso de secado en el sitio como se conoce por los expertos en la materia. Los recubrimientos se aplicaron a un peso de recubrimiento de aproximadamente 200 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados (200 miligramos por pie cuadrado) en cada panel y después se secó a una temperatura pico del metal de 93 °C (200 °F) o bien de 149 °C (300 °F) y se puso directamente en el ensayo de NSS o bien se lavó primero con el limpiador alcalino PCI 338 y después se puso en el ensayo de NSS. Una caída en los resultados de NSS después del pre-tratamiento con PCI 338 indicaría que los recubrimientos no son alcalino resistentes. Los paneles recubiertos se ensayaron después para la resistencia a la corrosión usando NSS de acuerdo con ASTM B 117. Para cada punto de tiempo se examinaron múltiplos de cada condición y se determinó, se hizo la media y se informó a continuación el porcentaje de la superficie total corroída.

10

15 Los resultados en la Tabla 4 son de paneles que se secaron a una temperatura pico del metal de 93 °C (200 ° F) sin tratamiento con PCI 338. Los controles, las fórmulas 9A y 9H, no incluyen ningún aldehído exógenamente añadido para la reacción de dihidropiridina de Hantzsch. Los mejores resultados se vieron con glucosa como la fuente de aldehídos en la formula 9D que mostró una resistencia a la corrosión que era mucho mayor que la de las otras fórmulas. También se vieron buenos resultados en las fórmulas 9J y 9K.

20

TABLA 4

Fórmula	24 h	48 h	72 h	96 h	168 h	336 h	504 h
9A	0	3,7	8,7	11,3	50		
9B	1	34,3	72	76,7	93,3		
9C	0	7	10	25,3	50		
9D	0	1	1	3	7	33,3	80
9E	0	7	10	30	60		
9F	0	7	7	16	70		
9G	0	5,3	6,7	17,3	39	60	90
9H	0	1	1	4,3	33,3	76,7	
9I	0	30	50				
9J	0	0,3	1,3	3	19		
9K	0	1	1	5,3	24,3	70	
9L	0	3	9	15,7	38,7	93,3	
9M	0	25	30	40	50		
9N	0	4,3	7	18,7	60		

25 Los resultados en la Tabla 5 son de paneles que se secaron hasta una temperatura pico del metal de 149 °C (300 °F) sin pre-tratamiento con PCI 338. Los controles, las fórmulas 9A y 9H, no incluyeron ningún aldehído exógenamente añadido para la reacción de dihidropiridina de Hantzsch. Los resultados muestran que para todas las

fórmulas aumentar virtualmente la PMT a 149 °C (300 °F) resultó en un peor rendimiento en el ensayo de NSS o no mejora. En estas condiciones de PMT mayor la mejor resistencia a la corrosión se vio en las fórmulas 9D y 9G.

TABLA 5

Fórmula	24 h	48 h	72 h	96 h	168 h	336 h
9A	0	0	0	1,7	50	
9B	50					
9C	0	7	11	30	50	
9D	0	3	3	4,3	43,3	
9E	0	20,7	50			
9F	0	6	50			
9G	0	9,7	6,7	11,7	36,7	60
9H	0	1	18,7	40	65,3	93,3
9I	0	50				
9J	0	10	30	40	50	
9K	0	30	50			
9L	0	20	50			
9M	0	50				
9N	0	10	10	16	50	

5 Los resultados en la Tabla 6 son de los paneles que se secaron hasta una temperatura pico del metal de 93 °C (200 °F) seguido del pre-tratamiento con PCI 338 antes del ensayo de NSS. Los controles, las fórmulas 9A y 9H, no incluyeron ningún aldehído añadido exógenamente para la reacción de dihidropiridina de Hantzsch. Los resultados para las fórmulas 9A a 9N fueron todos peores después del pre-tratamiento con PCI 338 indicando que los recubrimientos no son alcalino resistentes.

10

TABLA 6

Fórmula	24 h	48 h	72 h	96 h	168 h
9A	7	50	50	50	50
9B	30	50			
9C	3	50			
9D	5	50			
9E	3	50			
9F	3	50			
9G	0	3	10	50	
9H	3	30	50		
9I	7	50	50		
9J	0	7	16	25	50
9K	0	20	50		
9L	3	30	50		
9M	20	50			
9N	0	40			

Los resultados en la Tabla 7 son de los paneles que se secaron hasta una temperatura pico del metal de 149 °C (300 °F) seguido del pre-tratamiento con PCI 338 antes del ensayo de NSS. Los controles, las fórmulas 9A y 9H, no incluyeron ningún aldehído añadido exógenamente para la reacción de dihidropiridina de Hantzsch. Para las fórmulas 9A a 9N el efecto del pre-tratamiento de PCI 338 era para reducir generalmente la resistencia a la corrosión. Algunas fórmulas no mostraron cambio, pero a la mayoría el pre-tratamiento les afectó negativamente.

