

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 927**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/60** (2006.01)

**C23C 22/66** (2006.01)

**C09D 5/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2009 E 09751372 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2294248**

54 Título: **Recubrimiento de protección frente a la corrosión inorgánico, fino y moderadamente alcalino para sustratos metálicos**

30 Prioridad:

**19.05.2008 US 54363 P**

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

**17.08.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SMITH, THOMAS, S.;  
SOHI, JASDEEP;  
BAMMEL, BRIAN, D.;  
DONALDSON, GREGORY, T. y  
COMOFORD, JOHN, J.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 579 927 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

Recubrimiento de protección frente a la corrosión inorgánico, fino y moderadamente alcalino para sustratos metálicos

5  
Campo técnico

10 Esta invención se refiere en general a la protección frente a la corrosión de sustratos metálicos, más en particular a un recubrimiento inorgánico fino y de neutro a moderadamente alcalino que se puede aplicar directamente a un sustrato metálico sin un pretratamiento tal como una solución de fosfatación y que confiere al sustrato metálico una protección mejorada frente a la corrosión.

Antecedentes de la invención

15 Las superficies metálicas sin tratar están sometidas a la corrosión lo que puede llevar al desarrollo de óxidos, debilitamiento, decoloración y deficiencias de la superficie. Por tanto, los sustratos metálicos normalmente se tratan mediante una diversidad de métodos para hacer la superficie menos reactiva y más resistente a la corrosión. Asimismo, las superficies metálicas con frecuencia se recubren posteriormente con recubrimientos protectores decorativos o adicionales tales como recubrimientos de resinas, imprimaciones, pinturas y otros tratamientos de la superficie. Con frecuencia el tratamiento inicial de la superficie metálica implica un tratamiento con un fosfato de metal seguido de un enjuague que contiene cromo. Este tratamiento es eficaz, pero indeseable ya que el fosfato de metal y los enjuagues que contienen cromo producen corrientes de residuos que son perjudiciales para el medio ambiente. El coste para la eliminación de estas corrientes de residuos también continúa creciendo. Normalmente, estos tratamientos requieren condiciones bastante ácidas y tal entorno ácido no es deseable para muchos sustratos metálicos. Así pues, es deseable crear procesos y soluciones de tratamiento que confieran a los sustratos metálicos una protección mejorada frente a la corrosión sin las corrientes de residuos asociadas de las soluciones del estado de la técnica. Además, sería ventajoso desarrollar una solución que fuera inorgánica y que pudiera obtenerse en condiciones neutras o moderadamente alcalinas. Finalmente, es deseable proporcionar una solución que no impida el uso continuado de los otros tratamientos de la superficie decorativos que se han usado en el pasado.

20 El documento WO 2007/123276 divulga películas compuestas sin cromo que confieren resistencia a la corrosión a acero cincado en el que la película compuesta se forma aplicando un líquido de tratamiento alcalino que comprende un compuesto de zirconio básico, un compuesto que contiene vanadilo, ácido fosfórico, un compuesto de cobalto, un ácido orgánico y agua.

25 El documento WO 2007/069783 enseña un tratamiento de la superficie sin cromo para materiales metálicos útil para prevenir la corrosión del sustrato metálico en el que la solución de tratamiento comprende una resina orgánica y silicatos de metales alcalinos. Compuestos adicionales opcionales comprendidos en la solución de tratamiento se seleccionan, entre otros, entre compuestos de vanadio y compuestos de titanio.

30 El documento JP 2008 081785 proporciona un método de prevención de la oxidación para acero con chapado basado en cinc usando una composición de recubrimiento basada en agua y sin cromo que comprende partículas poliméricas, sílice dispersable en agua, un glicidoxialquiltrialcoxisilano, un compuesto orgánico de vanadio, una resina de uretano dispersable en agua, un compuesto de zirconio y un compuesto de fosfato.

35 El documento JP 2005 194627 divulga una composición de tratamiento basada en agua para conferir, entre otros, resistencia a la corrosión a una lámina de acero chapada con una aleación basada en Zn-Ni ennegrecida. La composición de tratamiento basada en agua alcalina comprende un 30-50 % p/p de una resina basada en poliolefinas dispersable en agua o soluble en agua, un 5-15 % p/p de un compuesto soluble en agua que comprende elementos metálicos seleccionados entre zirconio, vanadio y titanio, un 10-30 % p/p de sílice coloidal, un 0,5-5 % p/p de un agente quelante orgánico, un 0,5-10 % p/p de ácidos inorgánicos y sales de los mismos.

Sumario de la invención

40 En términos generales, esta invención proporciona una solución de recubrimiento inorgánica y neutra o moderadamente alcalina que se puede aplicar directamente a una superficie metálica sin un pretratamiento de fosfatación y que confiere una protección significativa frente a la corrosión. La solución de recubrimiento tiene preferentemente un pH de aproximadamente 6 a 11 y más preferentemente de 8 a 10. La solución de recubrimiento comprende una fuente de al menos uno de los elementos metálicos de transición del grupo IVB de la tabla periódica, específicamente zirconio, titanio, y hafnio, y una fuente de al menos uno de los elementos metálicos de transición del grupo VB de la tabla periódica, específicamente vanadio, niobio y tántalo. Preferentemente, la solución de recubrimiento incluye de un 1 a un 7 % en peso del elemento del grupo IVB, más preferentemente de un 2 a un 5 % en peso y siendo lo más preferente de un 3 a un 5 % en peso, basado en el peso total de la solución de recubrimiento. Preferentemente, la solución de recubrimiento incluye de un 0,2 a un 2,00 % en peso y, más preferentemente, de un 0,40 % a un 1,00 % en peso del elemento del grupo VB, basado en el peso total de la solución de recubrimiento. Un elemento preferente del grupo IVB es zirconio, preferentemente suministrado en forma de carbonato de zirconilo y amonio. Un elemento preferente del grupo VB es el vanadio suministrado como  $V_2O_5$ . La solución de recubrimiento es un recubrimiento de conversión de secado *in situ*, y también está libre de cromo y, por tanto, no presenta los problemas medioambientales asociados a los recubrimientos basados en cromo. El recubrimiento es muy versátil ya que puede admitir la adición de una amplia variedad de resinas de recubrimiento

orgánicas que se pueden añadir directamente a la solución de recubrimiento eliminando, por tanto, procesos de recubrimiento multietapas, siendo las resinas adecuadas aquellas que son dispersables o solubles en la solución de recubrimiento acuosa. En un recubrimiento de conversión, según es conocido este término en la técnica, los componentes de la solución de recubrimiento reaccionan con el sustrato metálico durante el proceso de recubrimiento para producir el recubrimiento de secado *in situ* final.

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

#### Descripción detallada de una realización preferente

La presente invención se refiere a un tratamiento de superficies metálicas sin modificar, lo que significa que la superficie metálica no ha sido pretratada con ninguna solución de fosfato de metal, enjuagues que contienen cromo, u otro tratamiento de pasivación. Las superficies metálicas que se benefician del proceso de la presente invención incluyen acero, acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero inoxidable, aluminio, acero recubierto con cinc metálico o aleaciones de cinc tal como acero electrolgalvanizado, Galvalume®, Galvanneal, y acero galvanizado por inmersión en caliente.

