

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 143**

51 Int. Cl.:

B05D 7/00 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2009 E 09753604 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2015 EP 2296830**

54 Título: **Proceso para el recubrimiento de bandas de metal**

30 Prioridad:

28.05.2008 DE 102008025514

26.11.2008 DE 102008059014

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

16.07.2015

73 Titular/es:

BASF COATINGS GMBH (100.0%)

**Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE**

72 Inventor/es:

**HICKL, MARKUS y
STEFFENS, ALEXANDRA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 541 143 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

Proceso para el recubrimiento de bandas de metal

Los métodos y composiciones para barnizar bandas de metal (bobinas) son conocidos. Por lo regular, las composiciones de recubrimiento se aplican en tres etapas de recubrimiento.

5 En la primera etapa, después que la banda de metal se ha desenrollado y limpiado con una solución decapante alcalina, seguido por un enjuague con agua, se aplica una composición de tratamiento previo a la banda metálica, con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión. Para este propósito, más recientemente se ha pretendido el desarrollo de composiciones de pretratamiento exentas de cromo, que aseguran un control de corrosión muy bueno, comparable con aquel de las composiciones de recubrimiento que contienen cromo. En tal caso, las composiciones de pretratamiento que contienen sales y/o complejos de elementos del grupo d, como su componente inorgánico, se han destacado como particularmente adecuados. Soluciones de pretratamiento preferidas contienen además por lo regular promotores de adhesión, como por ejemplo silanos, que deben asegurar la adhesión al substrato de metal y a los recubrimientos subsiguientes, y una pequeña fracción de polímeros, preferiblemente hidrosolubles, que por lo regular sirven menos para formar películas que para el control dirigido del crecimiento de cristales de los componentes inorgánicos antes mencionados. La composición de pretratamiento por lo regular se aplica a la banda metálica mediante rociado (método de enjuague con lavado subsiguiente) o por medio de un recubrimiento químico (método sin enjuague, sin lavado). Después, la banda metálica recubierta con la composición de pretratamiento se seca a una temperatura máxima de la banda metálica (PMT = Peak Metal Temperature o temperatura máxima del metal) de aproximadamente 90 °C.

20 En la segunda etapa, sobre la banda de metal previamente recubierta según la primera etapa, se recubre una capa de imprimación (cebador o primer), preferiblemente aplicando con rodillo. Estos son casi exclusivamente sistemas de barniz a base de solventes, los cuales se aplican a un espesor de película húmeda, de modo que después de secar y curar resulta un espesor de película de 4 a 8 μm . Por lo regular las composiciones de imprimación comprenden por lo regular poliésteres, poliuretanos, resinas epóxicas y/o, más raramente, poliacrilatos como componentes aglutinantes y resinas de melanina y/o poliisocianatos como componentes reticulantes. La curación de la película de imprimación se efectúa por lo regular a una PMT entre 220 y 260°C en un horno secador, y la banda de metal se enfría por choque por una cortina de agua, después de abandonar el horno secador y se seca enseguida.

30 En la tercera etapa, final, la banda de metal, recubierta previamente en la segunda etapa, se barniza con un barniz de acabado (top coat), y estos barnices de acabado se aplican en un espesor de película en húmedo, de manera que después de secar resulte un espesor de película de 15 a 25 μm y la curación de la capa de barniz superior se efectúa por lo regular a una PMT entre 220 y 260°C en un horno secador.

Puesto que el método anterior es costoso y consume mucha energía, no han faltado intentos para simplificar el método, principalmente para condensar las etapas del método y reducir el consumo de energía de dicho método.

35 Así, por ejemplo, la publicación WO-A-2007/125038 describe un método de recubrir bandas de metal en el que se integra la composición de pretratamiento a un recubrimiento acuoso de imprimación. Esto se logra con la ayuda de copolímeros especiales que contienen unidades estructurales monoméricas con N-heterociclos, unidades estructurales monoméricas con grupos de ácido y unidades estructurales monoméricas vinil aromáticas, como productos anticorrosivos. Como aglutinantes entrelazables es posible emplear aglutinantes que sean típicos en el campo de los barnices para recubrimiento de bobinas (coil-coating), que exhiben suficiente flexibilidad. Aglutinantes preferidos, de acuerdo con la publicación WO-A-2007 /125038 son los poli(met)acrilatos y/o los copolímeros de estireno-acrilato, copolímeros de estireno-alcadieno, poliuretanos y resinas alquídicas. Las capas de imprimación descritas son horneadas antes de aplicar los barnices de acabado. La nivelación y la capacidad de recubrimiento de tales capas de imprimación, sin embargo, son muy dependientes de la selección de los componentes aglutinantes y son a menudo difíciles de ajustar. Principalmente, la etapa separada de horneado para el recubrimiento de imprimación consume mucha energía y por consiguiente no es óptima desde el punto de vista ecológico ni económico.

50 En la WO-A-2005/047390 se describen cebadores (primers) que contienen poliuretanos dispersables en agua, con grupos ácidos como aglutinantes, los cuales se neutralizan con aminas que contienen grupos entrelazables. Antes de aplicar la capa de barniz de acabado, se curan, es decir que se reticulan, las capas de imprimación en una etapa separada de horneado que consume mucha energía, en cuyo caso la selección específica de las aminas impide que se obstruya la curación, catalizada por ácido, del barniz de acabado, lo cual, de otra manera, conduce a la formación de arrugas y a defectos de la apariencia metálica en la capa de barniz de acabado. También en sistemas de este tipo, la nivelación y la capacidad de re-barnizado del recubrimiento de imprimación dependen mucho de la selección de los componentes aglutinantes y la etapa separada de horneado para el recubrimiento de imprimación consume mucha energía y por consiguiente no es óptima desde el punto de vista ecológico ni económico.

En WO-A-01/43888 se describe un proceso en el que la capa de barniz de acabado se aplica sobre una capa sin secar de una composición de pretratamiento, en cuyo caso la capa sin secar de la composición de pretratamiento debe tener una determinada conductividad que es necesaria para la aplicación de la capa de barniz de acabado y el barniz de acabado es preferiblemente un material de recubrimiento en polvo. Al usar materiales de recubrimiento de este tipo, dependiendo del grado de humedad de la capa de material de pretratamiento, para altos grados de humedad se presenta una mezcla indeseada de material de pretratamiento y de barniz de acabado; para bajos grados de humedad, la nivelación y la capacidad de sobre-recubrimiento de la capa del material de pretratamiento dependen mucho a su vez de la selección de los componentes aglutinantes.

Otro proceso para aplicar un material de imprimación de recubrimiento de bobinas que es térmicamente curable, se conoce de la DE27 36 542 A1.

Problema y solución

A la luz del estado de la técnica previamente mencionada, el objetivo de la invención fue encontrar un proceso para la aplicación de materiales de recubrimiento integrados, bajos en solventes, que combinen la función anticorrosiva y de imprimación, sobre bandas de metal, el cual permita la amplia aplicabilidad de aglutinantes en composiciones integradas de recubrimiento y principalmente conduzca a recubrimientos que tienen una nivelación y una capacidad de sobre-recubrimiento muy buenos. Al mismo tiempo, el ensamblaje de las capas de imprimación y de barniz de acabado debe cumplir con exigencias estrictas tales como las impuestas a las bobinas recubiertas con tales ensamblajes, principalmente estabilidad ante la corrosión, flexibilidad y resistencia química, principalmente si estas bobinas se modifican y se someten a la intemperie. El proceso debe permitir principalmente una reducción de los costes en términos de aparatos y de energía por la condensación de etapas individuales en el proceso de recubrimiento de bobinas (coil coating).

El objetivo de la invención se logra de manera sorprendente mediante un proceso para recubrir bandas de metal con las siguientes etapas de proceso:

(1) aplicar sobre la superficie metálica opcionalmente limpiada una composición acuosa de recubrimiento de imprimación (B) que contiene al menos un sistema aglutinante térmicamente entrelazable (BM), al menos un componente de material de carga (BF), al menos un componente de anticorrosivo (BK), componentes volátiles (BL), en cuyo caso la composición de recubrimiento (B) tiene un contenido de solvente orgánico de menos de 15% en peso respecto de los componentes volátiles (BL) de la composición de recubrimiento (B),

(2) secar la capa de pretratamiento integrada, formada a partir de la composición de recubrimiento (B), en cuyo caso el secamiento se realiza preferentemente a PMT (Peak-Metal-Temperature o temperatura máxima del metal) por debajo de la temperatura de inicio de DMA para la reacción de los componentes entrelazables del sistema aglutinante (BM),

(3) aplicar una capa de barniz de acabado (D) a la capa de pretratamiento integrada, secada de acuerdo con la etapa (2), y

(4) curar conjuntamente las capas de composición de recubrimiento (B) y de barniz de acabado (D),

en cuyo caso el sistema aglutinante (BM) contiene al menos un aglutinante hidrosoluble o dispersable en agua a base de poliésteres y/o poliuretanos.

Descripción de la invención

La composición acuosa de imprimación-recubrimiento (B)

La composición acuosa, preferiblemente entrelazable de imprimación-recubrimiento (B), con la cual se forma la capa integrada de pretratamiento, reúne las propiedades de una composición de pretratamiento y de una imprimación (Primer). La expresión "capa integrada de pretratamiento" en el sentido de la invención significa que la composición acuosa de imprimación-recubrimiento (B) se aplica directamente a la superficie metálica sin efectuar previamente un pretratamiento inhibidor de corrosión, como por ejemplo la pasivación, la aplicación de una capa de conversión o la fosfatación. La capa integrada de pretratamiento combina la capa de pasivación con el imprimado orgánico en una única capa. El término "superficie metálica" en este caso no puede equipararse absolutamente al metal pulido, sino que describe la superficie que se forma inevitablemente en el manejo habitual con el metal en ambiente atmosférico o al limpiar el metal antes de aplicar la capa integrada de pretratamiento. El metal propiamente dicho puede tener además, por ejemplo, una película de humedad o una capa delgada de óxido o de hidróxido.

