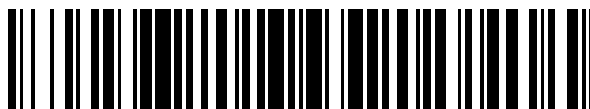


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 952**

51 Int. Cl.:

C09D 5/08 (2006.01)
C08G 18/58 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C08G 18/81 (2006.01)
C09D 5/44 (2006.01)
C09D 175/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2013** **PCT/US2013/046243**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013** **WO13192140**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2013** **E 13733186 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016** **EP 2861681**

54 Título: **Composiciones de curado dual útiles para revestir sustratos metálicos y procesos que usan las composiciones**

30 Prioridad:

18.06.2012 US 201261660923 P

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

24.11.2016

73 Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, Ohio 44111, US

72 Inventor/es:

VAN BUSKIRK, ELLOR JAMES

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 590 952 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

Composiciones de curado dual útiles para revestir sustratos metálicos y procesos que usan las composiciones

5 Referencia cruzada a las solicitudes relacionadas

La presente solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos de N.º de Serie 61/660.923 presentada el 18/06/2012, incorporada por referencia en su totalidad en la presente memoria.

10 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones formadoras de película capaces de experimentar un curado dual, y procesos para mejorar la resistencia a la corrosión de metales vulnerables tales como acero laminado en frío usando las composiciones formadoras de película.

15 Antecedentes de la invención

Ha existido una gran disparidad entre la resistencia a la corrosión de diversas partes de un vehículo automóvil montado. Las áreas accesibles a los sistemas modernos de revestimiento se benefician de sustratos galvanizados, pretratamientos de cinc bien desarrollados, electro-revestimientos diseñados con una finalidad y revestimientos protectores apropiados que soportan entornos corrosivos y de alterabilidad a la intemperie a largo plazo.

Al contrario que el rendimiento excelente de los revestimientos sobre áreas expuestas que son fácilmente accesibles a la limpieza, pretratamiento y revestimiento, existen pequeñas áreas de un vehículo que son problemáticas. En la carrocería del vehículo, los aceros galvanizados y laminados en frío de naturaleza oleosa se conforman, se pliegan y se sueldan juntos a partir de aproximadamente 250 piezas de chapas de acero para preparar la "carrocería en blanco", denominada de este modo por su aspecto de color claro. En este vehículo montado existen juntas, junturas y costuras plegadas que resultan muy inaccesibles para el procesamiento de fluidos tales como limpiadores alcalinos, sustancias químicas de pretratamiento y el electrorevestimiento, y además vulnerables a la corrosión. Para las

juntas soldadas, pequeñas variaciones en la dimensión de la pieza y en la distorsión térmica de la soldadura por puntos tienen como resultado volúmenes de huecos que presentan una relación elevada de aspecto y variabilidad. Diversos procesos se encuentran disponibles para proporcionar una resistencia a la corrosión generalmente apropiada a juntas y costuras de una carrocería de vehículo. Los adhesivos estructurales de alta viscosidad diseñados para resistencia al despegado y resistencia a la corrosión proporcionan una medida de protección. Se aplican, normalmente como perla, a un metal oleoso en la carrocería antes de plegar, doblar o soldar la pieza para dar lugar al volumen encerrado inaccesible. Si los adhesivos estructurales actualmente disponibles pudieran aplicarse de manera coherente para rellenar perfectamente el volumen de hueco formado por las costuras, juntas y similares, los resultados serían completamente satisfactorios. La variación en el volumen de hueco en la producción de alta velocidad evita dicha aplicación perfecta del adhesivo o sellante. Con frecuencia existen huecos, o "zonas sin pintar", que se forman donde el adhesivo no llega y el metal desnudo queda expuesto. La rentabilidad de producción excluye un proceso de aplicación de un exceso y frotado del material que escurre.

Sería deseable proporcionar una composición formadora de película que pueda aplicarse a dichas superficies de sustrato que están expuestas a huecos durante la conformación y unión de las piezas, demostrando una resistencia mejorada a la corrosión. De manera adicional, sería deseable para dichas composiciones demostrar un bajo valor de V.O.C., compatibilidad con (es decir, capacidad de aplicar mediante) los robots existentes en las carrocerías OEM para minimizar el retro-llenado del equipo, y una capacidad para soportar las sustancias químicas de pretratamiento.

50 Sumario de la invención

La presente invención proporciona una composición formadora de película capaz de experimentar un curado dual, que comprende:

- (1) un componente de resina que comprende al menos un poliepóxido; y
- (2) un diluyente apto para curado por radiación que comprende un producto de reacción de una composición que comprende:
 - (a) un poliisocianato terminado parcialmente; y
 - (b) un monómero etilénicamente insaturado que tiene grupos funcionales de hidrógeno activo capaces de reaccionar con los grupos isocianato.

También se proporciona un proceso para mejorar la resistencia a la corrosión de un sustrato metálico que comprende:

- (a) aplicar al sustrato una composición formadora de película descrita anteriormente;
 (b) exponer el sustrato a radiación actínica para llevar a cabo la polimerización de grupos etilénicamente insaturados en el diluyente apto para curado por radiación;
 (c) depositar electroforéticamente sobre el sustrato una composición de revestimiento apta para electrodeposición y curado que comprende:

- (1) un componente de resina que contiene una resina que contiene un grupo de sal catiónica, que contiene hidrógeno activo que comprende un poliéster acrílico, poliuretano y/o polímero de poliepóxido; y
 (2) un agente de curado de poliisocianato terminado al menos parcialmente; y

- (d) calentar el sustrato hasta una temperatura y durante un tiempo suficiente para llevar a cabo el curado de los poliisocianatos y los grupos funcionales de hidrógeno activo.