Preferentemente, la superficie metálica se ha limpiado y desengrasado antes del tratamiento de acuerdo con la presente invención. La limpieza de superficies metálicas es bien conocida en la técnica y puede incluir limpiadores alcalinos suaves o fuertes. Ejemplos de dos limpiadores alcalinos incluyen Parco® Cleaner ZX-1 y Parco® Cleaner 315, disponibles ambos en Henkel Surface Technologies. Tras la limpieza de la superficie preferentemente se enjuaga con agua antes del tratamiento de acuerdo con la presente invención.

El recubrimiento de protección frente a la corrosión de la presente invención comprende una mezcla de al menos un elemento del grupo IVB y al menos un elemento del grupo VB en agua desionizada a un pH de aproximadamente 6 a 11 y, más preferentemente, a un pH de aproximadamente 8 a 10. Es importante que el pH de la solución se mantenga en este intervalo para que funcione el proceso de recubrimiento. Preferentemente, el elemento del grupo IVB está presente en una cantidad de aproximadamente un 1 a un 7 % en peso, más preferentemente de aproximadamente un 2 a un 5 % en peso y siendo lo más preferente de un 3 a un 5 % en peso de la solución basado en el peso total de la solución. La composición de recubrimiento puede incluir cualquier subintervalo entre el 1 y el 7 % en peso basado en el peso total. Preferentemente la cantidad de elemento del grupo VB en la solución es de aproximadamente un 0,20 a un 2,00 % en peso y, más preferentemente, de aproximadamente un 0,40 a un 1,00 % en peso basado en el peso total de la solución. La composición de recubrimiento puede incluir cualquier subintervalo entre el 0,20 y el 2,00 % en peso basado en el peso total. Preferentemente, la solución de recubrimiento es una mezcla de zirconio y vanadio. Una fuente preferente de zirconio es el carbonato de zirconilo y amonio denominado Bacote 20® y disponible en MEI en Flemington New Jersey. De acuerdo con la bibliografía técnica de MEI, el Bacote 20® es una solución alcalina acuosa y transparente de carbonato de zirconio y amonio estabilizado que contiene polímeros aniónicos de zirconio hidroxilado. Proporciona aproximadamente un 20 % p/p de  $ZrO_2$ . Se vende como agente de reticulación para aplicaciones de papel y cartón. El elemento preferente del grupo VB es el vanadio suministrado como  $V_2O_5$ . Opcionalmente, el presente recubrimiento puede admitir además la adición de resinas de recubrimiento orgánicas de una variedad de tipos que incluyen, solo a modo de ejemplo: epoxi, dicloruros de polivinilo, resinas basadas en acrílico, resinas basadas en metacrilatos, resinas basadas en estireno, dispersiones de poliuretano, e híbridos de dispersiones de poliuretano. Ejemplos de estas resinas incluyen Carbofet® CR760, Hauthane HD-2120, Hauthane L-2989, Maincote® PR-15, Maincote® PR-71, Avanse MV-100, Rhoplex AC 337N, y Alberdingk-Boley LV-51136 y M-2959. El recubrimiento puede admitir además la adición de agentes reductores para el  $V_2O_5$  tales como cisteína,  $Sn^{2+}$ , ácido ascórbico y ácido tiosuccínico. Opcionalmente, se puede partir inicialmente de  $V^{4+}$  a partir de sulfato de vanadilo o de acetilacetato de vanadilo. Opcionalmente, el recubrimiento puede incluir también coadyuvantes de procesamiento tales como ceras que ayudan a la conformabilidad de los sustratos recubiertos. La adición de estos agentes opcionales se discutirá con detalle más adelante.

En un primer ejemplo, una solución de recubrimiento inorgánica de acuerdo con la presente invención se preparó combinando un 83,00 % en peso de agua desionizada (DI) con un 1,00 % en peso de  $V_2O_5$  y un 16,00 % en peso de Bacote 20®. Este nivel de Bacote 20® proporciona un 3,2 % en peso de  $ZrO_2$  a la solución. El pH de la solución era de aproximadamente 9,5. El recubrimiento inorgánico se aplicó a una serie de paneles galvanizados por inmersión en caliente (HDG) conocidos como paneles HDG ACT APR 31893 y paneles de Galvalume® de U.S. Steel Corp. (USS) usando la técnica conocida de un alambre estirado para aplicar un peso de recubrimiento de 200 mg por 929,03 centímetros cuadrados (200 mg por pie cuadrado). Galvalume® es el nombre comercial para una lámina de acero recubierta con una aleación de aluminio al 55 % - cinc. Una vez aplicado el recubrimiento se secó *in situ* hasta una temperatura pico del metal (PMT) de 98 °C (210 °F) sobre los paneles de ensayo. Los paneles se sometieron después a un ensayo de corrosión de niebla salina neutra (NSS) usando el método ASTM B 117 con múltiples paneles para cada punto de tiempo. En este ensayo, los paneles sin recubrir bien HDG o bien de Galvalume® de USS mostraban una corrosión del 100 % en las primeras 24 horas del ensayo NSS. Los resultados del ensayo para el porcentaje de corrosión promedio para cada uno de los paneles tratados se dan en la Tabla 1 siguiente.

TABLA 1

Tiempo, horas (NSS)	24	48	144	312	480	649	816	1008
HDG		70,00						
Galvalume® de USS	0,00	00,00	0,00	4,00	13,00	13,00	22,00	25,00

Estos resultados demuestran la utilidad de la solución de recubrimiento preparada de acuerdo con la presente invención. La solución de recubrimiento de la presente invención era muy eficaz sobre acero Galvalume® de USS proporcionando una protección frente a la corrosión significativa de hasta 1008 horas, tal como se muestra. Estos resultados son drásticamente diferentes de los del Galvalume® de USS sin recubrir que se había corroído en un 100 % al cabo de 24 horas. Los resultados eran también significativos, pero no lo bastante buenos, usando un sustrato HDG.

Tal y como se ha discutido anteriormente, otra ventaja de la presente solución de recubrimiento es que puede admitir fácilmente la adición de resinas orgánicas a fin de mejorar adicionalmente la protección frente a la corrosión sin requerir aplicaciones o procesamientos multietapas complejos. La resina deseada se puede añadir simplemente a la solución de recubrimiento. En un primer ejemplo de combinación de la solución de recubrimiento inorgánica con una resina orgánica se usó dicloruro de polivinilo (PVDC) como resina orgánica. La resina PVDC usada fue Noveon XPD-2903. Se prepararon una serie de soluciones de recubrimiento tal y como se describe a continuación en la Tabla 2.

TABLA 2

Componente	Fórmula 57B	Fórmula 57C	Fórmula 57D
Agua desionizada	73,50	63,50	53,50
Bacote 20®	16,00	16,00	16,00
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,50	0,50	0,50
PVDC	10,00	20,00	30,00

Cada fórmula se aplicó después sobre una serie de paneles HDG y una serie de paneles de Galvalume® de USS usando el proceso de secado *in situ* descrito anteriormente con un peso de recubrimiento inorgánico de 200 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados (200 miligramos por pie cuadrado) y se secó hasta una PMT de 98 °C (210 °F). Se crearon una serie de paneles HDG y Galvalume® de USS de control usando el recubrimiento que no contiene cromo disponible comercialmente Granocoat® 342 (G342) comercializado por Henkel. El G342 se aplicó de acuerdo con las instrucciones del fabricante. En un primer ensayo los paneles se sometieron al ensayo NSS tal como se ha descrito anteriormente y se evaluaron múltiples paneles para cada punto de tiempo a fin de determinar el porcentaje de corrosión y se calculó el promedio. Los resultados se presentan a continuación en la Tabla 3 en la que la abreviatura Gal. indica los paneles de Galvalume® de USS.