La composición acuosa de imprimado-recubrimiento (B), con la cual se forma la capa integrada de pretratamiento, contiene al menos un sistema aglutinante (BM), al menos un componente de material de carga (BF), al menos un componente anticorrosivo (BK) y componentes volátiles (BL).

5 Como componentes volátiles (BL) se definen aquellos componentes de la composición de recubrimiento (B), que se eliminan completamente del ensamblaje de capas al secar (B) en la etapa (2) del proceso de la invención, y principalmente al curar la composición de recubrimiento (B) y el barniz de acabado (D) en la etapa (4) del proceso de la invención.

Es esencial para la invención que el contenido de solvente orgánico en la composición de recubrimiento (B) sea menor al 5% en peso, respecto de los componentes volátiles (BL) de la composición de recubrimiento (B).

10 La cantidad de los componentes volátiles (BL) en la composición de recubrimiento (B) puede variar ampliamente, en cuyo caso la proporción de componentes volátiles (BL) a componentes no volátiles de la composición de recubrimiento (B) por lo regular se encuentra entre 10:1 y 1:10, preferentemente entre 5:1 y 1:5, particularmente preferible entre 4:1 y 1:4.

El sistema aglutinante (BM)

15 Los sistemas aglutinantes (BM) comprenden por lo regular las partes en la composición acuosa de imprimación-recubrimiento (B), que son responsables de la formación de película.

20 Las capas aplicadas en el caso del recubrimiento de bandas de metal ("coil coating") tienen que tener una flexibilidad suficiente para soportar la transformación de las bandas metálicas sin un daño, principalmente por desgarre o desprendimiento de capas del recubrimiento. Por lo tanto, para los sistemas aglutinantes (BM), los aglutinantes adecuados también contienen preferentemente unidades estructurales que garantizan la flexibilidad necesaria, particularmente preferible segmentos blandos.

25 Los sistemas aglutinantes (BM) entrelazables preferidos según la invención forman una red polimérica al curar de manera térmica y/o fotoquímica y comprenden componentes entrelazables de manera térmica y/o fotoquímica. Los componentes entrelazables en el sistema aglutinante (BM) pueden ser de bajo peso molecular, oligómeros o polímeros y por lo regular tienen al menos dos grupos entrelazables. Los grupos entrelazables pueden ser grupos funcionales reactivos que pueden reaccionar tanto con grupos de su tipo ("consigo mismos"), como con grupos funcionales reactivos complementarios. En este caso son concebibles diferentes posibilidades de combinación. El sistema aglutinante (BM) entrelazable puede comprender, por ejemplo, un aglutinante polimérico que no es entrelazable por sí mismo, y comprender uno o varios reticulantes (V) de bajo peso molecular u oligoméricos. De modo alternativo, el aglutinante polimérico también puede tener grupos entrelazables por sí mismos, que pueden reaccionar con otros grupos entrelazables en el polímero y/o en un reticulador empleado adicionalmente. Particularmente se usan de manera preferida oligómeros o polímeros que tienen grupos entrelazables, los cuales se entrelazan entre sí usando reticulantes (V).

35 Los sistemas aglutinantes (BM) térmicamente entrelazables preferidos se entrelazan al calentar la capa aplicada a temperaturas por encima de la temperatura ambiente y tienen preferentemente grupos entrelazables que no reaccionan o solo reaccionan en una fracción muy pequeña. Se emplean preferentemente tales sistemas aglutinantes (BM) térmicamente entrelazables cuya reticulación empiece a temperaturas de inicio de DMA por encima de 60 °C, preferiblemente por encima de 80 °C, particularmente preferible por encima de 90 °C (medidas en un DMA IV de la empresa Rheometric Scientific a una velocidad de calentamiento de 2 K/min, una frecuencia de 1 Hz y una amplitud de 0,2 % con el método de medición "modo extensible - extensible apagado" en el modo "Delta", en cuyo caso la situación de la temperatura de inicio de DMA se determina de manera conocida por medio de la extrapolación del recorrido, dependiente de la temperatura, de E' y/o de tanδ).

45 Aglutinantes adecuados para los sistemas aglutinantes entrelazables (BM) son preferiblemente poli(met)acrilatos, poli(ésteres de vinilo) parcialmente saponificados, poliésteres, resinas alquídicas, polilactonas, policarbonatos, poliéteres, resinas epóxicas, productos de adición de resina hipóxica-amina, poliureas, poliamidas, poliimidias o poliuretanos, hidrosolubles o dispersables en agua, en cuyo caso se prefieren sistemas aglutinantes (BM) entrelazables, hidrosolubles o dispersables en agua, a base de poliésteres, resinas epóxicas o productos de adición de resina epóxicas-amina, poli(met)acrilatos y poliuretanos. Muy particularmente se prefieren sistemas aglutinantes entrelazables (BM) hidrosolubles o dispersables en agua a base de poliésteres y principalmente de poliuretanos.

50 Como sistemas aglutinantes (BM) hidrosolubles o dispersables en agua a base de epóxidos o productos de adición de epóxido-amina son adecuados los polímeros epoxifuncionales que pueden prepararse de manera conocida mediante reacción de monómeros epoxifuncionales tales como, por ejemplo, bisfenol-A-éter de diglicidilo, bisfenol-F-éter de diglicidilo o hexanodiol-éter de diglicidilo, con alcoholes tales como, por ejemplo, bisfenol-A o bisfenol-F. Como segmentos blandos son adecuados principalmente segmentos de polioxietileno y/o polioxipropileno, los cuales

se incorporan ventajosamente mediante el uso de bisfenol-A etoxilado y/o propoxilado. Para mejorar la adhesividad, una parte de los grupos epóxicos de los polímeros epóxicos funcionales antes mencionados puede hacerse reaccionar con aminas para generar productos de adición de resina epóxica-amina, principalmente con aminas secundarias tales como, por ejemplo, dietanolamina o N-metilbutanolamina. Para la preparación de resinas epóxicas preferiblemente se emplean unidades monoméricas que además de los grupos epóxicos libres de la resina epóxica tenga otros grupos funcionales que puedan reaccionar con grupos de su tipo ("consigo mismos") o con grupos funcionales reactivos complementarios, principalmente con reticulantes (V). En este caso se trata principalmente de grupos hidroxilo. Resinas epóxicas adecuadas o productos adecuados de adición de resina epóxica-amina se encuentran comercialmente disponibles. Otras particularidades de la resinas epóxicas están expuestas, por ejemplo, en "Epoxy Resins" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª. Edición, 2000, Electronic Release.

En calidad de sistemas aglutinantes (BM) hidrosolubles o dispersables en agua a base de poli(met)acrilatos principalmente son adecuados los (co)polímeros en emulsión, principalmente dispersiones de poli(met)acrilatos estabilizadas de modo aniónico, que pueden obtenerse habitualmente a partir de ácido (met)acrílico y/o derivados de ácido (met)acrílico, tales como principalmente ésteres de ácido (met)acrílico, como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de butilo o (met)acrilato de 2-etilhexilo y/o monómeros aromáticos de vinilo como estireno, así como opcionalmente comonómeros entrelazantes. La flexibilidad de los sistemas aglutinantes (BM) puede ajustarse en teoría de manera conocida mediante la proporción de monómeros "duros", es decir de monómeros que forman homopolímeros con temperatura de transición vítrea comparativamente alta, como metacrilato de metilo o estireno, a monómeros "blandos", es decir monómeros que forman homopolímeros con temperatura de transición vítrea comparativamente baja, como acrilato de butilo o acrilato de 2-etilhexilo. Para preparar las dispersiones de poli(met)acrilato preferiblemente se emplean además monómeros que tienen grupos funcionales que pueden reaccionar con grupos de su tipo ("consigo mismos") o con grupos funcionales reactivos complementarios, principalmente con reticulantes. En este caso se trata principalmente de grupos hidroxilo que se incorporan a los poli(met)acrilatos usando monómeros como (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilamida de N-metilol o también de (met)acrilatos de epoxi, seguido de hidrólisis. Dispersiones adecuadas de poli(met)acrilato se encuentran comercialmente disponibles.

Los sistemas aglutinantes (BM) hidrosolubles o dispersables en agua, preferidos según la invención, a base de poliésteres pueden sintetizarse de manera conocida a partir de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes de bajo peso molecular, así como opcionalmente otros monómeros. Otros monómeros comprenden principalmente monómeros con efecto ramificado, como por ejemplo ácidos carboxílicos y dialcoholes trifuncionales o de una funcionalidad más alta. Para el uso de sistemas aglutinantes (BM) en el recubrimiento de bandas metálicas, preferiblemente se emplean poliésteres con pesos moleculares comparativamente bajos, preferiblemente aquellos con pesos moleculares promedio en número Mn entre 500 y 10.000 daltons, preferiblemente entre 1.000 y 5.000 daltons. La determinación de los pesos moleculares promedio en número se efectúa por medio de cromatografía de permeación de gel, de acuerdo con las normas DIN 55672-1 a -3.