Descripción detallada

Además de los ejemplos operativos, o a menos que se especifique lo contrario, todos los intervalos numéricos, cantidades, valores y porcentajes tales como los de las cantidades de materiales, tiempos y temperaturas de reacción, relaciones de cantidades, valores de peso molecular (ya sea peso molecular medio expresado en número (M_n) o peso molecular medio expresado en peso (M_w) y otros, en la parte siguiente de la memoria descriptiva, se pueden leer como si fueran precedidos por la palabra “aproximadamente”, incluso el término “aproximadamente” puede no aparecer de forma expresa con el valor, cantidad o intervalo. Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos explicados en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas a obtener por medio de la presente invención. Al final, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico podría al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos presentados y mediante aplicación de técnicas comunes de redondeo.

A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que explican el alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos explicados en los ejemplos específicos se presentan de la manera más precisa posible. Cualquier valor numérico, no obstante, contiene inherentemente determinados errores que necesariamente son el resultado de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo. Además, cuando los intervalos numéricos de alcance variable se explican en la presente memoria, se contempla que se puede usar cualquier combinación de estos valores incluidos los valores citados.

Los referentes en plural según se usa en la presente memoria engloban singular y vice versa. Por ejemplo, mientras que se ha descrito la invención en términos de “una” resina acrílica catiónica procedente de una resina acrílica con funcionalidad epoxi, se puede usar una pluralidad, incluyendo una mezcla de dichas resinas.

Cualesquiera referencias numéricas a cantidades, a menos que se especifique lo contrario, es “en peso”. La expresión “peso equivalente” es un valor calculado basándose en las cantidades relativas de diversos ingredientes usados en la preparación del material especificado y está basado en los sólidos del material especificado. Las cantidades relativas son las que son el resultado del peso teórico en gramos del material, tal como un polímero, producido a partir de los ingredientes y proporcionan un número teórico del grupo funcional particular que está presente en el polímero resultante. El peso teórico del polímero se divide entre el número teórico de equivalentes de grupos funcionales para proporcionar un peso equivalente. Por ejemplo, el peso equivalente de uretano está basado en equivalentes de los grupos uretano en el material de poliuretano.

Según se usa en la presente memoria, el término “polímero” significa que se refiere a prepolímeros, oligómeros así como a homopolímeros y copolímeros; el prefijo “poli” se refiere a dos o más.

También para los pesos moleculares, ya sea peso molecular medio expresado en número (M_n) o peso molecular medio expresado en peso (M_w), estas cantidades se determinan por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando poliestireno como patrón como es bien sabido por los expertos en la técnica y tal y como se comenta en la patente de Estados Unidos N.º 4.739.019, en la columna 4, renglones 2-45.

Según se usa en la presente memoria, “basado en el peso total de los sólidos de resina” de la composición significa que la cantidad del componente añadido durante la formación de la composición está basada en el peso total de los sólidos de resina (no volátiles) de los materiales formadores de película, poliuretanos, agentes de reticulación, y polímeros presentes durante la formación de la composición, pero sin incluir agua, disolvente, o cualesquiera sólidos aditivos tales como estabilizadores de amina con impedimento estérico, fotoiniciadores, pigmentos que incluyen pigmentos expansores y cargas, modificadores de flujo, catalizadores, y absorbedores de luz UV.

Según se usa en la presente memoria, “formado a partir de” indica un lenguaje de reivindicación abierto, por ejemplo “comprende”. Como tal, se pretende que una composición “formada a partir de” un listado de los componentes citados sea una composición que comprende al menos tres de los componentes citados, y puede además comprender otros componentes no citados durante la formación de la composición.

La expresión "apto para curado", según se usa por ejemplo en conexión con una composición apta para curado, significa que la composición indicada se puede polimerizar o se puede reticular a través de grupos funcionales, por ejemplo, por medios que incluyen, pero sin limitarse a, exposición catalítica y térmica (incluyendo el curado ambiental).

5 El término "curar", "curado" o términos similares, según se usan en conexión con una composición curada o apta para curado, por ejemplo, una "composición curada" de cierta descripción específica, significa que al menos una parte de los componentes polimerizables y/o aptos para reticulación que forman la composición apta para curado se polimerizan y/o reticulan. Adicionalmente, el curado de una composición polimerizable se refiere a someter dicha
10 composición a condiciones de curado tales como, pero no de forma limitativa, curado térmico, que conducen a la reacción de los grupos funcionales reactivos de la composición, y que tienen como resultado la polimerización y formación de una fracción polimerizada. Cuando se somete una composición polimerizable a condiciones de curado, tras la polimerización y después de que haya ocurrido la reacción de la mayoría de los grupos terminales reactivos, la velocidad de reacción del resto de los grupos terminales reactivos que no han reaccionado se vuelve
15 progresivamente más lenta. La composición polimerizable se puede someter a condiciones de curado hasta que se cure al menos de forma parcial. La expresión "al menos parcialmente curada" significa someter la composición polimerizable a condiciones de curado, en las que tiene lugar la reacción de al menos una parte de los grupos reactivos de la composición, para formar una fracción polimerizada.