TABLA 3

Tiempo, horas (NSS)	G342 Gal.	57B Gal.	57C Gal.	57D Gal.	G342 HDG	57B HDG	57C HDG	57D HDG
24	0,10	0,03	0,00	0,00	0,00	1,10	0,13	0,77
48	0,10	0,03	0,00	0,00	0,20	1,10	0,30	2,67
72	0,33	0,33	0,00	0,00	0,67	1,67	4,33	3,00
96	0,67	0,33	0,00	0,00	2,67	3,67	8,67	7,33
168	5,00	1,00	0,00	0,00	17,00	8,67	18,33	20,00
336	13,33	1,00	0,03	0,05	63,33	35,00	56,67	43,33
504	48,67	2,67	0,33	0,50		60,00	75,00	70,00
672	76,67	2,67	2,33	1,00				
840		3,00	4,33	3,00				
1200		10,67	9,00	3,00				

Los resultados demuestran concluyentemente la protección mejorada frente a la corrosión proporcionada por la solución de recubrimiento de la presente invención. A la vista de los datos de los paneles de Galvalume® de USS se empieza a observar una mejora de la protección frente a la corrosión en todos los paneles en comparación con el

control G342 a las 168 horas de ensayo y la diferencia aumenta al aumentar el tiempo de ensayo. Al cabo de 504 horas de ensayo los paneles recubiertos de acuerdo con la presente invención tienen de 18 a 147 veces menos corrosión que los paneles de control G342. A las 840 horas los paneles de control G342 tienen de 28 a 76 veces más corrosión que los paneles recubiertos de acuerdo con la presente invención. Incluso después de 1200 horas de ensayo, los paneles recubiertos de acuerdo con la presente invención tienen solo de un 3 a un 11 % de corrosión. Estos resultados son impresionantes y muestran el poder de la solución de recubrimiento preparada de acuerdo con la presente invención. Los resultados demuestran también que un aumento del nivel de dicloruro de polivinilo del 10 % al 30 % tiene un efecto pequeño sobre el grado de protección frente a la corrosión en el último punto de tiempo. Volviendo a los datos de los paneles HDG, se puede observar que los recubrimientos de acuerdo con la presente invención proporcionan también una protección mejorada frente a la corrosión en comparación con los G342 hasta un tiempo de aproximadamente 504 horas. Los resultados con los paneles HDG no son tan impresionantes como los de los paneles de Galvalume® de USS. Asimismo, el efecto de un aumento del nivel de dicloruro de polivinilo parece ser el opuesto al observado para los paneles de Galvalume® de USS. Cuanto mayor es el nivel de dicloruro de polivinilo peor parece ser el recubrimiento en cuanto a la protección frente a la corrosión para los paneles HDG.

En las siguientes series de ensayos de corrosión, se recubrieron paneles de Galvalume® de USS o HDG según se ha descrito anteriormente usando las fórmulas de la Tabla 2 a 200 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados (200 miligramos por pie cuadrado) y se secaron *in situ* hasta una PMT de 98 °C (210 °F) sobre los paneles. Se efectuó después un ensayo de apilamiento para simular los paneles en contacto entre sí en un entorno húmedo. El ensayo de apilamiento se efectuó mediante pulverizado de agua desionizada sobre la cara recubierta del primer panel, colocando una cara recubierta de un segundo panel contra la cara recubierta del primer panel y fijando después con abrazaderas el primer y el segundo panel juntos. Los paneles fijados con abrazaderas se colocaron después en una cámara de ensayo de humedad a 38 °C (100 °F) y un 100 % de humedad. Tras varios periodos de tiempo se retiraron múltiples paneles de cada condición y el porcentaje de corrosión de cada uno se determinó y los resultados se promediaron. Los resultados promediados se presentan a continuación en la Tabla 4.

TABLA 4

Tiempo (apilamiento) horas	G342 Gal.	57B Gal.	57C Gal.	57D Gal.	G342 HDG	57B HDG	57C HDG	57D HDG
168	3,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
336	5,00	0,00	0,00	0,00	5,00	3,00	1,00	1,00
504	5,00	0,00	0,00	7,00	5,00	3,00	3,00	5,00
672	7,00	0,00	1,00	8,00	5,00	5,00	10,00	16,00
840	8,25	0,50	1,00	12,00	10,00	16,00	25,00	30,00
1200	10,00	2,00	3,00	12,00	50,00	40,00	60,00	60,00
1344	10,00	2,00	3,00	16,00				
1512	10,00	2,00	3,00	20,00				
1680	10,00	3,00	7,00	23,33				
1848	20,00	5,00	7,00	30,00				
2016	22,50	5,00	10,00	40,00				

Los resultados demuestran que para niveles de resina del 10 y del 20 % la solución de recubrimiento de acuerdo con la presente invención tenía mucho mejor rendimiento que el recubrimiento G342 en todos los puntos de tiempo de 2,2 a 16 veces dependiendo del punto de tiempo. El recubrimiento que tenía un 30 % de PVDC, sin embargo, no tuvo tan buen rendimiento al igual que los paneles de control G342 tras 1200 horas, y a las 2016 horas mostraba aproximadamente el doble de corrosión que el panel control. Se desconocen las razones de esta diferencia. Con respecto a los paneles HDG, los resultados muestran menos diferencia entre los paneles de control y los recubrimientos de acuerdo con la presente invención. Todos los paneles muestran una protección significativa frente a la corrosión a las 504 horas. Después de este tiempo, las soluciones de recubrimiento con un 20 y un 30 % de PVDC tuvieron peor rendimiento que los paneles G342 y los paneles con un 10 % de PVDC.

En las siguientes series de ensayos de corrosión, se recubrieron paneles de Galvalume® de USS o HDG según se ha descrito anteriormente usando las fórmulas de la Tabla 2 a 200 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados (200 miligramos por pie cuadrado) y se secaron *in situ* hasta una PMT de 98 °C (210 °F) sobre los paneles. A continuación se efectuó un ensayo de humedad de Cleveland (CHT) sobre los paneles usando el método ASTM D4585. Los resultados se presentan a continuación en la Tabla 5.

TABLA 5

Tiempo (CHT) horas	G342 Gal.	57B Gal.	57C Gal.	57D Gal.	G342 HDG	57B HDG	57C HDG	57D HDG
168	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
336	7,00	3,00	0,00	0,00	7,00	3,00	0,00	0,00
504	7,00	3,00	0,00	0,00	10,00	3,00	0,00	0,00
672	7,00	3,00	0,00	0,00	10,00	3,00	0,00	
840	7,00	3,00	0,00	0,00	10,00	3,00	1,00	
1200	7,00	7,00	1,00	0,3	16,00	5,00	5,00	

Los resultados del Galvalume® de USS demuestran que la solución de recubrimiento de la presente invención tiene mucho mejor rendimiento que el recubrimiento de control G342 excepto para 1200 horas a un 10 % de PVDC, que es equivalente al del control G342. Los resultados también demuestran claramente que un aumento de la cantidad de PVDC tiene un efecto muy positivo sobre la protección frente a la corrosión del recubrimiento preparado de acuerdo con la presente invención. Se observan resultados similares en los paneles HDG con el recubrimiento de acuerdo con la presente invención proporcionando una protección significativamente mejorada frente a la corrosión en comparación con el G342. Además, un aumento de la cantidad de PVDC parece mejorar la protección frente a la corrosión.