La dureza y la flexibilidad de los sistemas aglutinantes basados en los poliésteres, pueden ajustarse de una manera en principio conocida, a través de la proporción de monómeros "duros", es decir monómeros que forman homopolímeros que tienen una temperatura de transición vítrea comparativamente alta, a monómeros "suaves", es decir monómeros que forman homopolímeros que tienen una temperatura de transición vítrea comparativamente baja. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos "duros" incluyen los ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados hidrogenados, tal como el ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido hexahidroftálico y también sus derivados, tales como, más particularmente, los anhídridos o ésteres, por ejemplo. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos "suaves" incluyen en particular los ácidos alifáticos α,ω -dicarboxílicos, que tienen al menos 4 átomos de carbono, tales como el ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodióico o ácidos grasos dimeros. Ejemplos de dialcoholes "duros" incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol o 1,4-ciclohexanodimetanol. Ejemplos de dialcoholes "suaves" incluyen dietilenglicol, trietilenglicol, α,ω -dialcoholes alifáticos que tienen al menos 4 átomos de carbono, tal como el 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol o 1,12-dodecanol.

La preparación de los poliésteres disponibles comercialmente se describe en, por ejemplo, la obra estándar Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (Enciclopedia de la química industrial), 3. Edición, volumen 14, Urban & Schwarzenberg, Munich, Berlín, 1963, páginas 80 a 89 y páginas 99 a 105.

Para la generación de hidrosolubilidad o dispersabilidad en el agua, a las moléculas de poliéster se incorporan grupos capaces de formar preferiblemente aniones, y estos grupos después de su neutralización aseguran que la resina de poliéster pueda ser dispersada establemente en agua. Grupos adecuados, capaces de formar aniones, son preferiblemente el carboxilo, el de ácido sulfónico y grupos de ácidos fosfónicos, más preferiblemente los grupos carboxilo. El índice ácido según DIN EN ISO 3682 de las resinas de poliéster, está preferiblemente entre 10 y 100 mg de KOH/g, más preferiblemente entre 20 y 60 mg de KOH/g. Para neutralizar preferiblemente 50 a 100 % molar, más preferiblemente de 60 a 90 % molar, de los grupos que son capaces de formar aniones, se prefiere asimismo usar amoniaco, aminas y/o alcoholes de amino, tal como la di- y trietilamina, dimetilaminoetanolamina, diisopropanolamina, morfolinás y/o N-alquil morfolinás, por ejemplo. Como grupos de reticulación preferiblemente se

emplean grupos hidroxilo, en cuyo caso los índices de acuerdo con DIN EN ISO 4629 del poliéster dispersable en agua se encuentran preferentemente entre 10 y 200 y particularmente preferible entre 20 y 150.

A continuación, los poliésteres preparados de esta manera se dispersan en agua y se ajusta el contenido de sólidos deseado de la dispersión.

- 5 El contenido de sólidos de las dispersiones de poliéster preparadas de esta manera se encuentra preferiblemente entre el 5% y el 50% en peso, más preferiblemente entre 10 y 40% en peso.

10 Los sistemas aglutinantes (BM) basados en poliuretanos, que son particularmente preferidos de acuerdo con la invención, pueden obtenerse preferiblemente de los poliésteres antes mencionados, como precursores funcionales de hidroxilo mediante reacción con di- o poliisocianatos adecuados. La preparación de los poliuretanos adecuados se describe en DE-A-27 36 542, por ejemplo.

15 Para generar la hidrosolubilidad o dispersabilidad en agua, a la molécula de poliuretano se incorporan grupos capaces de formar aniones; después de su neutralización, estos grupos aseguran que la resina de poliuretano pueda dispersarse establemente en agua para producir una dispersión de poliuretano. Grupos adecuados, capaces de formar aniones son preferiblemente los grupos de carboxilo, de ácido sulfónico y de ácido fosfónico, particularmente preferible los grupos carboxilo. El índice ácido de los poliuretanos dispersables en agua de acuerdo con DIN EN ISO 3682 se encuentra preferentemente entre 10 y 80 mg KOH/g, particularmente preferible entre 15 y 40 mg KOH/g. Como grupos reticulantes se emplean preferiblemente grupos hidroxilo, en cuyo caso los índices de OH de los poliuretanos dispersables en agua de acuerdo con DIN EN ISO 4629 están preferentemente entre 10 y 200 y particularmente preferible entre 15 y 80.

20 Poliuretanos dispersables en agua, particularmente preferidos se sintetizan a partir de los precursores hidroxifuncionales de poliéster, tal como se describen previamente a manera de ejemplo, los cuales se hacen reaccionar preferiblemente con mezclas de compuestos de bisisocianato, tales como preferiblemente el hexametilendiisocianato, isoforona-diisocianato, TMXDI 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil-isocianato, 4,4'-metilenbis(fenilisocianato), 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benceno, otros dioles, tales como principalmente neopentilglicol y compuestos
25 capaces de formar aniones, tales como principalmente el ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico, para generar el poliuretano. Opcionalmente, los poliuretanos pueden ser sintetizados ramificados usando proporcionalmente polioles, preferiblemente trioles, y más particularmente trimetilpropano.

Muy particularmente preferible se realiza la reacción de las unidades estructurales previamente mencionadas en una proporción de los grupos isocianato a los grupos hidroxilo de 1,4 : 1,005, preferiblemente entre 1,3 : 1,05.

30 En otra forma de realización muy particularmente preferida de la invención, los grupos isocianato no reaccionados son convertidos en al menos 25, preferiblemente al menos 50% molar, respecto de los grupos isocianato no reaccionados, con aminas y/o aminoalcoholes poco volátiles, tales como principalmente trietanolamina, dietanolamina o metiletanolamina, y simultáneamente una parte de los grupos capaces de formar aniones se neutraliza con las aminas y/o aminoalcoholes.

35 Los grupos isocianato que eventualmente queden sin reaccionar se hacen reaccionar preferiblemente con agentes de bloqueo, tales como principalmente alcoholes monofuncionales, preferiblemente propanoles o butanoles, hasta que contenido de grupos isocianatos libres sea menor del 0.1%, preferiblemente menor del 0.05%.

40 En la etapa final de la preparación de la dispersión del poliuretano, con fin de neutralizar preferiblemente del 50 al 100% molar, más preferiblemente del 60 al 90% molar de los grupos capaces de formar aniones, se prefieren usar amoníaco, aminas y/o amino-alcoholes, tales como la di- y tri-etanolamina, dimetiletanolamina, diisopropanolamina, morfolininas y/o N-alquil morfolininas, por ejemplo, y particular preferencia se da a la dimetiletanolamina.

A continuación, los poliuretanos preparados de esta manera se dispersan en agua y se ajusta el contenido de sólidos deseado de la dispersión.

45 El contenido de sólidos de las dispersiones de poliuretanos preparadas de esta manera se encuentra preferiblemente entre el 5 y 50% en peso, particularmente preferible entre 10 y 40% en peso.

50 En una forma particularmente preferida de realización de la invención, al menos uno de los componentes previamente descritos del sistema aglutinante, principalmente los componentes previamente descritos de poliéster y poliuretano, se prepara en forma de una dispersión acuosa, particularmente baja en solvente, y el solvente se retira principalmente mediante destilación, principalmente después de la producción del aglutinante y antes de su dispersión en agua de una manera conocida por el experto en la materia. La dispersión acuosa de los componentes aglutinantes, principalmente las dispersiones de poliéster y poliuretano, se ajusta preferiblemente a un contenido de

solvente residual de menos de 1.5% en peso, particularmente preferible de menos de 1% en peso y muy particularmente preferible de menos de 0.5% en peso, respecto de los componentes volátiles de la dispersión.

Los reticulantes (V) preferiblemente hidrosolubles o dispersables en agua para el entrelazamiento térmico de los polímeros previamente mencionados son conocidos por el experto en la materia.

5 Para el entrelazamiento de los polímeros epoxifuncionales, en calidad de reticulantes (V) son adecuados, por ejemplo, poliaminas tales como preferentemente dietilentriamina, productos de adición de amina o poliaminoamidas. Particularmente preferidos para polímeros epoxifuncionales son reticulantes (V) a base de anhídridos de ácido carboxílico, resinas de melamina y poliisocianatos opcionalmente bloqueados.

10 Principalmente, en la presente invención se emplean reticulantes (V) bajos en solvente con contenidos de solventes residuales de menos de 1,0 % en peso, particularmente preferible de menos de 0,5 % en peso y muy particularmente preferible de menos de 0,2 % en peso, respecto de los componentes volátiles de los reticulantes.

Para el entrelazamiento de los polímeros preferidos que contienen grupos hidroxilo particularmente se prefieren como reticulantes (V) resinas de melamina, resinas de aminoplastos y, poliisocianatos preferiblemente bloqueados.

15 De manera muy particularmente preferida para el entrelazamiento de los polímeros que contienen grupos hidroxilo se prefieren los derivados de melamina, tales como hexabutoximetilmelamina y principalmente la hexametoximetilmelamina altamente reactiva, y/o resinas de aminoplastos opcionalmente modificadas. Reticulantes (V) de este tipo se encuentran comercialmente disponibles (a manera de ejemplo como Luwipal® de la BASF AG). En la presente invención se emplean principalmente resinas de melamina bajas en solvente, con contenidos de solvente residual de menos de 1,0 % en peso, particularmente preferible de menos de 0,5 % en peso y muy particularmente preferible de menos de 0,2 % en peso, respecto de los componentes volátiles de la preparación de resina de melamina.

20 Los poliisocianatos, preferentemente bloqueados, adecuados como reticulantes (V) para los polímeros preferidos que contienen grupos hidroxilo, son principalmente oligómeros de diisocianato tales como trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, pentametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, heptametilendiisocianato, etilendiisocianato, trimetilhexandiisocianato o diisocianatos alifáticos acíclicos que contienen un grupo cíclico en su cadena de carbonos, tales como diisocianato, derivados de ácidos grasos dímeros, tal como se comercializan bajo la denominación comercial DDI 1410 por la empresa Henkel y se describen en las memorias de patentes WO 97/49745 y WO 97/49747. En el contexto de la presente invención, debido a sus dos grupos isocianato enlazados exclusivamente a grupos alquilos, a pesar de sus grupos cíclicos, estos últimos deben contarse entre los diisocianatos alifáticos acíclicos. De los diisocianatos mencionados previamente, es particularmente preferible emplear hexametilendiisocianato. Preferiblemente se usan oligómeros que contienen grupos de isocianurato, urea, uretano, biureta, uretdiona, iminooxadiazindiona, carbodiimida y/o alofanato.