20 La composición formadora de película de la presente invención es capaz de experimentar un curado dual como se ha descrito anteriormente, y comprende (1) un componente de resina y (2) un diluyente apto para curado por radiación. Por "capaz de experimentar curado dual" significa que la composición contiene componentes con grupos funcionales reactivos tales que la composición puede experimentar curado (o "reticulación") por medio de al menos dos mecanismos de reacción química diferentes. Por ejemplo, la composición puede contener uno o más
25 componentes con grupos etilénicamente insaturados que experimentan curado tras exposición a radiación actínica, y uno o más de otros componentes, iguales o diferentes de los de grupos etilénicamente insaturados, que contienen diferentes grupos funcionales reactivos que experimentan curado, por ejemplo, por vía térmica. Los ejemplos de dichos grupos funcionales se comentan con detalle a continuación. Las composiciones de la presente invención experimentan curado dual de manera que tiene lugar al menos el curado parcial de cada tipo de funcionalidad
30 reactiva presente en los componentes en las condiciones apropiadas.

El componente de resina (1) está presente en la composición formadora de película en una cantidad de un 5 a un 75 por ciento en peso, tal como de un 10 a un 75 por ciento en peso, o de un 10 a un 60 por ciento en peso, o de un 25 a un 50 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina en la composición formadora de
35 película. El componente de resina (1) comprende al menos un poliepóxido. El poliepóxido, por definición, tiene al menos dos grupos 1,2-epoxi. En general, el peso equivalente de epóxido del poliepóxido varía de 100 a aproximadamente 2000, normalmente de aproximadamente 180 a 500. Los compuestos epoxi pueden ser saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Pueden contener sustituyentes tales como halógeno, hidroxilo y grupos éter.

40 Los ejemplos de poliepóxidos son los que tienen equivalente de 1,2-epoxi mayor de uno y normalmente de aproximadamente dos; es decir, poliepóxidos que tienen una media de dos grupos epóxido por molécula. Los poliepóxidos más comúnmente usados son poli(éteres de glicidilo) de polioles cíclicos, por ejemplo, poli(éteres de glicidilo) de fenoles polihídricos tales como 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (Bisfenol A), resorcinol, hidroquinona, bencenodimetanol, floroglucinol y catecol; o poli(éteres de glicidilo) de poli(alcoholes hídricos) tales como polioles
45 alicíclicos, en particular polioles cicloalifáticos tales como 1,2-ciclohexano diol, 1,4-ciclohexano diol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-bis(4-hidroxiciclohexil)etano, 2-metil-1,1-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-ciclohexilbutil)terciario)propano, 1-3-bis(hidroximetil)ciclohexano y 1,2-bis(hidroximetil)ciclohexano. Ejemplos de los polioles alifáticos incluyen, entre otros, trimetilpentanodiol y neopentil glicol.

50 Los poliepóxidos particularmente apropiados tienen un peso equivalente epoxi menor de 200 gramos/equivalente. Los ejemplos incluyen EPON 828, disponible comercialmente en Dow Chemical Corporation.

En determinadas realizaciones de la presente invención, el componente de resina (1) comprende al menos dos
55 poliepóxidos. Los poliepóxidos adicionales pueden estar presentes en una cantidad de hasta un 50 por ciento en peso, tal como hasta un 25 por ciento en peso, normalmente de un 10 a un 15 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina en la composición formadora de película. Los poliepóxidos adicionales pueden ser cualesquiera de los descritos anteriormente, y/o un poliepóxido de cadena ampliada por medio de reacción conjunta de un poliepóxido y un material que contiene un grupo polihidroxilo tal como un material que contiene un grupo
60 hidroxilo alcohólico y materiales que contienen un grupo hidroxilo fenólico para ampliar la cadena o generar el peso molecular del poliepóxido.

Normalmente se prepara un poliepóxido de cadena ampliada haciendo reaccionar de forma conjunta el poliepóxido y un material que contiene un grupo polihidroxilo puro o en presencia de un disolvente orgánico inerte tal como una
65 cetona, incluyendo isobutil metil cetona y amil metil cetona, compuestos aromáticos tales como xileno, y éteres de glicol tales como dimetil éter de dietilenglicol. Normalmente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de

aproximadamente 80 °C a 160 °C durante aproximadamente 30 a 180 minutos hasta que se obtiene un producto de reacción resinoso que contiene un grupo epoxi.

La relación equivalente de reaccionantes; es decir, epoxi:material que contiene grupo polihidroxilo normalmente es de aproximadamente 1,00:0,75 a 1,00:2,00.

En realizaciones particulares, al menos uno de los poliepóxidos tiene un peso equivalente de 450 a 500 gramos/equivalente. Los ejemplos de poliepóxidos apropiados incluyen, entre otros, EPON 1001, disponible en Dow Chemical Corporation. Si el poliepóxido es un sólido a temperatura ambiente, se puede disolver en el diluyente apto para curado por radiación descrito anteriormente.

El componente de resina (1) puede además comprender uno o más fenoles polihídricos libres tales como 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (Bisfenol A), resorcinol, hidroquinona, bencenodimetanol, floroglucinol y catecol.

La composición formadora de película de la presente invención comprende además (2) un diluyente apto para curado por radiación. El diluyente apto para curado por radiación comprende un producto de reacción de una composición que comprende: (a) un poliisocianato terminado parcialmente y (b) un monómero etilénicamente insaturado que tiene grupos funcionales de hidrógeno activo capaces de reaccionar con grupos isocianato.