En las siguientes series de ensayos de corrosión, se recubrieron paneles de Galvalume® de USS o HDG según se ha descrito anteriormente usando las fórmulas de la Tabla 2 a 200 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados (200 miligramos por pie cuadrado) y se secaron *in situ* hasta una PMT de 98 °C (210 °F) sobre los paneles. Después se efectuó un ensayo de inmersión en agua de Butler (BWI) en una serie de los paneles. Cada panel de ensayo se apoya y se sumerge en un tanque de agua destilada de modo que haya 1,27 cm (media pulgada) de agua debajo de cada panel y 1,90 cm (tres cuartos de pulgada) de agua por encima de cada panel. Los tanques con los paneles se colocan después en una cámara de humedad ajustada al 100 % de humedad y 38 °C (100 °F). Los paneles se retiran en puntos de tiempo seleccionados y se evalúa el porcentaje de corrosión. Los resultados se presentan a continuación en la Tabla 6.

TABLA 6

Tiempo horas (BWI)	G342 Gal.	57B Gal.	57C Gal.	57D Gal.	G342 HDG	57B HDG	57C HDG	57D HDG
168	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00
336	0,00	0,00	1,00	1,00	16,00	1,00	0,00	1,00
504	0,00	0,00	1,00	1,00	50,00	1,00	0,00	3,00
672	3,00	0,00	1,00	1,00		1,00	0,00	3,00
840	7,00	7,00	1,00	3,00		7,00	7,00	7,00
1200	16,00	7,00	3,00	10,00		25,00	16,00	10,00
1344	16,00	7,00	3,00	10,00		25,00	16,00	16,00
1572	20,00	7,00	3,00	10,00		30,00	16,00	16,00
1680	20,00	7,00	3,00	10,00		30,00	20,00	20,00
1848	25,00	7,00	3,00	10,00		30,00	20,00	25,00
2016	30,00	7,00	3,00	16,00		40,00	30,00	40,00

Los resultados del Galvalume® de USS demuestran que los recubrimientos preparados de acuerdo con la presente invención proporcionan una protección frente a la corrosión significativamente mayor que el recubrimiento de control G342. La protección mejorada varía de aproximadamente 2 a 10 veces de aumento de la protección frente a la corrosión en comparación con el G342. El efecto del nivel de PVDC sobre la protección frente a la corrosión parece complejo y no lineal, pareciendo el máximo nivel menos eficaz que niveles de entre un 10 y un 20 % en peso. Los paneles HDG muestran también la ventaja de los recubrimientos de acuerdo con la presente invención frente al G342. Todos los paneles recubiertos de acuerdo con la presente invención mostraban una protección mejorada frente a la corrosión en comparación con el G342. De nuevo, el efecto del nivel de PVDC era complejo y parecía mostrar los mejores resultados con un 20 % de PVDC.

Tal y como se ha mostrado anteriormente, un ventaja del presente recubrimiento es que puede admitir fácilmente la adición de resinas orgánicas a fin de mejorar adicionalmente la protección frente a la corrosión sin requerir aplicaciones o procesamientos multietapas complejos. La resina deseada se puede añadir simplemente a la solución de recubrimiento. En un segundo ejemplo de combinación del recubrimiento inorgánico con una resina orgánica se usa una emulsión de un copolímero termoplástico de estireno-acrílico, denominado Carboaset® CR-760, como resina orgánica. El Carboaset® CR-760 está disponible en Lubrizol Advanced Materials, Inc. de Cleveland Ohio. El Carboaset® CR-760 tiene aproximadamente un 42 % en peso de sólidos. En recubrimientos adicionales, el Carboaset® CR-760 PVDC se combinó además con el PVDC usado anteriormente. En formulaciones adicionales, la solución de recubrimiento incluye también una emulsión de cera de carnauba para mejorar la conformabilidad de la solución de recubrimiento. La emulsión de cera de carnauba usada era Michem® Lube 160 disponible en Michelman, Inc. de Cincinnati Ohio. Se prepararon una serie de soluciones de recubrimiento tal y como se describe a continuación en la Tabla 7. Cada fórmula se aplicó después sobre una serie de paneles HDG y una serie de paneles de Galvalume® de USS usando el proceso de secado *in situ* descrito anteriormente con un peso de recubrimiento de 175 a 180 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados (175 a 180 miligramos por pie cuadrado) y se secaron hasta una PMT de 98 °C (210 °F). En un primer ensayo de corrosión los paneles se sometieron al ensayo NSS tal como se ha descrito anteriormente y se evaluaron múltiples paneles para cada punto de tiempo a fin de determinar el porcentaje de corrosión. Los resultados promedio para cada punto de tiempo del ensayo NSS se presentan a continuación en la Tabla 8. No se efectuó el ensayo de NSS de ninguna muestra para la fórmula 162B. Se usaron paneles adicionales para evaluar los recubrimientos usando el ensayo de inmersión en agua de Butler, el ensayo de humedad de Cleveland, y el ensayo de apilamiento, cada uno de los cuales se llevó a cabo según lo descrito previamente. Los resultados de estos ensayos se presentan a continuación en las Tablas 9, 10 y 11, respectivamente.

TABLA 7

Componente	162A	162B	162C	162D
Agua desionizada	32,50	26,00	39,50	33,00
Bacote 20®	16,00	16,00	16,00	16,00
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,50	0,50	0,50	0,50
Carboaset® CR760	51,00	51,00	26,00	26,00
PVDC			18,00	18,00
Cera de carnauba		6,50		6,50

25

TABLA 8

Tiempo, horas (NSS)	162A Gal.	162B Gal.	162C Gal.	162D Gal.	162A HDG	162B HDG	162C HDG	162D HDG
24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		7,00	7,00
48	0,00	0,00	0,00	0,00	23,66		16,00	20,00
168	0,00	1,00	0,70	0,00	100,00		86,67	93,33
336	0,00	3,33	8,67	0,00				
504	1,00	5,67	6,00	0,00				
672	1,00	8,67	10,00	0,00				
840	1,00	8,67	10,00	1,00				
1008	1,00	15,00	16,00	1,00				
1176	1,00	20,00	25,00	5,00				
1344	5,00	25,33	50,00	15,33				
1512	5,67	28,67		17,33				
1680	6,33	30,00		20,00				
1848	6,33	23,33		20,00				
2016	6,33	36,67		21,67				

Los resultados del Galvalume® de USS demuestran que los recubrimientos de acuerdo con la presente invención eran todos más eficaces que el recubrimiento G342 en los resultados presentados en la Tabla 3 anterior. El recubrimiento solo con Carboset® CR760 era más eficaz incluso en periodos de hasta 2016 horas. La comparación de la fórmula 162A con respecto a la 162B muestra que la adición de la cera de carnauba a esta fórmula parece reducir la eficacia del recubrimiento como recubrimiento de protección frente a la corrosión. Los resultados muestran también que la combinación de Carboset® CR760 con PVDC reduce la eficacia de la solución de recubrimiento en comparación con el uso de Carboset® CR760 solo, sin embargo, la adición de cera de carnauba a la mezcla parece mejorar su eficacia. Ninguno de estos recubrimientos parece ser eficaz sobre las muestras de HDG y la presencia de cera de carnauba o PVDC no parece influir en el rendimiento del Carboset® CR760 solo.