25 En el bloqueo de los poliisocianatos se hacen reaccionar un grupo isocianato con un medio de bloqueo, el cual se disocia nuevamente al calentar a altas temperaturas. Ejemplos de medios de bloqueo se describen a manera de ejemplo en DE-A-199 14 896, columnas 12 y 13.

Para acelerar el entrelazamiento se adicionan preferiblemente catalizadores adecuados de manera conocida.

En otra forma de realización de la invención, el entrelazamiento en el sistema aglutinante (BM) también puede efectuarse de modo fotoquímico. El término "entrelazamiento fotoquímico" debe incluir el entrelazamiento con todos los tipos de radiación de alta energía tales como, por ejemplo, radiación UV, VIS, NIR o de electrones.

40 Sistemas hidrosolubles o dispersables en agua, fotoquímicamente entrelazables (BM) comprenden generalmente compuestos oligoméricos o poliméricos que tienen grupos entrelazables fotoquímicamente y también, opcionalmente, diluyentes reactivos, por lo regular compuestos monoméricos. Los diluyentes reactivos tienen una viscosidad menor que los compuestos oligoméricos o poliméricos. Asimismo, por lo regular son necesarios uno o más fotoiniciadores para el entrelazamiento fotoquímico.

45 Ejemplos de sistemas aglutinantes (BM) entrelazables fotoquímicamente incluyen los (met)acrilatos polifuncionales hidrosolubles o dispersables en agua, (met)acrilatos, (met)acrilatos de uretano, (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de epoxi, (met)acrilatos de carbonato, y poliéter-(met)acrilato, opcionalmente en combinación con los diluyentes reactivos, tales como (met)acrilato de metilo, di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de hexandiol o tri(met)acrilato detrimetilolpropano. Otros detalles sobre los aglutinantes curables por radiación adecuados pueden encontrarse en WO-A- 2005/080484, páginas 3 a 15, por ejemplo. Fotoiniciadores adecuados se encuentran en el mismo texto en las páginas 18 y 19.

Asimismo, para el desempeño de la presente invención también es posible usar sistemas aglutinantes (BM) que pueden curar en combinación de modos térmico y fotoquímico (dual-cure-Systems o sistemas de curación doble).

5 Con base en las fracciones no volátiles en el sistema aglutinante (BM), el contenido del reticulante (V) en el sistema aglutinante (BM) es preferiblemente de y 60% en peso, más preferiblemente entre el 7,5 y el 50% en peso, con base en el sistema aglutinante (BM).

10 En otra forma de realización de la invención, los sistemas aglutinantes (BM) se secan físicamente; es decir, no se entrelazan, o solamente en una extensión muy pequeña, durante la formación de la capa de barniz que se realiza preferiblemente mediante el secado de la composición de recubrimiento (B); es decir, mediante el retiro del solvente. Para los sistemas de secado físico se emplean preferiblemente los sistemas aglutinantes (BM) hidrosolubles o dispersables en agua, principalmente los sistemas aglutinantes (BM) mencionados previamente a base de poliuretano, en cuyo caso por lo regular no están presentes los reticulantes (V) y principalmente otros componentes que apoyan el entrelazamiento, como los catalizadores o iniciadores en la composición de recubrimiento (B).

15 La composición de recubrimiento (B) usada de acuerdo con la invención, contiene preferiblemente del 10 al 90%, más preferiblemente del 15 al 85%, más particularmente del 20 al 80%, en peso del sistema aglutinante (BM), con base en los constituyentes no volátiles de la composición de recubrimiento (B).

El componente de material de carga (BF)

El componente de material de carga (BF), preferiblemente inorgánico, empleado de acuerdo con la invención comprende preferentemente materiales de carga clásicos, pigmentos inorgánicos que dan color y/o efecto y/o pigmentos conductivos.

20 Materiales de carga clásicos que sirven principalmente para compensar las irregularidades del sustrato y/o para incrementar la resistencia a impactos de la capa producida a partir de la composición de recubrimiento (B) son preferiblemente creta, hidróxidos tales como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio, así como filosilicatos tales como talco o caolín, en cuyo caso particularmente se prefiere talco.

25 Los pigmentos de color y/o efecto usados son preferiblemente pigmentos inorgánicos, tales como principalmente pigmentos blancos y pigmentos negros. Pigmentos blancos preferidos son óxidos de silicio, óxido de aluminio y principalmente óxido de titanio así como sulfato de bario. Pigmentos negros preferidos son óxidos de hierro y principalmente grafito y negro de carbón.

30 Pigmentos conductivos usados son preferiblemente los fosfuros, carburo de vanadio, nitruro de titanio y sulfuro de molibdeno. Aditivos de esta clase sirven, por ejemplo, para mejorar la soldabilidad del recubrimiento formado de la composición de recubrimiento (B). Pigmentos conductivos preferidos usados son los fosfuros de metal de Zn, Al, Si, Mn, Cr, Ni o, principalmente, Fe, como se describe en WO 03/062327 A1, por ejemplo. El polvo de zinc se usa con preferencia particular como un pigmento conductivo.

35 Los materiales de carga contenidos en el componente de material de carga (BF) tienen preferiblemente un diámetro promedio de partículas el cual no excede el espesor del recubrimiento de pretratamiento integrado, endurecido. El límite superior del grano del componente de material de carga (BF) medido de acuerdo con EN ISO 1524:2002 es preferiblemente menor de 15 μm , más preferiblemente menor de 12 μm y en particular, menor de 10 μm .

El componente de material de carga (BF) tiene de manera particularmente preferida contenidos de solvente residual de menos de 1% en peso, principalmente de menos de 0,5% en peso, cada caso respecto de (BF). Muy particularmente se prefiere que el componente de material de carga (BF) sea libre de solventes.

40 La composición de recubrimiento (B) usada de acuerdo con la invención, contiene preferiblemente del 5 al 80%, más preferiblemente del 10 al 70%, y en particular, del 15 al 65% en peso de materiales de carga (BF), con base en los constituyentes no volátiles de la composición de recubrimiento (B).

El componente anticorrosivo (BK)

45 El componente anticorrosivo (BK) empleado de acuerdo con la invención contiene preferentemente pigmentos inorgánicos anticorrosivos como, principalmente, fosfato de aluminio, fosfato de zinc, fosfato de zinc-aluminio, óxido de molibdeno, molibdato de zinc, molibdato de calcio-cinc, metaborato de zinc o metaborato de bario monohidrato. En una forma de realización particularmente preferida de la invención, se emplean tales pigmentos anticorrosivos en combinación con dióxido de silicio amorfo, el cual está modificado con iones de metal. Los iones de metal se seleccionan preferentemente del grupo compuesto por iones de metal alcalino, iones de metal alcalinotérreo, iones de metal lantánido así como iones de zinc y aluminio, en cuyo caso particularmente se prefieren iones de calcio. El

50

dióxido de silicio amorfo, modificado con iones de calcio, puede adquirirse como un producto usual en el comercio bajo la marca Shieldex ® (empresa Grace GmbH & Co. KG).

5 Además, en calidad de componente de las preparaciones de pigmento anticorrosivo pueden emplearse también alcóxidos diméricos, oligoméricos o poliméricos de aluminio o titanio, opcionalmente en calidad de productos de adición con compuestos que contienen fósforo, tal como se describe en WO 03/062328 A1.

10 Los pigmentos anticorrosivos contenidos en el componente anticorrosivo (BK) tienen preferentemente diámetros medios de partícula que no sobrepasan el espesor de la capa de pretratamiento integrada, endurecida. El límite superior del grano de los pigmentos anticorrosivos (BK), medido según la EN ISO 1524:2002, se encuentra preferiblemente por debajo de 15 µm, particularmente preferible por debajo de 12 µm y principalmente por debajo de 10 µm.

De modo particularmente preferido, el componente anticorrosivo (BK) tiene contenidos de solvente residual de menos de 1 % en peso, principalmente de menos de 0,5 % en peso, cada caso respecto de (BK).

15 Asimismo, en lugar o además de los pigmentos anticorrosivos inorgánicos antes mencionados, en el componente anticorrosivo (BK) también pueden estar presentes anticorrosivos orgánicos de bajo peso molecular y/o poliméricos. Como agentes anticorrosivos orgánicos se prefiere usar copolímeros de ácidos dicarboxílicos insaturados y olefinas tales como se describen, por ejemplo, en WO 2006/079628 A1, y muy particularmente se prefiere usar copolímeros de monómeros con heterociclos de nitrógeno, monómeros con grupos ácidos y monómeros aromáticos de vinilo, tal como se describen en WO 2007/125038 A1. Muy particularmente preferible las dispersiones acuosas de los copolímeros descritos en WO 2007/125038 se ajustan en otra etapa de la elaboración a contenidos de solvente residual de menos de 1 % en peso, preferentemente de menos de 0,5 % en peso y principalmente de menos de 0,2 % en peso, cada caso respecto de los componentes volátiles de la dispersión acuosa.

20 El componente anticorrosivo (BK) contiene de manera muy particularmente preferida al menos una combinación de agente anticorrosivo inorgánico y orgánico, en cuyo caso principalmente la combinación precedente contiene contenidos de solvente residual de menos de 1 % en peso, preferentemente de menos de 0,5 % en peso, cada caso respecto de los componentes volátiles del componente anticorrosivo (BK).