Los ejemplos no limitantes de los poliisocianatos incluyen uno o más poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos cicloalifáticos en los que uno o más grupos isocianato están unidos directamente al anillo cicloalifático, poliisocianatos cicloalifáticos en los que uno o más de los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo cicloalifático, poliisocianatos aromáticos en los que uno o más de los grupos isocianato están unidos directamente al anillo aromático y poliisocianatos aromáticos en los que uno o más de los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático. Los poliisocianatos aromáticos normalmente son los más apropiados ya que demuestran mejor adhesión a las superficies metálicas oleosas, tales como acero laminado en frío no tratado/no limpiado. Los diisocianatos se usan de la manera más frecuente, aunque se pueden usar poliisocianatos superiores en lugar de o en combinación con los diisocianatos.

Los ejemplos de poliisocianatos alifáticos apropiados para su uso incluyen diisocianatos alifáticos de cadena lineal tales como diisocianato de 1,4-tetrametileno y diisocianato de 1,6-hexametileno. También, se pueden emplear los diisocianatos cicloalifáticos. Los ejemplos incluyen diisocianato de isofoforona y 4,4'-metilen-bis-(isocianato de ciclohexilo). Los ejemplos de diisocianatos de aralquilo apropiados son diisocianato de meta-xilileno y diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilmeta-xilileno.

Los ejemplos de poliisocianatos aromáticos en los cuales los grupos isocianato no están unidos directamente al anillo aromático pueden incluir, pero no de forma limitativa, bis(isocianatoetil)benceno, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilmeta-xilileno, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, bis(isocianatobutil)benceno, bis(isocianatometil)naftaleno, bis(isocianatometil)difenil éter, ftalato de bis(isocianatoetilo), triisocianato de mesitileno y 2,5-di(isocianatometil)furano. Los poliisocianatos aromáticos que tienen grupos isocianato unidos directamente al anillo aromático pueden incluir, pero no de forma limitativa, diisocianato de fenileno, diisocianato de etilfenileno, diisocianato de isopropilfenileno, diisocianato de dimetilfenileno, diisocianato de dietilfenileno, diisocianato de diisopropilfenileno, triisocianato de trimetilbenceno, triisocianato de benceno, diisocianato de naftaleno, diisocianato de metilnaftaleno, diisocianato de bifenilo, diisocianato de orto-toluidina, diisocianato de orto-tolilidina, diisocianato de orto-tolileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, bis(3-metil-4-isocianatofenil)metano, bis(isocianatofenil)etileno, 3,3'-dimetoxi-bifenil-4,4'-diisocianato, triisocianato de trifenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano polimérico, triisocianato de naftaleno, difenilmetano-2,4,4'-triisocianato, 4-metildifenilmetano-3,5,2',4',6'-pentaaisocianato, diisocianato de difeniléter, bis(isocianatofeniléter)etilenglicol, bis(isocianatofeniléter)-1,3-propilenglicol, diisocianato de benzofenona, diisocianato de carbazol, diisocianato de etilcarbazol y diisocianato de diclorocarbazol.

Se puede usar cualquier compuesto fenólico o de monoalcohol alquílico aromático, cicloalifático apropiado como agente de terminación para el poliisocianato incluyendo, por ejemplo, alcoholes alifáticos inferiores, tales como metanol, etanol y n-butanol; alcoholes alílicos; alcoholes cicloalifáticos tales como ciclohexanol; alcoholes bencílicos, alcoholes alquílicos aromáticos tales como alcohol fenílico y metilfenil carbinol; y compuestos fenólicos tales como el propio fenol y fenoles sustituidos en los que los sustituyentes no afectan a las operaciones de revestimiento, tales como cresol y nitrofenol. Los éteres de glicol pueden también usarse como agentes de terminación. Los éteres de glicol apropiados incluyen éter butílico de etilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, éter metílico de etilenglicol y éter metílico de propilenglicol.

Otros agentes de terminación apropiados incluyen oximas tales como etil metil cetoxima, oxima de acetona y oxima de ciclohexanona, lactamas tales como epsilon-caprolactama, y dialquilaminas tales como dibutil amina.

Por "terminado parcialmente" se entiende que al menos un grupo funcional de isocianato del poliisocianato tiene terminación y al menos un grupo funcional de isocianato libre está presente en el poliisocianato para la reacción con grupos de hidrógeno activo.

En una realización particular, el poliisocianato es diisocianato de tolueno parcialmente terminado con 2-etilhexanol.

Normalmente, el poliisocianato terminado parcialmente está presente en la composición formadora de película de la presente invención en una cantidad de un 1 a un 50 por ciento, con frecuencia de un 25 a un 45 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina en la composición formadora de película.

El monómero (b) etilénicamente insaturado tiene grupos funcionales de hidrógeno activo capaces de reaccionar con los grupos isocianato, tales como grupos funcionales de hidroxilo y amino. Los monómeros funcionales de amino útiles incluyen acrilatos y metacrilatos de aminoalquilo. Los monómeros funcionales de hidroxilo útiles incluyen acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo, que normalmente tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el grupo hidroxialquilo, tales como acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, aductos funcionales hidroxilo de caprolactona y acrilatos de hidroxialquilo, y los metacrilatos correspondientes, así como monómeros funcionales de beta-hidroxi éster. Los monómeros funcionales de beta-hidroxi éster se pueden preparar a partir de monómeros funcionales epoxi, etilénicamente insaturados y ácidos carboxílicos que tienen de aproximadamente 13 a aproximadamente 20 átomos de carbono, o a partir de monómeros funcionales de ácido etilénicamente insaturado y compuestos epoxi que contienen al menos 5 átomos de carbono que no son polimerizables con el monómero funcional de ácido etilénicamente insaturado.