TABLA 9

Tiempo horas (BWI)	162A Gal.	162B Gal.	162C Gal.	162D Gal.	162A HDG	162B HDG	162C HDG	162D HDG
168	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
336	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
504	3,00	3,00	1,00	1,00	0,00	3,00	5,00	5,00
672	5,00	3,00	3,00	1,00	1,00	5,00	5,00	5,00
840	5,00	5,00	3,00	1,00	1,00	7,00	7,00	10,00
1008	5,00	5,00	5,00	1,00	1,00	7,00	7,00	16,00
1176	16,00	10,00	10,00	1,00	1,00	1,00	16,00	20,00
1344	16,00	16,00	16,00	3,00	3,00	7,00	20,00	20,00
1512	16,00	16,00	20,00	3,00	3,00	10,00	25,00	30,00
1680	16,00	16,00	30,00	5,00	7,00	30,00	30,00	30,00
1848	16,00	16,00	30,00	5,00	7,00	30,00	50,00	50,00
2016	16,00	16,00	40,00	5,00	7,00	40,00		

Los resultados con los paneles de Galvalume® de USS demuestran que, con la excepción de la mezcla de Carboset® CR760 y PVDC, todos los recubrimientos tuvieron mejor rendimiento que el G342 de la Tabla 6. En el ensayo BWI no hubo un efecto negativo sobre el rendimiento para el Carboset® CR760 solo. A diferencia del ensayo NSS, la combinación de Carboset® CR760 con PVDC y cera de carnauba tuvo el mejor rendimiento en el ensayo BWI. Se observa de nuevo en los resultados del ensayo NSS que hay una ventaja al incluir la cera de carnauba cuando se combina el Carboset® CR760 con PVDC. Los resultados con los paneles HDG muestran también que todos los recubrimientos preparados de acuerdo con la presente invención tenían mejores rendimientos que el G342 de la Tabla 6. Se obtuvo un rendimiento significativamente mejor con el Carboset® CR760 solo en comparación con la adición de cera de carnauba, PVDC, o cera de carnauba y PVDC.

TABLA 10

Tiempo horas (CHT)	162A Gal.	162B Gal.	162C Gal.	162D Gal.	162A HDG	162B HDG	162C HDG	162D HDG
168	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
336	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
504	3,00	3,00	3,00	1,00	0,00	3,00	5,00	5,00
672	3,00	3,00	3,00	2,00	0,00	3,00	5,00	5,00
840	3,00	3,00	3,00	3,00	1,00	3,00	5,00	5,00
1008	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	5,00	5,00

Los resultados tanto para el Galvalume® de USS como para el HDG muestran que en el ensayo de humedad de Cleveland todos los recubrimientos de acuerdo con la presente invención tenían un rendimiento igualmente bueno, independientemente del sustrato y todos tenían mejor rendimiento que los resultados observados con el control G342 en la Tabla 5.

TABLA 11

Tiempo horas (apilamiento)	162A Gal.	162B Gal.	162C Gal.	162D Gal.	162A HDG	162B HDG	162C HDG	162D HDG
168	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
336	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00
504	0,00	1,00	1,00	1,00	5,00	5,00	10,00	7,00
672	0,00	3,00	1,00	1,00	10,00	20,00	30,00	16,00
840	1,00	5,00	1,00	3,00	10,00	20,00	30,00	37,50
1008	1,00	5,00	3,00	3,00	20,00	30,00	40,00	40,00
1176	1,00	5,00	3,00	5,00	30,00	40,00		
1344	3,00	5,00	3,00	5,00	50,00			
1512	3,00	7,00	3,00	5,00				
1680	3,00	7,00	3,00	5,00				
1848	3,00	7,00	3,00	5,00				
2016	5,00	7,00	5,00	5,00				

5 Los resultados del Galvalume® de USS demuestran que todos los recubrimientos de acuerdo con la presente invención tenían un rendimiento igualmente bueno en el ensayo de apilamiento y tenían mejor rendimiento que el control G342 en la Tabla 4. Los resultados del HDG eran diferentes, el Carboset® CR760 solo parecía tener el mejor rendimiento mientras que los otros recubrimientos tenían peores rendimientos. Ninguno de los recubrimientos parecía tener mucho mejor rendimiento que el G342 en la Tabla 4.

10 En otras series de ensayos la cantidad de carbonato de zirconilo y amonio del recubrimiento se varió a fin de variar la cantidad de ZrO<sub>2</sub> en la solución de recubrimiento y se determinó el efecto sobre la protección frente a la corrosión. Las fórmulas de recubrimiento se dan a continuación en la Tabla 12. Además, se recubrieron paneles control con G342 tal como se ha descrito anteriormente. Se aplicaron los recubrimientos sobre paneles de Galvalume® de USS o HDG con un peso de recubrimiento de aproximadamente 200 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados (200 miligramos por pie cuadrado) tal como se ha descrito anteriormente y se secaron *in situ* hasta una PMT de 98 °C (210 °F). Los paneles se ensayaron en el ensayo NSS, el ensayo de inmersión en agua de Butler, y el ensayo de apilamiento y los resultados se dan a continuación en las Tablas 13, 14 y 15, respectivamente.

TABLA 12

Componente	162A	162B	183A/F	183E
Agua desionizada	32,50	26,00	40,50	42,50
Bacote 20®	16,00	16,00	8,00	6,00
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,50	0,50	0,50	0,50
Carboset® CR760	51,00	51,00	51,00	51,00
Cera de carnauba		6,50		

20

TABLA 13

Tiempo, horas (NSS)	G342	162A	162B	183A/F	183E
24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
168	3,00	0,00	0,00	0,00	1,00
336	31,67	0,00	0,00	3,83	21,67
504	60,00	0,00	1,00	31,00	80,00
672		1,00	1,00	31,50	
840		1,00	1,00	25,33	

ES 2 579 927 T3

Tiempo, horas (NSS)	G342	162A	162B	183A/F	183E
1032		1,00	1,00	35,33	
1172		1,00	1,00	30,00	
1344		1,67	3,00	40,00	
1560		2,00	3,00	40,00	
1728		4,00	5,00	50,00	

Los resultados demuestran que todos los recubrimientos de acuerdo con la presente invención eran al menos tan eficaces como el G342 y la mayoría mucho más eficaces. Los resultados demuestran también que un aumento del nivel de ZrO<sub>2</sub> desde un 1,20 % a un 3,20 % aumentaba drásticamente la eficacia de los recubrimientos preparados de acuerdo con la presente invención.

5

TABLA 14

Tiempo horas (BWI)	G342	162A	162B	183A/F	183E
168	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
336	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
504	0,00	0,00	1,00	0,00	1,00
672	0,00	1,00	3,00	0,50	3,00
840	0,00	3,00	3,00	0,50	3,00
1032	0,00	3,00	3,00	3,00	7,00
1176	10,00	5,00	5,00	4,00	10,00
1344	30,00	7,00	7,00	4,00	20,00
1512	50,00	7,00	7,00	5,00	20,00
1680		1,00	1,00	3,00	20,00
1848		3,00	3,00	5,00	20,00
2016		5,00	5,00	7,5	20,00

Los resultados mostraban de nuevo que todos los recubrimientos de acuerdo con la presente invención tenían mucho mejor rendimiento que el G342. Además, si bien no tan impresionantes como los del ensayo NSS, los resultados demuestran que un aumento del nivel de ZrO<sub>2</sub> aumenta la eficacia del recubrimiento en cuanto a protección frente a la corrosión.