TABLA 7

Fórmula	24 h	48 h	72 h	96 h	168 h
9A	3	10	80		
9B	50	50			
9C	3	50			
9D	3	60			
9E	10	50			
9F	7	20	80		
9G	0	16	50		
9H	0	20	50		
9I	16	50			
9J	1	30	50	40	50
9K	0	30	50		
9L	10	50	50		
9M	7	50			
9N	0	50	50		

5 En otra serie de experimentos estas fórmulas y las temperaturas del metal pico se ensayaron en paneles de HDG para determinar su resistencia solvente a la metiletil cetona (MEK). El ensayo se realizó como se sabe por los expertos en la materia. Brevemente, los paneles de ensayo recubiertos se frotaron a máquina con una almohadilla recubierta en la MEK durante un periodo de referencia de tiempo y después se calificó por el aspecto. Los resultados se presentan en la Tabla 8 a continuación, con un nivel 1 siendo el peor aspecto y 10 siendo la mejor. Los paneles de control para la fórmula 9N se prepararon usando ácido acético, que proporciona función distinta de aldehído, en lugar del ácido glioxílico al 50 % a una PMT de 93 °C (200 °F). Este control produjo un nivel de aspecto de 5. Las fórmulas 9A a 9N parecían beneficiarse de la PMT más alta de 149 °C (300 °F) casi en todos los ámbitos. De nuevo los mejores resultados se vieron con salicilaldehído, cinamalaldehído, glucosa o bien ácido glioxílico.

TABLA 8

Fórmula	HDG PMT 93 °C (200 °F)	HDG 149 °C (300 °F)
9A	6	8
9B	4	8
9C	9	9
9D	5	8
9E	4	5
9F	8	9
9G	8	10
9H	9	9
9I	9	7
9J	8	9
9K	9	9

ES 2 538 787 T3

9L	5	9
9M	7	7
9N	9	9

5 En una serie final de experimentos se determinó el efecto de la PMT en la resistencia alcalina de los recubrimientos. Para este experimento se crearon paneles usando la siguiente fórmula de recubrimiento: 65,00 % de agua DI, 24,00 % de Bacote 20, 0,50 % de V_2O_5 , 10,00 % de resina 3272-056 y 0,5 % de Cisteína. En este recubrimiento el aldehído viene del iniciador de sulfoxalato de formaldehído sódico usado para formar la resina 3272-056. Los paneles recubiertos se recubrieron con aproximadamente 200 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados (200 miligramos por pie cuadrado) y después se secaron a una PMT de 93, 121, 149 o 177 °C (200, 250, 300 o 350 °F).

10 El tratamiento alcalino fue como sigue: una porción de cada panel se sumergió en una solución de NaOH al 20 % durante aproximadamente 1 a 2 minutos y después se retiró para la evaluación visual. Los resultados mostraron que usar una PMT de 93 o 121 °C (200 o 250 °F) no proporcionaba resistencia a la inmersión alcalina, de hecho, la inmersión retiró el recubrimiento entero dejando el metal desnudo. A modo de contraste la PMT de 149 o 177 °C (300 o 350 °F) proporcionó una resistencia completa al tratamiento alcalino. Esto indica que la reacción de Dihidropiridina de Hantzsch puede requerir una PMT de 121 a 149 °C (250 a 300 °F) para completarse usando esta formulación.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de recubrimiento acuosa que comprende: productos de reacción de una resina polimérica que contiene funciones beta-ceto éster colgantes con grupos aldehído y cualquiera de amoníaco o amina primaria; en la que una porción de dicha resina polimérica se reticula por una reacción de dihidropiridina de Hantzsch entre dos equivalentes de dichas funciones beta-ceto éster, un equivalente de dichos grupos aldehído y un equivalente de dicho amoníaco o de dicha amina primaria.
- 10 2. Una composición de recubrimiento acuosa como se expone en la reivindicación 1, que comprende adicionalmente una cera.
- 15 3. Una composición de recubrimiento acuosa como se expone en la reivindicación 1, que comprende de 0,1 a 1,5 equivalentes de dichos grupos aldehído por cada 2 equivalentes de funciones beta-ceto éster en dicha resina.
- 20 4. Una composición de recubrimiento acuosa como se expone en la reivindicación 1, en la que dichas funciones beta-ceto éster se proporcionan por la incorporación de metacrilato de acetoacetoxietilo en dicha resina polimérica.
- 25 5. Una composición de recubrimiento acuosa como se expone en la reivindicación 1, en la que dichos grupos aldehído se seleccionan del grupo que consiste en formaldehído, salicialdehído, cinamaldehído, glucosa, vanilina, glioxal, ácido glioxílico y mezclas de los mismos.
- 30 6. Una composición de recubrimiento acuosa como se expone en la reivindicación 1, en la que dicha amina primaria comprende un aminoácido.
- 35 7. Una composición de recubrimiento acuosa como se expone en la reivindicación 1, en la que dicha composición de recubrimiento tiene un pH de 6 a 11.
- 40 8. Un sustrato metálico recubierto que comprende: un sustrato metálico recubierto con una composición de recubrimiento que comprende los productos de reacción de una resina polimérica que contiene funciones beta-ceto éster colgantes con grupos aldehído y cualquiera de amoníaco o amina primaria; en el que una porción de dicha resina polimérica está reticulada por una reacción de dihidropiridina de Hantzsch entre dos equivalentes de dichas funciones beta-ceto éster, un equivalente de dichos grupos aldehído y un equivalente de dicho amoníaco o de dicha amina primaria.
- 45 9. Un método de recubrimiento de un sustrato metálico que comprende las etapas de:
- a) proporcionar un sustrato metálico;
 - b) proporcionar una composición de recubrimiento acuosa que comprende los productos de reacción de una resina polimérica que contiene funciones beta-ceto éster colgantes con grupos aldehído y cualquiera de amoníaco o amina primaria; en la que una porción de la resina polimérica está reticulada por una reacción de dihidropiridina de Hantzsch entre dos equivalentes de las funciones beta-ceto éster, un equivalente de los grupos aldehído y un equivalente del amoníaco o de la amina primaria; y
 - c) aplicar la composición de recubrimiento al sustrato metálico y secar la composición de recubrimiento en su lugar sobre el sustrato metálico.
- 50 10. El método como se expone en la reivindicación 9, en el que la etapa c) comprende secar la composición de recubrimiento a una temperatura pico del metal de 82 a 177 °C.