Se pueden añadir otros monómeros etilénicamente insaturados al diluyente apto para curado por radiación para polimerizar con los monómeros funcionales de hidrógeno activo por medio de polimerización por adición tras exposición a radiación actínica. Los polímeros acrílicos apropiados incluyen copolímeros de uno o más ésteres de alquilo de ácido acrílico o ácido metacrílico, opcionalmente junto con uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables. Los ésteres de alquilo útiles de ácido acrílico o ácido metacrílico incluyen ésteres de alquilo alifáticos que contienen de 1 a 30, y preferentemente de 4 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los ejemplos no limitantes incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, y acrilato de 2-etil hexilo. Otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables apropiados incluyen compuestos vinil aromáticos tales como estireno y vinil tolueno; nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno y ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo.

El producto de reacción se prepara haciendo reaccionar el poliisocianato terminado parcialmente (a) con los grupos funcionales de hidrógeno activo en el monómero etilénicamente insaturado, normalmente en presencia de un catalizador.

Los catalizadores apropiados incluyen compuestos de estaño tales como hidróxido de trifeníl estaño, ácido butil estannoico, óxido de dioctilestaño, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño y óxido de dibutilestaño.

Los aditivos opcionales tales como tensioactivos, agentes humectantes o catalizadores se pueden incluir en la composición formadora de película de la presente invención. Los catalizadores incluyen los eficaces para reacciones de isocianatos con hidrógenos activos. Los catalizadores, que con frecuencia son sólidos, se dispersan normalmente en un vehículo de trituration de pigmento convencional tal como los divulgados en la patente de Estados Unidos 4.007.154, por medio de un proceso de molienda o trituration. Como tal, se pueden añadir a la composición como componente por separado o pueden ser parte de cualquier componente (1) o (2). Los catalizadores se usan normalmente en cantidades de aproximadamente un 0,05 a un 2 por ciento en peso de metal basado en el peso de sólidos totales. Los catalizadores apropiados incluyen compuestos de estaño tales como hidróxido de trifeníl estaño, ácido butil estannoico, óxido de dioctilestaño, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño y óxido de dibutilestaño. Dichos catalizadores pueden contribuir en la reacción de los grupos poliisocianato terminado parcialmente en el producto de reacción (tras el desbloqueo) con los grupos de hidrógeno activo presentes en la propia composición formadora de película o en cualesquiera revestimientos aplicados con posterioridad, tal como la composición apta para electrodeposición descrita a continuación.

Las composiciones formadoras de película de la presente invención son apropiadas para su uso en procesos para mejorar la resistencia frente a la corrosión de los sustratos metálicos. Los sustratos metálicos usados en el proceso de la presente invención pueden incluir metales ferrosos, metales no ferrosos y sus combinaciones. Los metales ferrosos apropiados incluyen hierro, acero y sus aleaciones. Los ejemplos no limitantes de materiales de acero útiles incluyen acero laminado en frío, acero decapado, superficie de acero tratada con cualquier metal de cinc, compuestos de cinc y aleaciones de cinc (incluyendo acero electrogalvanizado, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero GALVANNEAL, y acero metalizado con aleación de cinc), y/o aleaciones de cinc-hierro. También, se pueden usar aluminio, aleaciones de aluminio, aleaciones de cinc-aluminio tales como GALFAN, GALVALUME, sustratos de acero metalizado con aleación de aluminio y acero metalizado con aluminio. Los sustratos de acero (tal como acero laminado en frío o cualesquiera sustratos de acero listados anteriormente) revestidos con un revestimiento orgánico rico en fosforo de hierro o rico en cinc, apto para soldadura, son apropiados para su uso en el proceso de la presente invención. Dichas composiciones de revestimiento aptas para soldadura se divulgan en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.157.924 y 4.186.036. El acero laminado en frío puede pretratarse, pero no necesariamente, con una solución apropiada conocida en la técnica, tal como una solución de fosfato de metal, una solución acuosa que contiene al menos un metal del Grupo IIIB o IVB, una solución de organofosfato, una solución

de organofosfonato, y sus combinaciones como se comenta a continuación.

El sustrato puede comprender de forma alternativa más de un metal o aleación metálica de forma que el sustrato puede ser una combinación de dos o más sustratos metálicos ensamblados juntos, tal como acero galvanizado por inmersión en caliente ensamblado con sustratos de aluminio.

Los sustratos a usar pueden ser sustratos metálicos desnudos. Por "desnudo" se entiende un sustrato metálico virgen que no ha sido tratado con ninguna composición de pretratamiento tal como baños de fosfatación convencionales, aclarados de metales pesados, etc. Adicionalmente, los sustratos de metal desnudo que se tratan en el proceso de la presente invención pueden ser el canto liso de un sustrato que se ha tratado y/o revestido sobre el resto de su superficie. Alternativamente, los sustratos pueden experimentar una o más etapas de tratamiento conocidas en la técnica antes de la aplicación de la composición formadora de película.

Las composiciones formadoras de película de la presente invención son particularmente útiles para su uso en un proceso para mejorar la resistencia a la corrosión de metales vulnerables, tales como acero laminado en frío no tratado y no limpiado. Los metales no tratados tienden a tener un superficie oleosa que es el resultado de composiciones de revestimiento de fabricación y convencionales que no se adhieren bien a las superficies oleosas. Las composiciones de la presente invención no tienen dichos inconvenientes. Por ejemplo, en la fabricación de un automóvil, las composiciones de la presente invención se pueden aplicar a acero oleoso en una carrocería EOM durante la construcción de la carrocería en blanco.

