

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 537**

51 Int. Cl.:

C23C 22/36 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)
C11D 1/722 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)
C11D 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2005 E 05793978 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016 EP 1838898**

54 Título: **Método y composición para formar un revestimiento de conversión sin cromo sobre una superficie de acero**

30 Prioridad:

02.09.2004 US 933014

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

08.06.2016

73 Titular/es:

**CHEMETALL CORP. (100.0%)
100 OVERLOOK CENTER
PRINCETON, NJ 08540, US**

72 Inventor/es:

**KEYS, ANDREA;
MELZER, JEFF I. y
RAAB, MICHAEL T.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 573 537 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

Método y composición para formar un revestimiento de conversión sin cromo sobre una superficie de acero

Campo de la Invención

5 La presente invención se refiere a revestimientos sin cromato para metales. Más particularmente, la presente invención se refiere a revestimientos sin cromato para superficies de acero para mejorar la resistencia a la corrosión y la adhesión de las pinturas a la superficie. La invención proporciona un secado en el sitio del revestimiento lo cual es particularmente eficaz en el tratamiento de fleje en bobina de acero galvanizado

Antecedentes

10 Los propósitos de la formación de un revestimiento por conversión de cromato sobre la superficie de acero galvanizado son para proporcionar resistencia a la corrosión, mejorar la adhesión de los revestimientos y con razones estéticas. La pasivación con cromato de una superficie de acero galvanizado se realiza para proporcionar resistencia a la corrosión y con razones estéticas sobre materiales que no son para ser pintados. El revestimiento por conversión mejora la adhesión de las capas de revestimiento tales como pinturas, tintes, barnices y revestimientos de plástico. El acero galvanizado generalmente está tratado con una composición acuosa que
15 contiene iones de cromo hexavalentes o trivalentes con otros aditivos para crear un revestimiento por conversión con cromo.

Los crecientes intereses existen en relación con los efectos contaminantes de los cromatos descargados en los ríos y en las vías fluviales mediante tales procesos. Debido a la alta solubilidad y al carácter fuertemente oxidante de los iones de cromo hexavalentes, los procesos de conversión de cromato convencionales requieren exhaustivos
20 procedimientos de tratamiento de residuos para controlar su descarga. Además, la eliminación del fango sólido de tales procedimientos de tratamiento de residuos es un problema significativo.

Por consiguiente, hay una necesidad en la técnica de proporcionar un tratamiento sin cromato eficaz para proporcionar un secado en el sitio del revestimiento por conversión o pasivación para inhibir la corrosión de la superficie del metal y aumentar la adhesión de la pintura u otros revestimientos que se puedan aplicar a la superficie
25 del metal.

El documento WO 99/19083 A1 enseña composiciones líquidas para el revestimiento de superficies metálicas antes del trabajo en frío que contienen aniones de fósforo (A), que contienen aniones de flúor (B), resina fenólica aminometil sustituida específica (C) del tipo (α) y/o (β) y moléculas formadoras de película (D).

30 El documento US 2004/020565 A1 describe composiciones en base a resina de poliamidoamina/epihalodrina o resina de poliamino/epihalodrina catiónica y ácido de flúor y opcionalmente en base a al menos un componente adicional seleccionado entre el grupo que consiste en ácido fosfórico, aminosilano y/o polímero de látex formador de película.

El documento EP 1 130 131 A1 hace referencia a agentes de tratamiento de superficie metálica sin cromato en base a un agente de acoplamiento de silano, sílice, un compuesto Ti/Zr, un compuesto tiocarbonilo y una resina acrílica soluble en agua así como opcionalmente en base a un compuesto de fosfato.
35

El documento US 2003/185990 A1 trata un método de revestimiento para flejes de metal en un proceso específico, en donde el revestimiento se da en base a polímero curable con UV, fotoiniciador, cera e inhibidor de corrosión.

40 El documento EP 1 426 466 A1 se refiere a un agente de tratamiento de superficie que comprende una resina de emulsión soluble en agua o basada en agua (A), un compuesto de resina fenólica específica (B) y al menos un compuesto de metal (C) que contiene Ti, Zr, Mo, V, W, Mn o Ce así como opcionalmente al menos un ácido (D) como ácido fosfórico y/o al menos un silano (E).

Compendio de la Invención

45 La presente invención proporciona un método de tratamiento de superficie de metales, tales como acero o acero galvanizado, para proporcionar la formación de un revestimiento que incremente la resistencia a la corrosión y las propiedades de adhesión de la superficie del metal. El revestimiento por pasivación o conversión formado mediante la presente invención puede ser secado en el sitio o aclarado.

50 Los métodos de la invención comprenden la formación de un revestimiento por conversión o pasivación sobre una superficie de metal que comprende poner en contacto dicha superficie de metal con una composición de tratamiento libre de cromato acuosa que comprende: (a) un polímero de látex formador de película; (b) un ácido de flúor; (c) ácido fosfórico; y (d) un tensioactivo polimérico no iónico que comprende un copolímero en bloque de polioxitileno/polioxiopileno.