10

TABLA 15

Tiempo horas (apilamiento)	G342	162A	162B	183A/F	183E
168	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
336	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
504	1,00	1,00	0,00	0,00	0,0
672	1,00	3,00	0,00	0,00	1,00
840	3,00	3,00	1,00	2,00	1,00
1032	3,00	3,00	3,00	2,00	1,00
1176	3,00	5,00	3,00	3,00	3,00
1344	5,00	5,00	5,00	3,00	3,00
1512	7,00	5,00	5,00	4,00	5,00

Tiempo horas (apilamiento)	G342	162A	162B	183A/F	183E
1680	10,00	5,00	5,00	5,00	5,00
1848	10,00	5,00	5,00	6,00	5,00
2016	10,00	5,00	7,00	13,00	7,00

Los resultados demuestran también que los recubrimientos de acuerdo con la presente invención tienen mejor rendimiento que el control G342, sin embargo, no hubo el mismo aumento de eficacia con el aumento del ZrO<sub>2</sub> como se pudo observar en los otros ensayos.

5 En las siguientes series de ensayos se prepararon dos resinas adicionales 3272-096 y 3272-103 según se detalla más adelante, y se usaron las resinas para preparar recubrimientos de acuerdo con la presente invención tal como se detalla en la siguiente Tabla 16.

#### 10 Resina 3272-096

La resina 3272-096 incluía como monómeros: metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM), metacrilato de n-butilo, estireno, metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo y ADDAPT PolySurf HP que es una mezcla de ésteres de mono- y di-fosfato metacrilado. La distribución total de monómeros en la resina era como sigue: 20,00 % de AAEM, 12,50 % de metacrilato de n-butilo, 15,00 % de estireno, 27,50 % de metacrilato de metilo, 20,00 % de acrilato de 2-etilhexilo y 5,00 % de ADDAPT PolySurf HP. La reacción de polimerización de la resina se realizó en atmósfera de N<sub>2</sub> con agitación y a un punto de referencia de calor de 80 °C. La carga inicial al recipiente de reacción fue de 241,10 gramos de agua DI y 2,62 gramos de lauril sulfato amónico (Rhodapon L-22 EP), y 2,39 gramos de sulfato ferroso FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O al 0,5 % (3 ppm). Se colocó esta carga inicial en el recipiente de reacción a tiempo cero y se inició el calentamiento hasta el punto de referencia. Al cabo de 30 minutos se añadió una semilla de reactor que comprendía una combinación de 5,73 gramos de agua DI, 0,90 gramos de un tensioactivo no iónico (Tergitol 15-S-20), 0,13 gramos de lauril sulfato amónico (Rhodapon L-22 EP), 2,15 gramos de metacrilato de n-butilo, 2,57 gramos de estireno, 4,74 gramos de metacrilato de metilo, 3,48 gramos de acrilato de 2-etilhexilo, 3,41 gramos de metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM), y 0,85 gramos de ADDAPT PolySurf HP, al recipiente de reacción y se calentó hasta el punto de referencia durante otros 15 minutos. Después se añadió una carga inicial de iniciador al recipiente que comprendía 0,32 gramos de HOCH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Na, 4,68 gramos de agua DI, 0,45 gramos de terc-butilhidroperóxido, y 4,54 gramos adicionales de agua DI, y la temperatura se mantuvo en el punto de referencia otros 30 minutos. Seguidamente, se añadieron conjuntamente los suministros de monómeros e iniciador al recipiente durante un periodo de tres horas manteniendo la temperatura en el punto de referencia. El suministro de monómeros era de 106,92 gramos de agua DI, 17,10 gramos de Tergitol 15-S-20, 2,49 gramos de Rhodapon L-22 EP, 40,89 gramos de metacrilato de n-butilo, 48,83 gramos de estireno, 89,97 gramos de metacrilato de metilo, 66,10 gramos de acrilato de 2-etilhexilo, 64,77 gramos de AAEM, y 16,19 gramos de ADDAPT PolySurf HP. El suministro de iniciador era de 0,97 gramos de HOCH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Na, 14,03 gramos de agua DI, 1,39 gramos de terc-butilhidroperóxido, y 13,61 gramos adicionales de agua DI. Al cabo de tres horas se añadió al recipiente una carga de extracción durante un periodo de 30 minutos. La carga de extracción era de 0,32 gramos de HOCH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Na, 4,88 gramos de agua DI, 0,46 gramos de terc-butilhidroperóxido, y 4,54 gramos adicionales de agua DI. El recipiente se mantuvo en el punto de referencia durante una hora y 30 minutos. Después se inició el enfriamiento desde el punto de referencia y se continuó durante 2 horas hasta que la temperatura fue de 38 °C. Seguidamente se añadió al recipiente un suministro conjunto de tampón. El suministro de tampón era de 5,19 gramos de hidróxido de amonio (28 %) y 18,48 gramos de agua DI. En la formación de esta resina y en la de la resina 3272-103 que se detalla más adelante, se podría usar otro posible monómero que contiene fosfato en lugar del ADDAPT PolySurf HP que es el Ebecryl 168 de Radcure Corporation. Estabilizantes tensioactivos no iónicos adicionales que se pueden usar en lugar del Tergitol 15-S-20, que es un etoxilato de alcohol secundario, son otros estabilizantes no iónicos que tienen un equilibrio lipófilo hidrófilo de 15 a 18. Ejemplos de estos estabilizantes incluyen: otros etoxilatos de alcoholes secundarios tales como Tergitol 15-S-15; mezclas de etoxilatos tales como Abex 2515; éter de alquilo de poliglicol tal como Emulsogen LCN 118 o 258; etoxilato de alcohol graso de sebo tal como Genapol T 200 y T 250; etoxilatos de alcohol isotridecílico tales como Genapol X 158 y X 250; etoxilatos de alcohol isotridecílico tales como Rhodasurf BC-840; y etoxilatos de alcohol oleílico tales como Rhodasuf ON-877.

#### 50 Resina 3272-103

La resina orgánica 3272-103 se preparó tal como se describe a continuación. La resina incluye como monómeros: metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM), metacrilato de n-butilo, estireno, metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo y ADDAPT PolySurf HP que es una mezcla de ésteres de mono- y di-fosfato metacrilado. La distribución total de monómeros en la resina era como sigue: 20,00 % de AAEM, 12,50 % de metacrilato de n-butilo, 15,00 % de estireno, 27,50 % de metacrilato de metilo, 20,00 % de acrilato de 2-etilhexilo y 5,00 % de ADDAPT PolySurf HP. La reacción de polimerización de la resina se realizó en atmósfera de N<sub>2</sub> con agitación y a un punto de referencia de calor de 80 °C. La carga inicial del recipiente de reacción era de 286,10 gramos de agua DI, 2,47 gramos de