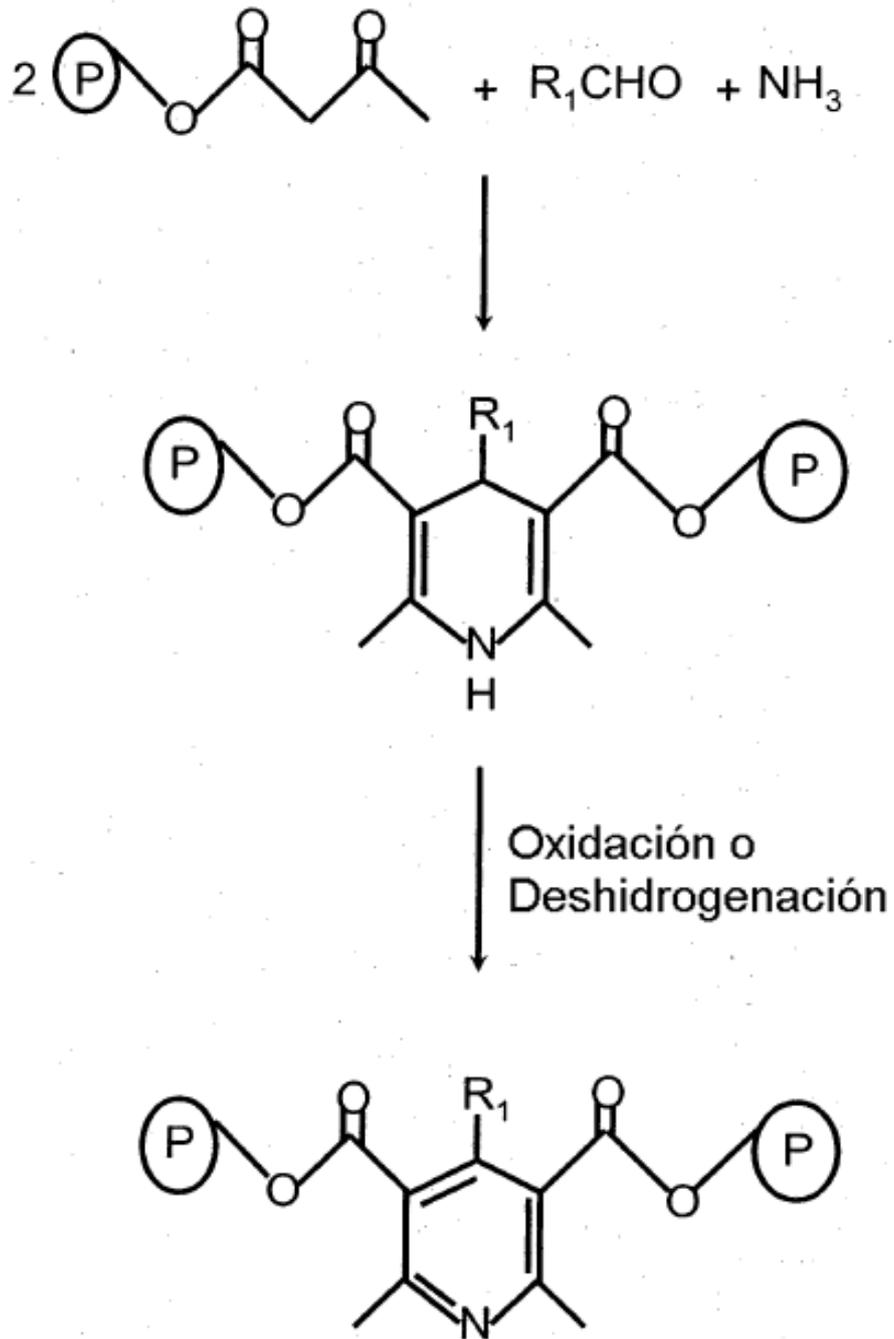


FIGURA 1