La composición de recubrimiento (B) empleada según la invención contiene preferentemente 1 a 50% en peso, particularmente preferible 2 a 40% en peso y principalmente 3 a 35 % en peso del componente anticorrosivo (BK), respecto de los componentes no volátiles de la composición de recubrimiento (B).

Los otros componentes de la composición de recubrimiento (B)

30 Como otros componentes, la composición de recubrimiento según la invención comprende agua y opcionalmente de manera preferida solventes orgánicos compatibles con agua en calidad de otros componentes volátiles (BL), los cuales se retiran durante el secado y principalmente durante el curado de la composición de recubrimiento (B).

35 Entre los solventes teóricamente posibles de acuerdo con las condiciones del proceso y el tipo de los componentes empleados, el experto en la materia encuentra una selección adecuada. Ejemplos de solventes orgánicos preferidos que preferentemente son compatibles con agua, comprenden éter, poliéter, como polietilenglicol, éter alcoholes como, como butilglicol o metoxipropanol, acetatos de éter glicol como acetato de butilglicol, cetonas, como acetona, metiletilcetona, alcoholes, como metanol, etanol o propanol. Además pueden usarse en cantidades inferiores solventes hidrófugos tales como principalmente cortes de bencina y aromáticos, en cuyo caso tales solventes se emplean más como aditivos para controlar propiedades específicas del barniz.

40 Más allá de los componentes antes mencionados, la composición de recubrimiento (B) puede comprender uno o más aditivos. Aditivos de este tipo se usan para controlar en forma fina las propiedades de la composición de recubrimiento (B) y/o de la capa producida por la composición de recubrimiento (B). Por lo regular, los aditivos están contenidos en la composición de recubrimiento (B) hasta en un 30% en peso respecto de la composición de recubrimiento, preferiblemente hasta 25% en peso, principalmente hasta 20% en peso.

45 Ejemplos de aditivos adecuados son auxiliares de reología, pigmentos orgánicos que dan color y/o efecto, absorbentes de UV, protectores de luz, trampas de radicales, iniciadores para la polimerización por radicales libres, catalizadores para el entrelazamiento térmico, fotoiniciadores, aditivos de deslizamiento, inhibidores de polimerización, antiespumantes, emulsionantes, desgasificadores, humectantes y dispersantes, promotores de adherencia, agentes de nivelación, auxiliares de formación de película, espesantes, agentes ignífugos, desecadores, agentes que impiden despellejar, ceras opacificantes, tal como se conocen del libro de texto "Lackadditive" (Aditivos de barnices) de Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, Nueva York, 1998. Preferiblemente se emplean aditivos con un contenido bajo de solvente residual en la preparación de los aditivos, como principalmente agentes dispersantes bajos en solventes, agentes de nivelación bajos en solventes y antiespumantes bajos en solventes, los

cuales emplean principalmente contenidos de solvente residual de menos de 1 % en peso, preferiblemente de menos de 0,8 % en peso y principalmente de menos de 0,5 % en peso, respectivamente con base en la fase volátil del aditivo.

5 La composición de recubrimiento (B) se prepara mezclando de modo intenso los componentes con el solvente. El experto en la materia conoce aparatos adecuados de mezcla y dispersión.

Las etapas de proceso del proceso de acuerdo con la invención

En la etapa (1) del proceso de la invención se aplica a la composición de recubrimiento (B) sobre la superficie metálica de la banda de metal.

10 La superficie de metal puede limpiarse previamente de manera opcional. Si la etapa de proceso (1) se efectúa inmediatamente después de un tratamiento de la superficie metálica, por ejemplo una galvanización electrolítica o una galvanización por inmersión de material fundido de la superficie metálica, entonces la composición de recubrimiento (B) por lo regular puede aplicarse sobre la banda de metal sin limpieza previa. Si las bandas de metal que van a recubrirse se almacenan y/o se transportan antes del recubrimiento con la composición de recubrimiento (B), entonces las mismas por lo regular se recubren con aceites anticorrosivos o incluso se contaminan de otra manera de modo que se hace necesaria una limpieza de la banda de metal antes de la etapa de proceso (1). La limpieza puede efectuarse de acuerdo con métodos conocidos por el experto en la materia, productos habituales de limpieza.

15

La aplicación de la composición de recubrimiento (B) sobre la banda puede efectuarse por rociado, vaciado o preferiblemente con rodillos.

20 En el caso del barnizado preferido por rodillos, el rodillo giratorio de recogida (pick-up) se sumerge en un depósito de la composición de recubrimiento (B) y en esta forma recoge la composición de recubrimiento (B) que se va a aplicar. Esta composición se transfiere desde el rodillo de recogida, directamente o por medio de un rodillo de transferencia, al rodillo giratorio de aplicación. De ésta se transfiere la composición de recubrimiento (B) a la banda y la aplicación se efectúa mediante el proceso de recubrimiento del rodillo adelante ("Forward-Roller-Coating") (transferencia co-direccional) o también mediante la transferencia contradireccional o el proceso de recubrimiento del rodillo reverso (método de "reverse-roller-coating").

25

30 Ambas técnicas son posibles para el proceso de la invención, y se prefiere el método de recubrimiento de rodillo adelante (transferencia co-direccional). La velocidad de la banda está preferiblemente entre 80 y 150 m/min, más preferiblemente entre 100 y 140 m/min. El rodillo de aplicación preferiblemente tiene una velocidad de rotación que es 110 a 125% de la velocidad de la banda, y el rodillo de recogida tiene una velocidad de rotación que es de 15 a 40% de la velocidad de la banda.

La composición de recubrimiento (B) en otra modalidad de la invención, puede bombearse directamente dentro de una hendidura entre dos rodillos, lo cual también se denomina el método "nip-feed" (alimentación por agarre).

35 La velocidad de la banda de metal se selecciona por el experto en la materia de acuerdo con las condiciones de secado para la composición de recubrimiento (B) en la etapa (2). Por lo regular, se ha encontrado que son apropiadas velocidades de la banda metálica de 20 a 200 m/min, preferiblemente de 80 a 150 m/min, más preferiblemente de 100 a 140 m/min, y la velocidad de la banda metálica tiene que ajustarse a los métodos de aplicación antes mencionados.

40 Para el secado de la capa de la composición de recubrimiento (B), formada sobre la banda metálica, es decir para retirar los componentes volátiles (BL) de la composición de recubrimiento (B), la banda metálica, recubierta según la etapa (1), se calienta por medio de un dispositivo adecuado. El calentamiento puede efectuarse por transferencia térmica convectiva, irradiación con radiación infrarroja cercana o lejana y/o en el caso de sustratos de metal apropiados, más particularmente el hierro, por medio de inducción eléctrica. El solvente también puede retirarse por contacto con un flujo de gas, en cuyo caso es posible una combinación con el calentamiento descrito anteriormente.

45 De acuerdo con la invención, se prefiere que el secado de la capa formada a partir de la composición de recubrimiento (B) sobre la banda de metal se realicen de manera que la capa después del secado todavía se ajuste a un contenido residual de componentes volátiles (BL) no mayor del 10% en peso, con base en la composición de recubrimiento (B), preferiblemente no mayor del 8% en peso, más preferiblemente no mayor del 6% en peso. La determinación del contenido residual de los componentes volátiles (BL) de la composición de recubrimiento se efectúa por métodos conocidos, preferiblemente por medio de la cromatografía de gas, particularmente preferible en combinación con una termogravimetría.

50

5 El secado de la composición de recubrimiento se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas máximas que se encuentran sobre el metal (temperatura máxima del metal (PMT), la cual se puede determinar, por ejemplo, por la medición infrarroja sin contacto o usando tiras indicadoras de temperatura) de 40 a 120°C, preferiblemente entre 50 y 110°C, más preferiblemente entre 60 y 100°C, en cuyo caso la velocidad de la banda de metal y con ésta el tiempo de residencia en la región de secado de la instalación de recubrimiento de la banda se ajustan de una manera conocida por el experto en la materia de modo que se ajuste según la invención el contenido residual preferido de componentes volátiles (BL) en la capa formada a partir de la composición de recubrimiento (B) después de dejar la región de secado.

10 Con preferencia particular, el secado de la composición de recubrimiento (B) se lleva a cabo a la PMT (temperatura máxima del metal) debajo de la temperatura de inicio de DMA para la reacción de los componentes entrelazables en la composición de recubrimiento (B) (medida en un DMA IV de Rheometric Scientific con un régimen de calentamiento de 2 K/min, una frecuencia de 1 Hz y una amplitud del 0.2%, usando el método de medición "modo extensible- extensible apagado" en el modo "delta", y la posición de la temperatura de inicio de DMA se determinada en una manera conocida por extrapolación del curso dependiente de temperatura de E' y/o de tan δ). Con muy particular preferencia, el secado se lleva a cabo a PMT que se encuentran a 5K, más particularmente a 10K, por debajo de la temperatura de inicio de DMA para la reacción de los componentes entrelazables en la composición de recubrimiento (B).

20 Para la simulación en laboratorio de la aplicación de la composición de recubrimiento (B) en el proceso de recubrimiento de banda, la composición de recubrimiento (B) se aplica preferiblemente usando raspadores en barra sobre placas del sustrato que va a recubrirse con un espesor de capa mojada comparable con el recubrimiento de la banda de metal. La simulación en laboratorio de secado de la composición de recubrimiento (B) en el proceso de recubrimiento de banda se realiza preferentemente en un horno de aire forzado, en cuyo caso se ajustan las PMT (Peak-Metal-Temperatures) comparables con el recubrimiento de banda metálica.

25 El espesor de la película secada de la composición de recubrimiento (B) producida de acuerdo con la etapa (2) del proceso por lo regular es generalmente de 1 y 15 μm , preferiblemente entre 2 y 12 μm , particularmente preferible entre 3 y 10 μm .