Rhodapon L-22 EP. Se colocó la carga inicial en el recipiente de reacción a tiempo cero y se inició el calentamiento hasta el punto de referencia. Al cabo de 30 minutos se añadió una semilla de reactor que comprendía una combinación de 5,44 gramos de agua DI, 0,85 gramos de Tergitol 15-S-20, 0,12 gramos de Rhodapon L-22 EP, 2,04 gramos de metacrilato de n-butilo, 2,44 gramos de estireno, 4,49 gramos de metacrilato de metilo, 3,30 gramos de acrilato de 2-etilhexilo, 3,24 gramos de metacrilato de acetoacetoxietilo (AAEM), y 0,81 gramos de ADDAPT PolySurf HP, al recipiente de reacción y se calentó hasta el punto de referencia durante otros 15 minutos. Después se añadió una carga inicial de iniciador al recipiente que comprendía 4,79 gramos de agua DI y 0,21 gramos de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , y la temperatura se mantuvo a 80 °C durante otros 30 minutos. Seguidamente, se añadieron conjuntamente los suministros de monómeros e iniciador al recipiente durante un periodo de tres horas manteniendo la temperatura en el punto de referencia. El suministro de monómeros era de 103,36 gramos de agua DI, 16,15 gramos de Tergitol 15-S-20, 2,35 gramos de Rhodapon L-22 EP, 38,81 gramos de metacrilato de n-butilo, 46,34 gramos de estireno, 85,38 gramos de metacrilato de metilo, 62,73 gramos de acrilato de 2-etilhexilo, 61,47 gramos de AAEM, y 15,37 gramos de ADDAPT PolySurf HP. El suministro de iniciador era de 14,36 gramos de agua DI, y 0,64 gramos de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Al cabo de tres horas se añadió al recipiente una carga de extracción durante un periodo de 30 minutos. La carga de extracción era de 0,35 gramos de ácido ascórbico, 4,65 gramos de agua DI, 0,44 gramos de terc-butilhidroperóxido, y 4,56 gramos adicionales de agua DI, y 2,39 gramos de sulfato ferroso  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  al 0,5 % (3 ppm). El recipiente se mantuvo en el punto de referencia durante una hora y 30 minutos. Después se inició el enfriamiento y se continuó durante 2 horas hasta que la temperatura fue de 38 °C. Seguidamente se añadió al recipiente un suministro conjunto de tampón. El suministro de tampón era de 5,88 gramos de hidróxido de amonio (28 %) y 18,48 gramos de agua DI.

Con las resinas anteriores se prepararon una serie de recubrimientos a fin de examinar el efecto del tratamiento alcalino sobre los recubrimientos y la ventaja de incluir  $\text{V}_2\text{O}_5$  más un agente reductor, cisteína, en el recubrimiento. Otros agentes reductores para el  $\text{V}^{5+}$  podrían incluir  $\text{Sn}^{2+}$ , o ácido ascórbico, o ácido tiosuccínico, o se podría iniciar con  $\text{V}^{4+}$  a partir de sulfato de vanadilo o acetilacetato de vanadilo. Los recubrimientos de la Tabla 16 se aplicaron entonces a paneles HDG con un peso de recubrimiento de aproximadamente 200 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados (200 miligramos por pie cuadrado) sobre cada panel y después se secaron *in situ* hasta una PMT de 93 °C o 149 °C (200 °F o 300 °F), y posteriormente o bien se sometieron directamente al ensayo NSS o bien se lavaron primero con el limpiador alcalino PCI 338 y se sometieron después al ensayo NSS. Una disminución de la protección frente a la corrosión tras el pretratamiento con PCI 338 indicaría que los recubrimientos no eran resistentes a los álcalis. Los resultados del ensayo NSS se dan a continuación en la Tabla 17.

TABLA 16

Componente	8A	8H	9A	9H
Agua desionizada	66,00	66,00	65,00	65,00
Bacote 20®	24,00	24,00	24,00	24,00
$\text{V}_2\text{O}_5$			0,50	0,50
Cisteína			0,50	0,50
3272-096	10,00		10,00	
3272-103		10,00		10,00

TABLA 17

Tratamiento	Tiempo, horas (NSS)	8A	8H	9A	9H
PMT de 93 °C (200 °F), sin tratamiento con PCI 338	24	10,00	16,00	0,00	0,00
	48	30,00	60,00	3,70	1,00
	72	60,00		8,70	1,00
	96			11,30	43,00
	168			50,00	33,30
	336				76,70

Tratamiento	Tiempo, horas	8A	8H	9A	9H
PMT de 149 °C (300 °F), sin tratamiento con PCI 338	24	80,00	50,00	0,00	0,00
	48			0,00	1,00
	72			0,00	18,70
	96			1,70	40,00
	168			50,00	65,30
	336				93,30
PMT de 93 °C (200 °F), con tratamiento con PCI 338	24	20,00	16,00	7,00	3,00
	48	50,00	60,00	50,00	30,00
	72	60,00		50,00	50,00
	96			50,00	
	168			50,00	
PMT de 149 °C (300 °F), con tratamiento con PCI 338	24	80,00	50,00	3,00	0,00
	48			10,00	20,00
	72			80,00	50,00

Los resultados demuestran que para cada resina la presencia de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y cisteína era muy beneficiosa para la capacidad de protección frente a la corrosión. Se diseñan recubrimientos preparados de acuerdo con la presente invención para ser aplicados directamente a sustratos metálicos sin modificar sin necesidad de ningún pretratamiento con fosfatos u otro pretratamiento aparte de la limpieza. Se pueden aplicar con cualquier peso de recubrimiento deseado requerido por la situación, preferentemente se aplican con un peso de recubrimiento de entre 150 y 400 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados (entre 150 y 400 miligramos por pie cuadrado), más preferentemente entre 175 y 300 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados (entre 175 y 300 miligramos por pie cuadrado), siendo lo más preferente entre 175 y 250 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados (entre 175 y 250 miligramos por pie cuadrado). Los recubrimientos de la presente invención son recubrimientos de conversión de secado *in situ* tal y como se conocen en la técnica, y se secan preferentemente hasta una temperatura pico del metal de 43 a 177 °C (110 a 350 °F), más preferentemente de 82 a 177 °C (180 a 350 °F), siendo lo más preferente hasta una PMT de 93 a 163 °C (200 a 325°F).

Se prepararon otra serie de soluciones de recubrimiento a fin de demostrar la necesidad de elementos tanto del grupo IVB como del grupo VB. Inicialmente se preparó una resina 3340-082 usando los componentes siguientes de la Tabla 18 tal y como se describe a continuación.

Tabla 18

Parte	Material	Peso añadido (g)
A	Agua desionizada	245,3
	Rhodapon L22	1,7
B1	Agua desionizada	76,1
	Rhodapon L22	1,7
	Tergital 15-S-20	11,9
B2	Metacrilato de n-butilo	28,6
	Estireno	34,1
	Metacrilato de metilo	62,9
	Acrilato de 2-etilhexilo	46,2
	Metacrilato de acetoacetoxietilo	45,3

Parte	Material	Peso añadido (g)
	Polysurf HP	11,3
C	Persulfato de amonio	0,60
	Agua desionizada	11,4
D	t-butilhidroperóxido 70 %	0,31
	Agua desionizada	9,7
E	Ácido ascórbico	0,17
	Agua desionizada	9,8
F	Sulfato ferroso acuoso 0,5 %	1,8
G	Hidróxido de amonio 28,8 %	4,3
	Agua desionizada	10,5
H	Agua desionizada	14,4