El proceso de la presente invención comprende (a) aplicar al sustrato la composición formadora de película descrita con anterioridad. Las composiciones formadoras de película se pueden aplicar por medios convencionales que incluyen pero sin limitarse a cepillado, laminado, inmersión, revestimiento por flujo, pulverización y similares. De la manera más frecuente, se aplican por medio de pulverización. Se pueden usar técnicas y equipamiento de pulverización normales para la pulverización por aire, pulverización sin aire, y pulverización electrostática que emplea métodos manuales y/o automáticos. Se puede revestir toda la superficie del sustrato, o solo una de sus partes. Se pueden revestir áreas o partes pequeñas según sea necesario para proteger las áreas de la superficie metálica que son susceptibles de pérdida mediante adhesivos u otros revestimientos a aplicar durante la fabricación de un vehículo u objeto similar. En un conjunto de junta o reborde de un automóvil, por ejemplo, la composición se puede aplicar al interior del borde inferior de la chapa a plegar como junta, y en ambos bordes inferiores opuestos de la chapa a insertar en la junta como reborde.

Tras la aplicación de la composición formadora de película al sustrato, el sustrato (b) se expone a radiación actínica para llevar a cabo la polimerización de los grupos funcionales etilénicamente insaturados en el diluyente apto para curado por radiación y curar al menos parcialmente los grupos etilénicamente insaturados.

"Radiación actínica" es luz con longitudes de onda de radiación electromagnética que varían desde el intervalo de luz ultravioleta ("UV"), a través del intervalo de luz visible, hasta el intervalo de infrarrojo. La radiación actínica que se puede usar para curar las composiciones de revestimiento de la presente invención generalmente tiene longitudes de onda de radiación electromagnética que varían de 150 a 2.000 nanómetros (nm), puede variar de 180 a 1.000 nm, y también puede variar de 200 a 500 nm. Los ejemplos de fuentes de luz ultravioleta incluyen arcos de mercurio, arcos de carbono, lámparas de mercurio de presión baja, media o alta, arcos de plasma de flujo vorticial y diodos de emisión de luz ultravioleta. Las lámparas de emisión de luz ultravioleta preferidas son lámparas de vapor de mercurio de presión media que tienen rendimientos que varían de 200 a 600 vatios por pulgada (de 79 a 237 vatios por centímetro) a través de la longitud del tubo de la lámpara. Generalmente, una película húmeda de 1 milésima de pulgada (25 micrómetros) de espesor de una composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención se puede curar a través de su espesor hasta un estado libre de adhesión tras exposición a radiación actínica haciendo pasar la película a una velocidad de 20 a 1000 pies por minuto (de 6 a 300 metros por minuto) bajo cuatro lámparas de vapor de mercurio de presión media de exposición a un valor de 200 a 1000 milijulios por centímetro cuadrado de la película húmeda.

Tras la polimerización de los grupos etilénicamente insaturados hasta al menos una etapa "B", es decir, al menos parcialmente curado hasta una etapa en la que el sustrato revestido esté libre de adhesión y se pueda someter a plegado sin fallo adhesivo, se deposita electroforéticamente una composición de revestimiento apta para electrodeposición y curado, sobre el sustrato en la etapa (c). Se aprecia que los componentes de la composición formadora de película son suficientemente iguales desde el punto de vista químico a la composición de revestimiento apta para electrodeposición para mejorar la compatibilidad y la adhesión entre las dos capas tras la aplicación de la composición de revestimiento apta para electrodeposición sobre la composición formadora de película sobre el sustrato. Además, los grupos funcionales reactivos libres de la composición formadora de película pueden reaccionar con grupos en la composición de revestimiento apta para electrodeposición aplicada con posterioridad, tras el calentamiento como se describe a continuación.

La composición apta para electrodeposición comprende: un componente de resina (1) que contiene una resina que contiene un grupo de sal catiónica que contiene hidrógeno activo que se puede electrodepositar sobre un cátodo. La resina que contiene el grupo de sal catiónica, que contiene hidrógeno activo se puede preparar a partir de un

polímero de poliepóxido y/o poliuretano, poliéster o acrílico.

Los polímeros acrílicos apropiados que se pueden usar como resina que contiene el grupo de sal catiónica, que contiene hidrógeno activo incluyen copolímeros de uno o más de éster alquílicos de ácido acrílico o ácido metacrílico
 5 opcionalmente juntos con uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables. Los ésteres alquílicos apropiados de ácido acrílico o ácido metacrílico incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etil hexilo. Otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables incluyen nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, haluros de vinilo y vinilideno tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno y ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo. Los monómeros
 10 etilénicamente insaturados con funcionalidad de anhídrido tales como ácido acrílico, ácido metacrílico o anhídrido, ácido itacónico, ácido maleico o anhídrido, o ácido fumárico se pueden usar. Los monómeros con funcionalidad de amida que incluyen, acrilamida, metacrilamida, y (met)acrilamidas con sustitución de N-alquilo también resultan apropiados. Los compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y vinil tolueno también resultan apropiados.

15 Los grupos funcionales tales como grupos hidroxilo y amino se pueden incorporar al polímero acrílico por medio del uso de monómeros funcionales tales como acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo o acrilatos y metacrilatos de aminoalquilo. Los grupos de amino terciario (para conversión en grupos de sal catiónica) se pueden incorporar al polímero acrílico por medio del uso de monómeros con funcionalidad de (met)acrilato de dialquilaminoalquilo tal como metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dipropilaminoetilo y similares.