Entre las etapas (2) y (3) del proceso, la banda provista con una capa secada de la composición de recubrimiento (B) puede enrollarse de nuevo y el recubrimiento o recubrimientos posteriores se aplicarían apenas en algún momento más tarde en el tiempo.

30 En la etapa (3) del proceso de la invención, uno o más barnices de acabado (D) se aplican a la película seca de la composición de recubrimiento (B), producida según la etapa (2) del proceso, en cuyo caso como barniz de acabado (D) en teoría son adecuadas todas las composiciones de recubrimiento para el recubrimiento de bandas de metal.

La aplicación del barniz de acabado (D) puede efectuarse mediante rociado, vaciado o preferentemente por medio de rodillos, tal como se describió previamente.

35 Preferentemente se aplica un barniz de acabado pigmentado (D) con alta flexibilidad, el cual también responde por la protección contra cargas mecánicas así como contra influencias de la intemperie sobre la banda metálica recubierta. Tales barnices de acabado (D) se describen, por ejemplo, en EP-A1-1 335 945 o EP-A1-1 556 451. En una forma de realización preferida de la invención, los barnices de acabado (D) pueden tener una estructura de dos capas: una capa de barniz de base que da color y una capa aislante de barniz transparente. Tales sistemas de barnices de acabado con dos capas, adecuados para el recubrimiento de bandas metálicas, se describen a manera de ejemplo en DE-A-100 59 853 y en WO-A-2005/016985.

40 En la etapa de proceso (4) del proceso de la invención se cura la capa de la composición de recubrimiento (B), secada y aplicada en la etapa de proceso (2), conjuntamente con la capa de barniz de acabado (D) aplicada en la etapa de proceso (3), es decir se entrelazan, y se retiran conjuntamente los componentes volátiles (BL) residuales de la capa secada de la composición de recubrimiento (B) así como el solvente del barniz de acabado (D).

El entrelazamiento depende de la naturaleza de los aglutinantes (BM) empleados en la composición de recubrimiento (B) así como de los aglutinantes empleados en la capa de barniz de acabado (D) y puede efectuarse térmicamente y/o opcionalmente de modo fotoquímico.

50 En el entrelazamiento preferentemente térmico según la invención, la banda metálica recubierta según las etapas de proceso (1) a (3) se calienta por medio de un dispositivo adecuado. El calentamiento puede efectuarse irradiando con radiación infrarroja cercana o lejana; en sustratos metálicos adecuados, principalmente hierro, mediante inducción eléctrica y preferentemente mediante transferencia térmica convectiva. La eliminación del solvente también puede efectuarse por contacto con una corriente de gas, en cuyo caso es posible una combinación con el calentamiento descrito previamente.

- La temperatura requerida para el entrelazamiento depende principalmente de los aglutinantes empleados en la composición de recubrimiento (B) y en la capa de barniz de acabado (D). Se realiza el entrelazamiento preferiblemente a temperaturas máximas (PMT), que se encuentran sobre el metal, de al menos 80 °C, particularmente preferible de al menos 100 °C y muy particularmente preferible de al menos 120 °C. El entrelazamiento se lleva a cabo principalmente a valores de PMT entre 120 y 300°C, preferiblemente entre 140 y 280 °C y particularmente preferible entre 150 y 260 °C. En tal caso, la velocidad de la banda metálica, y con esta el tiempo de residencia en la zona de horno de la instalación de recubrimiento de la banda, se ajustan de una manera conocida por el experto en la materia preferentemente de tal manera que el entrelazamiento se completa en gran medida sobre la capa formada por la composición de recubrimiento (B) y en la capa formada por el barniz de acabado (D) después de dejar la zona de horno. La duración del entrelazamiento es preferentemente de 10 s a 2 min. Si se emplean, por ejemplo, hornos con transferencia térmica convectiva, entonces a las velocidades preferidas de corrida de la banda se necesitan hornos de aire forzado con una longitud de aproximadamente 30 a 50 m. En tal caso, la temperatura del aire forzado se encuentra naturalmente por encima de las PMT y puede ser de hasta 350 °C.
- El entrelazamiento fotoquímico se efectúa por lo regular con radiación actínica, por la cual se entiende en lo sucesivo infrarrojo cercano, luz visible (radiación VIS), radiación UV, radiación de rayos X por radiación corpuscular, tal como radiación de electrones. Preferiblemente se emplea radiación UV/VIS para el entrelazamiento fotoquímico. La radiación puede realizarse opcionalmente excluyendo oxígeno, por ejemplo en una atmósfera de gas inerte. El entrelazamiento fotoquímico puede efectuarse en condiciones normales de temperatura, principalmente cuando tanto la composición de recubrimiento (B) como el barniz de acabado (D) se entrelazan fotoquímicamente de manera exclusiva. Por lo regular, el entrelazamiento fotoquímico se efectúa a temperaturas elevadas, por ejemplo entre 40 y 200 °C, principalmente en el caso en que una de las composiciones de recubrimiento (B) y (D) se entrelazan fotoquímicamente y la otra térmicamente, o cuando una o ambas composiciones de recubrimiento (B) y (D) se entrelazan fotoquímicamente y térmicamente.
- El espesor del ensamblaje de capas, producido de acuerdo con el paso de proceso (4), compuesto de las capas curadas a base de la composición de recubrimiento (B) y de las capas curadas a base del barniz de acabado (D) por lo regular se encuentra entre 2 y 60 µm, preferiblemente entre 4 y 50 µm, particularmente preferible entre 6 y 40 µm.
- Para la simulación en laboratorio de la aplicación del barniz de acabado (D) en el proceso de recubrimiento de bandas, el barniz de acabado (D) se aplica sobre la composición seca de recubrimiento (B) preferentemente con raspadores de barra con un espesor de capa mojada comparable con el recubrimiento de la banda metálica. La simulación en laboratorio del jurado conjunto de la composición de recubrimiento (B) y del barniz de acabado (D) en el proceso de recubrimiento de la banda se realiza preferentemente en hornos de aire forzado, en cuyo caso se ajustan PMT (Peak-Metal-Temperatures) comparables con el recubrimiento de banda metálica.
- Los ensamblajes de capas producidos de acuerdo con el proceso de la invención pueden aplicarse principalmente sobre la superficie de hierro, acero, zinc o aleaciones de cinc, como por ejemplo aleaciones de cinc-aluminio, tales como Galvalume® y Galfan®, o aleaciones de zinc-magnesio, magnesio o aleaciones de magnesio, aluminio o aleaciones de aluminio.
- Las bandas metálicas, provistas con el ensamblaje de capas producido de acuerdo con el proceso de la invención, pueden procesarse en piezas metálicas moldeadas, por ejemplo mediante separación, transformación, soldadura y/o añadidura. Por lo tanto, también son objeto de la invención cuerpos moldeados que se producen con las bandas metálicas producidas de acuerdo con la invención. El término "cuerpos moldeados" debe abarcar tanto chapas, láminas o bandas recubiertas, como también las piezas metálicas de construcción obtenidas de las mismas.
- Las piezas de construcción de este tipo son principalmente aquellas que pueden usarse para revestimientos, paneles o forros. Los ejemplos abarcan carrocerías de automóviles o partes de los mismos, estructuras de camiones, marcos para vehículos de dos ruedas tales como motocicletas, o bicicletas, o piezas para vehículos de este tipo, tales como por ejemplo chapas de protección o revestimientos, revestimientos para aparatos caseros tales como, por ejemplo, máquinas lavadoras, máquinas lavavajillas, secadora de ropa, cocinas eléctricas y a gas, aparatos de microondas, congeladores o refrigeradores, revestimientos para aparatos o equipos industriales, tales como por ejemplo máquinas, armarios de distribución, carcasas de ordenador o similares. Elementos de construcción en el campo de la arquitectura, tales como partes de paredes, elementos de fachadas, elementos de techos, perfiles de ventanas o puertas o paredes divisorias o tabiques, muebles de materiales metálicos como armarios metálicos, estanterías metálicas, partes de muebles o incluso herrajes. Las piezas de construcción también pueden ser cuerpos huecos para almacenar líquidos u otras sustancias tales como, por ejemplo, botes, cajas o latas o incluso tanques.
- Los siguientes ejemplos deben ilustrar la invención.

Ejemplos

Ejemplo de preparación 1: Preparación de una dispersión de poliuretano baja en solvente (PUD)

Preparación del prepolímero de poliésterdiol que contiene grupos hidroxilo: 1158,2 g de ácido graso dímero Pripol® 1012 (Uniqema), 644 g de hexandiol y 342,9 g de ácido isoftálico se pesaron en un tanque con mezclador equipado con una columna de relleno y un separador de agua, adicionando 22,8 g de ciclohexano y en una atmósfera de nitrógeno se calentó a 220 °C. Con un índice ácido menor a 4 mg KOH/g y una viscosidad de 5-7 dPas (disolución al 76% en xileno) se aplica vacío a 150 °C y se retiran los componentes volátiles. Se enfría el poliéster, se diluye con metiletilcetona y se ajusta a un contenido de sólidos de 73%.