Las composiciones libres de cromato de la invención para el tratamiento de superficies de metal para formar un revestimiento por conversión o pasivación sobre las mismas comprenden:

0,01-50 % en peso de un polímero de látex formador de película;

0,01-40 % en peso de H_3PO_4 ;

0,01-30 % en peso de ácido de flúor;

5 0,01-20 % en peso de un tensioactivo polimérico no iónico que comprende un copolímero en bloque de polioxietileno/polioxipropileno;

el resto de agua, en donde dicha composición es igual a 100 % en peso.

Otros objetivos y ventajas de la invención serán aparentes a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada

10 Los inventores han encontrado que se puede proporcionar un mejorado revestimiento por conversión o pasivación sin cromato sobre superficies de metal, particularmente superficies de acero galvanizado, al poner en contacto la superficie con una disolución o dispersión de revestimiento acuosa de:

(a) un polímero de látex formador de película;

(b) un ácido de flúor;

15 (c) ácido fosfórico; y

(d) un tensioactivo polimérico no iónico.

Se ha encontrado que las composiciones de la invención proporcionan un agente de pretratamiento acuoso para el tratamiento de superficies de metal galvanizado que proporciona mejorada resistencia a la corrosión y adhesión del revestimiento aplicado de látex cuando el tratamiento se seca en el sitio.

20 En cuanto al componente de polímero de látex formador de película, éste se puede elegir entre una amplia diversidad de materiales tales como copolímeros de estireno-butadieno, resinas de acrilato, polivinilacetato, uretanos, polímeros de amido-amina y materiales similares. Algunos materiales de látex comercialmente disponibles incluyen:

Descripción	Tipo
"Neocar" (Union Carbide)	Vinil Éster/Acrílico
"Res 3077" (Rohm & Haas)	Acetato de vinilo/Acrílico
"Airflex" 500 (Air Products)	Acetato de vinilo/Etileno
"Airflex" 4514 (Air Products)	Cloruro de vinilo/Terpolímero de amida
"Airflex" 4500 (Air Products)	Cloruro de vinilo/Terpolímero de amida
Flexhane 620 (Air Products)	Uretano
Vinac 884 (Air Products)	Acetato de vinilo
Dow 620 (Dow)	SBR
Airflex 4530 (Air Products)	Etileno vinil cloruro
Kymene 736	Poliamido amina
U Car Latex 651	acrilato

25 Actualmente, se prefiere utilizar "U Car Latex 651" como componente de polímero de látex formador de película. Éste está comercialmente disponible por Union Carbide y es supuestamente una emulsión de resina de copolímero acrílica que tiene como componentes de látex principales acrilato de butilo, metacrilato de metilo y polímeros de ácido metacrílico.

30 En cuanto al ácido de flúor que está presente en la formulación de tratamiento, éste es preferiblemente un ácido de flúor de un metal del Grupo IVB o mezclas de los mismos. El ácido fluorotitánico H_2TiF_6 , actualmente es preferido con el ácido fluorozircónico, H_2ZrF_6 , también mencionado como ejemplo. También se usan combinaciones de estos ácidos.

Tal como se ha señalado anteriormente, el ácido fosfórico, H_3PO_4 , y sales de los mismos también están presentes en la formulación del tratamiento. La frase "ácido fosfórico" usada en la presente memoria, se refiere a tanto la forma de ácido como de sal.

- 5 En relación al tensioactivo polimérico no iónico, se usa un copolímero en bloque de polioxietileno/polioxipropileno. Las unidades repetidas de óxido de etileno (EO, del Inglés "Ethylene Oxide"); óxido de propileno (PO, del Inglés "Propylene oxide") de los copolímeros pueden estar presentes en una relación molar de aproximadamente 1:1-9; preferiblemente 1:5-9; lo más preferiblemente 1:9. Los pesos moleculares de estos copolímeros en bloque oscilarán entre aproximadamente 2.000-4.000. Estos copolímeros están comercialmente disponibles por BASF bajo la marca registrada de "Pluronic". Actualmente, se prefiere el "Pluronic 101" para su uso. Este copolímero específico tiene una
- 10 relación de bloques EO:PO de aproximadamente 1:9 y un peso molecular de aproximadamente 3.300.

Las composiciones de acuerdo con la invención son libres de cromato e incluyen:

- 0,01-50 % en peso de látex formador de película
- 0,01-40 % en peso de H_3PO_4
- 0,01-30 % en peso de ácido de flúor
- 15 0,01-20 % en peso de un tensioactivo polimérico no iónico que comprende un copolímero en bloque de polioxietileno/polioxipropileno

en donde el peso de la composición es, en total, 100 % en peso.