20 Los grupos funcionales de epóxido (para conversión en grupos de sal catiónica) se pueden incorporar al polímero acrílico por medio del uso de monómeros funcionales, tales como acrilato y metacrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxyciclohexilmetilo, (met)acrilato de 2-(3,4-epoxyciclohexil)etilo o éter de alil glicidilo. Alternativamente, los grupos funcionales de epóxido se pueden incorporar al polímero acrílico por medio de reacción de los grupos
 25 hidroxilo sobre el polímero acrílico con epihalohidrina o dihalohidrina tal como epiclorhidrina o diclorohidrina en presencia de un álcali.

El polímero acrílico se puede preparar por medio de técnicas tradicionales de polimerización iniciadas por medio de radicales libres, tales como polimerización en solución o en emulsión, como se conoce en la técnica usando
 30 catalizadores apropiados que incluyen peróxidos orgánicos y compuestos de tipo azo y opcionalmente agentes de transferencia de cadena tales como un dímero de alfa metil estireno y dodecil mercaptano terciario.

Además de los polímeros acrílicos, la resina que contiene el grupo de sal catiónica, que contiene hidrógeno activo puede ser un poliéster. Los poliésteres se pueden preparar de manera conocida por medio de condensación de poli(alcoholes hídricos) y poli(ácidos carboxílicos). Los poli(alcoholes hídricos) apropiados incluyen, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, neopentil glicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilol propano y pentaeritritol.

Los ejemplos de poli(ácidos carboxílicos) apropiados usados para preparar el poliéster incluyen ácido succínico, ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tetrahidrofáltico, ácido hexahidrofáltico y ácido trimellítico. Además de los poli(ácidos carboxílicos) mencionados anteriormente, se pueden usar los equivalentes funcionales de los ácidos tales como anhídridos en los cuales existen ésteres de
 40 alquilo inferiores de los ácidos tales como ésteres metílicos.

45 Los poliésteres contienen una parte de grupos hidroxilo libres (obtenidos mediante el uso de un exceso de poli(alcohol hídrico) y/o polioles superiores durante la preparación del poliéster) que se encuentran disponibles para las reacciones de reticulación.

Los grupos funcionales de epóxido se pueden incorporar al poliéster por medio de reacción de los grupos hidroxilo sobre el poliéster con epihalohidrina o dihalohidrina tal como epiclorohidrina o diclorohidrina en presencia de un
 50 álcali.

Las alcanolaminas y dialcanolaminas se pueden usar en combinación con los polioles en la preparación del poliéster, y los grupos amino posteriormente alquilados para formar grupos amino terciarios para conversión en grupos de sal catiónica. De igual forma, las aminas terciarias tales como N,N-dialquilalcanolaminas y N-alquildialcanolaminas se pueden usar en la preparación del poliéster. Los ejemplos de aminas terciarias apropiadas incluyen las N-alquil dialcanolaminas divulgadas en la patente de Estados Unidos N.º 5.483.012, en la columna 3, renglones 49-63. Los poliésteres apropiados para su uso en el proceso de la invención incluyen los divulgados en la
 55 patente de Estados Unidos N.º 3.928.157.

60 Los poliuretanos también se pueden usar como resina que contiene un grupo de sal catiónica, que contiene hidrógeno activo. Entre los poliuretanos que se pueden usar están polioles poliméricos que se preparan haciendo reaccionar los polioles de poliéster o polioles acrílicos tales como los mencionados anteriormente con un poliisocianato de manera que la relación equivalente de OH/NCO sea mayor de 1:1, de forma que los grupos
 65 hidroxilo libres estén presentes en el aducto. Los alcoholes polihídricos inferiores tales como los divulgados anteriormente para su uso en la preparación del poliéster se pueden usar también en lugar de, o en combinación

con, los polioles poliméricos.

El poliisocianato orgánico usado para preparar el polímero de poliuretano con frecuencia es un poliisocianato alifático. Los diisocianatos y/o poliisocianatos superiores son apropiados.

Los ejemplos de diisocianatos alifáticos apropiados son diisocianatos alifáticos de cadena lineal tales como diisocianato de 1,4-tetrametileno y diisocianato de 1,6-hexametileno. También, se pueden emplear diisocianatos cicloalifáticos. Los ejemplos incluyen diisocianato de isoforona y 4,4'-metilen-bis-(isocianato de ciclohexilo). Los ejemplos de diisocianatos de aralquilo apropiados son diisocianato de meta-xilileno y diisocianato de α,α',α'' -tetrametilmeta-xilileno.

También se pueden usar prepolímeros de isocianato, por ejemplo, los productos de reacción de poliisocianatos con polioles tales como neopentil glicol y trimetilol propano o con polioles poliméricos tales como dioles y trioles de policaprolactona (relación equivalente de NCO/OH mayor de uno) en la preparación del poliuretano.

Se pueden usar aminas terciarias con funcionalidad de hidroxilo tales como N,N-dialquilalcanolaminas y N-alquil dialcanolaminas en combinación con otros polioles en la preparación del poliuretano. Los ejemplos de aminas terciarias apropiadas incluyen las N-alquil dialcanolaminas divulgadas en la patente de Estados Unidos N.º 5.483.012, columna 3, renglones 49-63.

Los grupos funcionales de epóxido se pueden incorporar al poliuretano por medio de reacción de los grupos hidroxilo sobre el poliuretano con una epihalohidrina o dihalohidrina tal como epiclorohidrina o diclorohidrina en presencia de un álcali.