La parte A se añadió a un matraz de cuatro bocas de 3 litros equipado con un agitador, un condensador, un termopar y una entrada de nitrógeno. El contenido se calentó y se mantuvo a 80 °C en atmósfera de nitrógeno. Las partes B1 y B2 se mezclaron por separado para formar soluciones transparentes uniformes. Las partes B1 y B2 se mezclaron entre sí para formar la pre-emulsión B. Se cargaron una cantidad de un 5 % de pre-emulsión B y un 25 % de parte C en el matraz y se mantuvieron a 80 °C. Al cabo de 40 minutos, el resto de pre-emulsión B y de parte C se añadieron a una velocidad constante al matraz durante un periodo de 3 horas, tras lo cual se usó la parte H para lavar abundantemente la bomba de adición de la pre-emulsión al matraz. El contenido del matraz se enfrió hasta 70 °C, momento en el cual se añadió la parte F al matraz. Las partes D y E se añadieron al matraz durante un periodo de 30 minutos, tras lo cual la mezcla se mantuvo a 70 °C durante un periodo de 1 hora. La mezcla se enfrió después hasta 40 °C, momento en el cual se añadió la parte G. El látex resultante tenía un contenido de sólidos del 37,2 %, un pH de 6,9, y un tamaño de partícula de 123 nanómetros. Se añadió entonces a la resina una función dihidropiridina para formar la resina 3340-83 combinando 300 partes en peso de resina 3340-082 con 0,79 partes en peso de propionaldehído. La mezcla de cerró herméticamente en un recipiente y se colocó en un horno a 40° C durante un periodo de 24 horas, formándose así la resina 3340-083. Se prepararon una serie de soluciones de recubrimiento tal y como se describe a continuación en la Tabla 19. La solución de recubrimiento 164Q es la única que se preparó de acuerdo con la presente invención en la que se incluían elementos de los grupos IVB y VB. Las soluciones de recubrimiento 164R y 164S carecen de elementos del grupo IVB o del grupo VB, respectivamente. Cada solución de recubrimiento se aplicó entonces bien a paneles HDG o bien a paneles de Galvalume (Gal) con un peso de recubrimiento de aproximadamente 200 miligramos por 929,03 centímetros cuadrados (200 miligramos por pie cuadrado) y se secaron hasta una temperatura pico del metal de 93 °C. Seguidamente se ensayaron múltiples paneles de cada condición en el ensayo NSS según se ha descrito anteriormente, y los resultados promedio para los múltiples paneles en cada punto de tiempo se dan a continuación en la Tabla 20.

25

Tabla 19

Componente	164Q	164R	164S
Agua desionizada	62,85	83,95	63,35
Bacote 20	24,0	0,0	24,0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,0	2,9	0,0
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5	0,5	0,0
Resina 3340-083	12,15	12,15	12,15
Cisteína	0,5	0,5	0,5

Tabla 20

Tiempo, horas (NSS)	164Q Gal	164R Gal	164S Gal	164Q HDG	164R HDG	164S HDG
24	0	11,0	3,0	0,0	33,3	1,0
48	0	15,3	4,3	0,0	69,0	3,0
72	0	50,0	12,0	0,0	83,3	3,0

## ES 2 579 927 T3

Tiempo, horas (NSS)	164Q Gal	164R Gal	164S Gal	164Q HDG	164R HDG	164S HDG
96				0,0		3,0
168	1,0		25,0	0,3		4,3
336	9,0			3,0		50,0
504	10,0			10,0		
672	12,0			43,3		
840	12,0			83,3		

Los resultados mostrados en la Tabla 20 demuestran claramente la ventaja de ambos elementos de los grupos IVB y VB en combinación. Con solo uno de los elementos presentes la solución de recubrimiento presenta una mínima protección frente a la corrosión.

5

La invención anterior se ha descrito de acuerdo con las normas legales relevantes y, por tanto, la descripción es más bien de carácter ilustrativo que limitante. Variaciones y modificaciones de la realización divulgada pueden llegar a ser evidentes para los expertos en la materia y están incluidas en el alcance de la invención. De acuerdo con esto, el ámbito de protección legal que confiere esta invención solo puede determinarse estudiando las siguientes reivindicaciones.

10

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de recubrimiento de protección frente a la corrosión para sustratos metálicos que comprende una composición de recubrimiento de conversión acuosa que comprende de un 1 a un 7 % en peso, basado en el peso total de la composición de recubrimiento de conversión, de al menos un elemento del grupo IVB de la tabla periódica y de un 0,2 a un 2,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de recubrimiento de conversión, de al menos un elemento del grupo VB de la tabla periódica, teniendo dicha composición de recubrimiento de conversión un pH de 6 a 11.
- 10 2. La composición de recubrimiento de conversión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el elemento del grupo IVB comprende titanio, zirconio, o una mezcla de los mismos.
- 15 3. La composición de recubrimiento de conversión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el elemento del grupo IVB comprende una composición acuosa alcalina del elemento IVB.
4. La composición de recubrimiento de conversión de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el elemento del grupo VB comprende vanadio.
- 20 5. La composición de recubrimiento de conversión de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende adicionalmente un agente reductor para reducir vanadio.
6. La composición de recubrimiento de conversión de acuerdo con la reivindicación 5, en la que dicho agente reductor comprende cisteína, ácido ascórbico,  $\text{Sn}^{2+}$ , ácido tiosuccínico, o una mezcla de los mismos.
- 25 7. La composición de recubrimiento de conversión de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente una resina que es soluble o dispersable en dicha composición de recubrimiento y estable a un pH alcalino, y en la que dicha resina se selecciona entre el grupo que consiste en una resina epoxi, una resina de dicloruro de polivinilo, una resina basada en acrílico, una resina basada en metacrilato, una resina basada en estireno, un poliuretano, y una mezcla de los mismos.
- 30 8. La composición de recubrimiento de conversión de acuerdo con la reivindicación 7, en la que dicha resina comprende una resina de dicloruro de polivinilo y dicho elemento del grupo IVB comprende zirconio y dicho elemento del grupo VB comprende vanadio.
- 35 9. La composición de recubrimiento de conversión de acuerdo con la reivindicación 7, en la que dicha resina comprende una mezcla de una resina basada en estireno y una resina basada en acrílico y dicho elemento del grupo IVB comprende zirconio y dicho elemento del grupo VB comprende vanadio.
- 40 10. La composición de recubrimiento de conversión de acuerdo con la reivindicación 9, en la que dicha resina comprende adicionalmente una resina de dicloruro de polivinilo.
- 45 11. La composición de recubrimiento de conversión de acuerdo con la reivindicación 7, en la que dicha resina comprende una mezcla de resinas basadas en metacrilato, basadas en estireno y basadas en acrilato, y dicho elemento del grupo IVB comprende zirconio y dicho elemento del grupo VB comprende vanadio.
12. La composición de recubrimiento de conversión de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende adicionalmente un agente reductor para reducir el vanadio.
- 50 13. La composición de recubrimiento de conversión de acuerdo con la reivindicación 1, teniendo dicha composición de recubrimiento un pH alcalino.
14. Un método para proporcionar un recubrimiento de protección frente a la corrosión a un sustrato metálico que comprende las etapas de:
- 55 a) proporcionar un sustrato metálico;
- b) proporcionar una composición de recubrimiento de conversión acuosa que comprende de un 1 a un 7 % en peso, basado en el peso total de la composición de recubrimiento de conversión, de al menos un elemento del grupo IVB de la tabla periódica y de un 0,2 a un 2,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de recubrimiento de conversión, de al menos un elemento del grupo VB de la tabla periódica, teniendo la composición de recubrimiento de conversión un pH de 6 a 11;
- 60 c) aplicar la composición de recubrimiento de conversión al sustrato metálico y después secar la composición de recubrimiento *in situ* proporcionado un recubrimiento de conversión de protección frente a la corrosión sobre el sustrato metálico.
- 65 15. Un sustrato metálico recubierto con una composición de recubrimiento que comprende: una composición de recubrimiento de conversión acuosa que comprende de un 1 a un 7 % en peso, basado en el peso total de la

composición de recubrimiento de conversión, de al menos un elemento del grupo IVB de la tabla periódica y de un 0,2 a un 2,0 % en peso, basado en el peso total de la composición de recubrimiento de conversión, de al menos un elemento del grupo VB de la tabla periódica, teniendo dicha composición de recubrimiento de conversión un pH de 6 a 11.