Más preferidas son las composiciones que tienen el siguiente intervalo (en % en peso) de los componentes

- 1-20 % en peso de látex formador de película
- 20 1-50 % en peso de H_3PO_4
- 1-40 % en peso de ácido de flúor
- 0,01-15 % en peso de un tensioactivo polimérico no iónico que comprende un copolímero en bloque de polioxietileno/polioxipropileno

el resto de agua.

- 25 La suma de todos los componentes de la composición es igual a 100 % en peso. El pH de las composiciones puede variar entre aproximadamente 1,0 y 2,0.

Preferiblemente dicha superficie de metal es una superficie de metal revestida con zinc, acero galvanizado o aluminio.

- 30 La superficie de metal requerida puede estar en contacto mediante el tratamiento en aplicaciones por pulverización, inmersión o rodillo. A continuación, se seca el tratamiento y la superficie del metal está preparada para ser pintada o para otras aplicaciones de revestimiento.

- 35 El tratamiento por conversión o pasivación de la presente invención se aplica para dar como resultado un peso de revestimiento por conversión de más de aproximadamente 1 miligramo por $929,03 \text{ cm}^2$ (1 pie cuadrado) a superficie tratada siendo más preferido con un peso de 2-150 miligramos por $929,03 \text{ cm}^2$ (1 pie cuadrado). Para usarse en aplicaciones comerciales, las disoluciones de trabajo que comprenden aproximadamente 3-100, preferiblemente 10-100 % en peso de concentraciones de la anterior formulación "más preferida" se usan para poner en contacto las superficies de metal deseadas.

Ejemplos

- 40 Ahora se describirá la invención junto con los siguientes ejemplos que son para ser considerados como ilustrativos de ciertas realizaciones de la invención pero no se deberían ver para restringir el alcance de la misma.

Ejemplo 1 – Formulaciones de tratamiento

Una formulación candidata de tratamiento ensayada "A", era una emulsión de látex que incluía los siguientes componentes:

ES 2 573 537 T3

1)	U Car Latex 651	5,8 % en peso (65% activos)	
2)	H ₃ PO ₄	22,0 % en peso	
3)	Ácido fluorotitanico	10 % en peso	
			408 horas
A	1	0	0
C-1	1	0	0
C-2	100	1	10

C-1 es un estado de la técnica, pasivación con cromo que contiene cromo hexavalente

C-2 es pasivación sin cromo comercialmente disponible.

REIVINDICACIONES

1. Un método de formación de un revestimiento por conversión o pasivación sobre una superficie de metal que comprende poner en contacto dicha superficie de metal con una composición de tratamiento libre de cromato acuosa que comprende:
- 5 (a) un polímero de látex formador de película;
- (b) un ácido de flúor;
- (c) ácido fosfórico; y
- (d) un tensioactivo polimérico no iónico que comprende un copolímero en bloque de polioxietileno/polioxipropileno.
- 10 2. Un método como el enumerado en la reivindicación 1 en donde dicho copolímero en bloque de polioxietileno/polioxipropileno comprende una relación en mol de los grupos de óxido de etileno (EO):óxido de propileno (PO) de aproximadamente 1:1-9.
3. Un método como el enumerado en la reivindicación 2 en donde dicho copolímero en bloque de polioxietileno/polioxipropileno tiene un peso molecular de aproximadamente 2.000-4.000.
- 15 4. Un método como el enumerado en la reivindicación 2 en donde dicha superficie de metal es una superficie de metal revestida con zinc, acero galvanizado o aluminio.
5. Una composición libre de cromato para tratar superficies de metal para formar un revestimiento por conversión o pasivación sobre las mismas, comprendiendo dicha composición:
- 0,01-50 % en peso de un polímero de látex formador de película;
- 20 0,01-40 % en peso de H₃PO₄;
- 0,01-30 % en peso de ácido de flúor;
- 0,01-20 % en peso de un tensioactivo polimérico no iónico que comprende un copolímero en bloque de polioxietileno/polioxipropileno;
- el resto de agua, en donde dicha composición es igual a 100 % en peso.
- 25 6. Una composición como la enumerada en la reivindicación 5 en donde dicha composición está desprovista de cromato, dicho copolímero en bloque de polioxietileno/polioxipropileno que comprende una relación en mol de los grupos de óxido de etileno (EO):óxido de propileno (PO) de aproximadamente 1:1-9.
7. Una composición como la enumerada en la reivindicación 6 en donde dicha relación molar de EO:PO es aproximadamente 1:5-9 y en donde dicho copolímero en bloque de polioxietileno/polioxipropileno tiene un peso
- 30 molecular de aproximadamente 2.000-4.000.
8. Una composición como la enumerada en la reivindicación 5 en donde dicho ácido de flúor comprende ácido fluorot tánico.
9. Una composición como la enumerada en la reivindicación 5, en donde dicho polímero de látex formador de película comprende una resina de acrilato.

35