Preparación de la dispersión de poliuretano:

1699,6 g del prepolímero de poliésterdiol disuelto en metiletilcetona, 110,8 g de ácido dimetilpropiónico, 22,7 g de neopentilglicol, 597,6 g de diisocianato de dicitclohexilmetano (Desmodur® W de la empresa Bayer AG) y 522 g de metiletilcetona se cargan en un tanque con un agitador y se calienta a 78 °C en una atmósfera de nitrógeno mientras se agita. Si el contenido de grupos isocianato se mantiene constante a 1.3% respecto del contenido de sólidos, correspondiente a una proporción de los grupos isocianato a los grupos hidroxilo de aproximadamente 1,18 : 1, se adicionan 64 g de trietanolamina. La mezcla de reacción se agita hasta que presenta un contenido de grupos isocianato de 0,3% respecto del contenido de sólidos, lo que corresponde a una conversión de aproximadamente 75% molar de los grupos isocianato originalmente no convertidos. Después se convierten los grupos isocianato restantes con 51,8 g de n-butanol y se agita para completar la reacción una hora más a 78 °C. El contenido de grupos libres de isocianato después de la conversión es < 0,05 %. Después de la adición de 58,1 g de dimetiletanolamina durante 90 minutos se adicionan a gotas 3873,5 g de agua destilada y la dispersión generada se agita por una hora más. El poliuretano producido de esta manera tiene un índice de OH según la DIN EN ISO 4629 de 37 mg KOH/g, un índice ácido según DIN EN ISO 3682 de 23 mg KOH/g y un grado de neutralización de 74% molar de los grupos con capacidad de formar aniones.

Para la reducción del contenido de solvente residual, los componentes volátiles se retiran al vacío a 78 °C hasta que el índice de refracción del destilado es menor a 1,335 y por medio de cromatografía de gases se detecta un contenido menor a 0,3 % en peso de metiletilcetona, respecto de la mezcla de reacción. El contenido de sólidos de la dispersión resultante se ajusta a 30% con agua destilada. La dispersión de poliuretano es poco viscosa, tiene un pH de 8-9 y presenta un contenido de solvente residual, determinado por cromatografía de gases, de 0,35 % en peso, respecto de los componentes volátiles de la dispersión.

Ejemplo comparativo 1: Preparación de la dispersión de poliuretano (PUD) sin optimización del solvente residual

La dispersión de poliuretano se prepara según el ejemplo de preparación 1, en cuyo caso se suprime la etapa final para reducir el contenido de solvente residual.

La dispersión de poliuretano es poco viscosa y tiene un pH de 8-9 y tiene un contenido de solvente residual de 1,04 % en peso, respecto de los componentes volátiles de la dispersión.

Ejemplo 2: Preparación de la composición de recubrimiento (B) baja en solvente, según la invención

En un recipiente adecuado con agitador se mezclan en la secuencia indicada 20 partes en peso de la dispersión de poliuretano (PUD) del ejemplo de preparación 1, 7,1 partes en peso de un aditivo de dispersión bajo el solvente (contenido residual de solvente orgánico < 0,02 % en peso, respecto de los componentes volátiles del aditivo de dispersión), 1,7 partes en peso de un agente de nivelación convencional con efecto antiespumante (contenido residual de solvente orgánico 0,21 % en peso, respecto de los componentes volátiles del agente de nivelación), 0,2 partes en peso de un silicato así como 24,2 partes en peso de una mezcla desprovista de solvente que se compone de pigmentos anticorrosivos y materiales de carga, conocidos por el experto en la materia, y se dispersan previamente con un dispositivo para disolver durante diez minutos. La mezcla resultante se transfiere a un molino de esferillas con una camisa refrigerante y se mezcla con cuentas de vidrio SAZ de 1,8-2,2 mm. El material a moler se muele durante 45 minutos, en cuyo caso la temperatura se mantiene en máximo 50 °C mediante refrigeración. A continuación, el material a moler se separa de las cuentas de vidrio. El límite superior de grano del material de carga y del pigmento anticorrosivo después de moler según EN ISO 1524:2002 es menor a 10 µm.

El material a moler se mezcla agitándose, mientras la temperatura se mantiene en máximo 60 °C por medio de refrigeración, en la secuencia indicada con 29,5 partes en peso de la dispersión de poliuretano (PUD) según el ejemplo de preparación 1, 4,6 partes en peso de una resina de melamina baja en solvente en calidad de reticulante (contenido residual de solvente orgánico 0,04 % en peso, respecto de los componentes volátiles de la resina de melamina), 0,9 partes en peso de un antiespumante bajo el solvente (contenido residual de solvente orgánico < 0,02 % en peso, respecto de los componentes volátiles del antiespumante), 1,4 partes en peso de un catalizador ácido de la clase de los ácidos sulfónicos aromáticos bloqueados, 1 parte en peso de un agente de nivelación convencional con efecto antiespumante (contenido residual de solvente orgánico 0,21 % en peso, respecto de los componentes

volátiles del agente de nivelación) y 1 parte en peso de otro auxiliar de nivelación a base de acrilato (contenido residual de solvente orgánico 0,45 % en peso, respecto de los componentes volátiles del agente de nivelación).

5 En una etapa final se adicionan 8,4 partes en peso de una dispersión acuosa de un copolímero compuesto de 45 % en peso de N-vinilimidazol, 25 % en peso de ácido vinilfosfónico y 30 % en peso de estireno, que fue preparado de acuerdo con el ejemplo 1 de la WO-A-2007/125038, en cuyo caso el contenido de solvente residual se ajustó a < 0,1 % en peso respecto de los componentes volátiles del copolímero en otra etapa de elaboración.

El contenido de solvente residual en la composición de recubrimiento (B) de acuerdo con la invención es de 2,2 % en peso, respecto de los componentes volátiles (BL) de la composición de recubrimiento (B).

10 **Ejemplo comparativo 2:** Preparación de la composición de recubrimiento (B') sin optimizar el contenido de solvente residual

15 En un recipiente adecuado con agitador se mezclan en la secuencia indicada 20 partes en peso de la dispersión de poliuretano (PUD) según el ejemplo comparativo 1, 4,2 partes en peso de un aditivo de dispersión convencional (contenido residual de solvente orgánico 2,0 % en peso, respecto de los componentes volátiles del aditivo de dispersión), 1,6 partes en peso de un agente de nivelación convencional con efecto antiespumante (contenido residual de solvente orgánico 0,21 % en peso, respecto de los componentes volátiles del agente de nivelación), 0,2 partes en peso de un silicato así como 24,0 partes en peso de una mezcla desprovista de solvente que se compone de pigmentos anticorrosivos inorgánicos conocidos por el experto en la materia y materiales de carga, y se dispersan previamente con un dispositivo para disolver durante diez minutos. La mezcla resultante se transfiere a un molino de 20 esferillas con camisa refrigerante y se mezcla con cuentas de vidrio SAZ de 1,8-2,2 mm. El material a moler se muele durante 45 minutos y la temperatura se mantiene a lo sumo a 50 °C mediante refrigeración. A continuación, el material a moler se separa de las cuentas de vidrio. El límite superior de grano del material de carga y de los pigmentos anticorrosivos después de la molienda es menor a 10 µm, según EN ISO 1524:2002.

25 El material a moler se mezcla en la secuencia indicada, mientras se agita y la temperatura se mantiene en máximo 60 °C mediante refrigeración, con 26,6 partes en peso de la dispersión de poliuretano (PUD) según el ejemplo de preparación 1, 4,6 partes en peso de una resina de melamina convencional en calidad de reticulante (contenido residual de solvente orgánico 1,0 % en peso, respecto de los componentes volátiles de la resina de melamina), 0,9 partes en peso de un antiespumante bajo en solvente (contenido residual de solvente orgánico < 0,02 % en peso, respecto de los componentes volátiles del antiespumante), 2,9 partes en peso de un catalizador ácido convencional de la clase de los ácidos sulfónicos aromáticos bloqueados (contenido residual de solvente orgánico 1,65 % en 30 peso, respecto de los componentes volátiles del antiespumante), 1 parte en peso de un agente de nivelación convencional con efecto antiespumante (contenido residual de solvente orgánico 0,21 % en peso, respecto de los componentes volátiles del agente de nivelación) y 1 parte en peso de otro auxiliar de nivelación a base de acrilato (contenido residual de solvente orgánico 0,45 % en peso, respecto de los componentes volátiles del agente de nivelación).

35 En una etapa final se adicionan 10,7 partes en peso de una dispersión acuosa de un copolímero compuesto de 45 % en peso de N-vinilimidazol, 25 % en peso de ácido vinilfosfónico y 30 % en peso de estireno que fue preparado de acuerdo con el ejemplo 1 de la WOA-2007/125038 (contenido residual de solvente orgánico 3,87 % en peso, respecto de los componentes volátiles del copolímero). Para ajustar la viscosidad requerida de procesamiento se 40 adicionan 2,3 partes en peso adicionales de agua desionizada.

El contenido de solvente residual en la composición acuosa de recubrimiento (B') según el ejemplo comparativo 2 es de 21,7 % en peso respecto de los componentes volátiles (BL') de la composición de recubrimiento (B').

Ejemplo 3: Aplicación de la composición de recubrimiento según el proceso de la invención

45 Para los experimentos de recubrimiento se emplean placas galvanizadas de acero de tipo Z, espesor 0,9 mm (OEHDG, empresa Chemetall). Éstas se limpian previamente de acuerdo con métodos conocidos. Las composiciones de recubrimiento (B) y (B') descritas se aplicaron con ayuda de raspadores de barra con un espesor de capa mojada tal que después del secado de los recubrimientos resulten espesores de capa seca de 5 µm. Las composiciones de recubrimiento (B) o (B') se secaron en un horno de aire forzado de la empresa Hofmann a una temperatura de aire forzado de 185 °C y una potencia de ventilación de 10% durante 22 segundos, en cuyo caso resultó una PMT de 88 °C.

50 La temperatura de inicio de DMA (medidas en un DMA IV de la empresa Rheometric Scientific a una velocidad de calentamiento de 2 K/min, una frecuencia de 1 Hz y una amplitud de 0,2 % con el método de medición "Tensile Mode - Tensile off" (modo extensible-extensible apagado) en el modo "Delta", en cuyo caso la posición de la temperatura de inicio de DMA se determina de manera conocida mediante extrapolación del curso dependiente de

temperatura de E') para la reacción de los componentes entrelazables en la composición de recubrimiento (B) o (B') se encuentra en 102 °C.

El contenido de sustancias volátiles en la capa seca de la composición de recubrimiento (B) o (B') es de 4,5 % en peso, respecto de la capa seca.

- 5 La capa, producida con la composición de recubrimiento (B) bajo el solvente en la etapa (2) de acuerdo con el proceso de la invención, presenta una nivelación particularmente buena incluso a bajas temperaturas y, a pesar de que no se efectuó una curación química, puede barnizarse por encima muy bien (Tabla 1).

- 10 En comparación, una capa producida con la composición de recubrimiento (B') rica en solvente en la etapa (2) presenta una ostensible aspereza en la superficie y con ésta una mala nivelación, y la capacidad de barnizarse por encima se disminuye ostensiblemente (Tabla 1).

- 15 A continuación, un barniz de acabado (D) del tipo Policeram® PH de la empresa BASF Coatings AG se aplica con raspadores de barra en un espesor de capa mojada tal que después de secar las composiciones en el ensamblaje de la capa de imprimación (B) o (B') y la capa de barniz de acabado (D) resulta un espesor de capa seca de 25 µm. El ensamblaje de capa de imprimación (B) o (B') y la capa de barniz de acabado (D) se hornea en un horno continuo de la empresa Hedinair a una temperatura de aire forzado de 365 °C y una velocidad de banda tal que resulta una PMT de 243 °C.

En los ensamblajes producidos de esta manera a partir de composiciones de recubrimiento (B) o (B') y barniz de acabado (D) se determinan las siguientes propiedades determinantes para los recubrimientos de bobinas (Tabla 1).

Ensayo de metiletilcetona (MEK):

- 20 Realización de acuerdo con EN ISO 13523-11. Este método caracteriza la resistencia de las películas de barniz frente al desgaste con solventes tales como metiletilcetona.

En este caso se frota una compresa de gasa remojada con la metil-etil-cetona sobre la película de recubrimiento bajo un peso aplicado definido. El número de frotaciones dobles hasta dañar la película de recubrimiento en forma visible es el valor de la MEK reportado.

- 25 Ensayo de doblez en T:

Realización según DIN ISO 1519. El método de prueba sirve para determinar la formación de grietas de lacas bajo tensión de doblado a la temperatura ambiente (20°C). Las tiras de prueba se cortaron y se doblaron previamente alrededor de bordes por 135°,

- 30 Después de doblar alrededor de los bordes, se pusieron patrones de espesores variantes entre las láminas de doblado preliminar. Las láminas son luego prensadas juntas con una fuerza definida. La extensión de la transformación es reportada por medio del valor T. La relación que se aplica aquí es como sigue:

$$T = r / d$$

r = radio en cm

d = espesor de la chapa en cm

- 35 La operación comienza en 0 T y el radio de doblado aumenta hasta que las fisuras ya no son evidentes. Esta cifra es un valor de doblado en T, que se va a reportar.

Ensayo de cinta:

Realización de acuerdo con DIN ISO 1519. El método de ensayo sirve para determinar la adhesividad de barnices bajo tensión de doblado a temperatura ambiente (20°C).

- 40 Para esto, las tiras de prueba se cortan y predoblan alrededor de bordes por 135°. Después de doblar alrededor de los bordes, los patrones de espesores variantes se colocan entre las láminas del doblez preliminar. Las láminas son luego prensadas juntas, con una fuerza definida. La extensión de la transformación se reporta por medio del valor T. La relación que se aplica aquí es como sigue:

$$T = r / d$$

r = radio en cm

d = espesor de chapa en cm

5 Se inicia con 0 T y el radio de doblez aumenta hasta que el barniz con una banda de adhesión (Tesa® 4104) ya no pueda arrancarse. Este valor es el valor de cinta que va a indicarse.

Ensayo de anticorrosión:

Con el fin de probar el efecto anticorrosivo de los recubrimientos de la invención, las hojas de acero galvanizado se sometieron a una prueba de rociado de sal según DIN 50021 durante 360 horas.

10 Después del final de la exposición a la corrosión, las placas de prueba se evaluaron midiendo el área dañada de barniz (propensión a infiltración) en el borde y en rasguño, según DIN 55928.

En la siguiente tabla están contenidos los resultados de todos los estudios arriba expuestos.

Tabla 1

Composición de Recubrimiento	(B') con secado antes de la aplicación de la capa de barniz de acabado (no optimizado en cantidad de solvente)	(B) con secado antes de la aplicación de la capa de barniz de acabado (según la invención)
Nivelación del recubrimiento hecho de la composición de recubrimiento (B) o (B')	Áspera, rayada	Capa muy lisa, sin defectos visibles o sensibles
Capacidad de sobre-recubierta de la capa secada según la etapa de proceso (2)	Limitada debido a la aspereza de la superficie	Muy buena
Ensayo de la MEK en el ensamblaje de Imprimación y barniz de acabado, horneado según la etapa (4) (frotación doble)	72	> 100
Ensayo de doblado en T sobre el ensamblaje de imprimación y barniz de acabado, horneado según la etapa (4), [valor T]	2,5	2,0
Ensayo de cinta sobre el ensamblaje de imprimación y barniz de acabado, horneado según la etapa (4) [valor T]	1,0	0,5
Ensayo de corrosión en el ensamblaje de imprimación y barniz de acabado, horneado según la etapa (4) (360 h S): borde mano izquierda [mm de infiltración]	> 20	2,5
- Borde mano derecha [mm de infiltración]	> 20	2,5
- Rasguño [mm de infiltración]	> 20	0,5

15 La resistencia a solvente en el ensayo de MEK es ostensiblemente más alta después de hornear según la etapa de proceso (4) el ensamblaje de imprimado y barniz de acabado compuesto al usar la composición de recubrimiento (B), optimizada en la cantidad de solvente, que en la composición de recubrimiento (B') rica en solvente.

20 Así mismo puede observarse una resistencia a la corrosión drásticamente mejorada en el ensamblaje de imprimación y barniz de acabado, horneado según la etapa (4) del método, y un comportamiento mejorado en la prueba de doblez en T y en la prueba de cinta cuando se usa la composición de recubrimiento (B), optimizada en su cantidad de solvente, en comparación con el uso de la composición de recubrimiento con mayor contenido de solvente (B').

REIVINDICACIONES

1. Método para recubrir bandas de metal caracterizado porque comprende los siguientes pasos de proceso:

5 (1) aplicar una composición acuosa de imprimado-recubrimiento (B), que contiene al menos un sistema aglutinante (BM) térmicamente entrelazable, al menos un componente de material de carga (BK), al menos un componente anticorrosivo (BK) y componentes volátiles (BL), a la superficie metálica opcionalmente limpiada, en cuyo caso la composición de recubrimiento (B) presenta un contenido de solventes orgánicos de menos de 5 % en peso, respecto de los componentes volátiles (BL) de la composición de recubrimiento (B),

(2) secar la capa de pretratamiento integrada, formada a partir de la composición de imprimado-recubrimiento (B),

10 (3) poner una capa de barniz de acabado (D) sobre la capa de pretratamiento integrada, secada según la etapa (2), y

(4) curar conjuntamente las capas de composición de recubrimiento (B) y barniz de acabado (D),

15 en cuyo caso el secado de acuerdo con la etapa (2) del proceso se realiza a una temperatura máxima del metal (PMT) por debajo de la temperatura de inicio de DMA para la reacción de los componentes entrelazables del sistema aglutinante (BM), y en cuyo caso el sistema aglutinante (BM) contiene al menos un aglutinante hidrosoluble o dispersable en agua a base de poliésteres y/o poliuretanos.

2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el secado se realiza de acuerdo con la etapa (2) del proceso a temperaturas máximas de metal (PMT) entre 40 y 120°C.

20 3. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la capa de pretratamiento integrada, formada de acuerdo con la etapa de proceso (2) aún después del secado contiene todavía un contenido residual de máximo 10 % en peso, de componentes volátiles (BL) respecto de la composición de recubrimiento (B).

4. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque al menos uno de los componentes aglutinantes del sistema aglutinante (BM) es una dispersión acuosa de un aglutinante hidrosoluble o dispersable en agua, en cuyo caso la dispersión tiene un contenido de solvente residual de máximo 1,5 % en peso, respecto de los componentes volátiles de la dispersión.

25 5. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la composición de recubrimiento contiene al menos un reticulante (V) con un contenido de solvente residual de menos de 1,0 % en peso, respecto de los componentes volátiles del reticulante (V).

30 6. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el componente anticorrosivo (BK) contiene al menos una combinación de agentes anticorrosivos inorgánicos y orgánicos, en cuyo caso el componente anticorrosivo (BK) presenta contenidos de solvente residual de menos de 1 % en peso, respecto de los componentes volátiles del componente anticorrosivo (BK).

7. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el curado según la etapa (4) del proceso se realiza a temperaturas máximas de metal (PMT) entre 150 y 260°C.

35 8. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la composición de recubrimiento (B) se aplica a la banda de metal en la etapa (1) mediante un proceso de "forward-roller-coating" o recubrimiento con rodillo hacia delante (restregado en la misma dirección) o mediante un proceso de "reverse-roller-coating" o recubrimiento con rodillo en reversa (restregado en dirección contraria).

40 9. Proceso según la reivindicación 8, caracterizado porque la velocidad de la banda se encuentra entre 80 y 150 m/min, el rodillo de aplicación tiene una velocidad de rotación que es de 110 a 125% de la velocidad de la banda y el rodillo de recogida tiene una velocidad de rotación que es de 15 a 40% de la velocidad de la banda.

10. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la banda de metal que va a recubrirse se compone de un material seleccionado del grupo de hierro, acero, zinc o aleaciones de zinc, magnesio o aleaciones de magnesio, aluminio o aleaciones de aluminio.