Los polímeros de poliepóxido apropiados para su uso en la resina que contiene un grupo de sal catiónica que contiene hidrógeno activo incluyen, por ejemplo, un poliepóxido de cadena ampliada por medio de reacción de un poliepóxido y un material que contiene un grupo polihidroxilo, tal como materiales que contienen grupo hidroxilo alcohólico y materiales que contienen grupo hidroxilo fenólico, para ampliar la cadena o generar el peso molecular del poliepóxido.

Un poliepóxido de cadena ampliada se prepara normalmente haciendo reaccionar el poliepóxido y el material que contiene el grupo de polihidroxilo puro o en presencia de un disolvente orgánico inerte tal como una cetona, incluyendo isobutil metil cetona y amil metil cetona, compuestos aromáticos tales como tolueno y xileno, éteres de glicol tales como éter dimetilico de dietilenglicol. La reacción se lleva a cabo normalmente a una temperatura de aproximadamente 80 °C a 160 °C durante aproximadamente 30 a 180 minutos hasta obtener un producto de reacción resinoso que contiene grupo epoxi.

La relación de equivalente de los reaccionantes, es decir, epoxi:material que contiene grupo hidroxilo normalmente es de aproximadamente 1,00:0,75 a 1,00:2,00.

En general, el peso equivalente de epóxido del poliepóxido varía de 100 a aproximadamente 2000, normalmente de aproximadamente 180 a 500. Los compuestos epoxi pueden ser saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Pueden contener sustituyentes tales como grupos halógeno, hidroxilo y éter.

Los ejemplos de poliepóxidos son los que tienen una equivalencia 1,2-epoxi mayor de uno y normalmente de aproximadamente dos; es decir, poliepóxidos que tienen de media dos grupos epóxidos por molécula. Los poliepóxidos usados más comúnmente son poli(éteres de glicidilo) de polioles cíclicos, por ejemplo, poli(éteres de glicidilo) de poli(fenoles hidricos) tales como Bisfenol A, resorcinol, hidroquinona, bencenodimetanol, floroglucinol y catecol; o poli(éteres de glicidilo) de poli(alcoholes hidricos) tales como polioles alicíclicos, en particular polioles cicloalifáticos tales como 1,2-ciclohexano diol, 1,4-ciclohexano diol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-bis(4-hidroxiciclohexil)etano, 2-metil-1,1-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,2-bis(4-hidroxil-3-butilciclohexil terciario)propano, 1,3-bis(hidroximetil)ciclohexano y 1,2-bis(hidroximetil)ciclohexano. Los ejemplos de polioles alifáticos incluyen, entre otros, trimetilpentanodiol y neopentil glicol.

Los materiales que contienen grupos polihidroxilo usados para ampliar la cadena o aumentar el peso molecular del poliepóxidos pueden ser adicionalmente polioles poliméricos tales como los descritos con anterioridad.

Los poliepóxidos pueden ser alternativamente polímeros acrílicos preparados con monómeros con funcionalidad epoxi tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, éter de alilo y glicidilo, y éter de glicidilo y metaalilo. Los poliésteres, poliuretanos o poliamidas preparados con alcoholes glicídicos o glicidil aminas, o sometidos a reacción con una epihalohidrina también son resinas apropiadas con funcionalidad epoxi.

Las resinas usadas en la composición apta para electrodeposición normalmente tienen un peso molecular medio expresado en número que varía de aproximadamente 180 a 500, con frecuencia de aproximadamente 186 a 350.

La resina usada en la composición apta para electrodeposición contiene grupos de sal catiónica. Los grupos de sal catiónica se pueden incorporar a la resina por cualquier medio conocido en la técnica dependiendo del tipo de resina y/o grupo de hidrógeno activo, tal como acidificación de grupos amina terciarios en la resina como se ha descrito anteriormente o reacción de grupos epóxido en la resina con un formador de grupo de sal catiónica. Por "formador de grupo de sal catiónica" se entiende un material que sea reactivo con los grupos epoxi y que se pueda acidificar antes, durante o después de la reacción con grupos epoxi para formar grupos de sal catiónica. Los ejemplos de materiales apropiados incluyen aminas tales como aminas primarias y secundarias que se pueden acidificar tras la reacción con los grupos epoxi para formar grupos de sal de amina, o aminas terciarias que se pueden acidificar antes de la reacción con los grupos epoxi y que tras la reacción con los grupos epoxi forman grupos de sal de amonio cuaternario. Los ejemplos de otros formadores de grupo de sal catiónica son sulfuros que se pueden mezclar con ácido antes de la reacción con los grupos epoxi y formar grupos de sal de sulfonio ternarios tras la reacción posterior con los grupos epoxi.

Cuando se usan aminas como formadores de sal catiónica, con frecuencia se usan monoaminas, y las aminas que contienen hidroxilo son particularmente apropiadas. Se pueden usar las poliaminas pero no son recomendables debido a su tendencia a la formación de gel de la resina.

En una realización particular de la invención, la resina que contiene el grupo de sal catiónica contiene grupos de sal de amina, que proceden de una amina que contiene un átomo de nitrógeno al cual está unido al menos uno, normalmente dos, grupos alquilo que tienen un heteroátomo en posición beta con respecto al átomo de nitrógeno. Un heteroátomo es un átomo que no es carbono o que no es hidrógeno, normalmente oxígeno, nitrógeno o azufre.

Las aminas que contienen hidroxilo, cuando se usan como formadores de grupo de sal catiónica, pueden conferir a la resina grupos de amina que comprenden un átomo de nitrógeno al cual está unido al menos un grupo alquilo que tiene un heteroátomo en posición beta con respecto al átomo de nitrógeno. Los ejemplos de aminas que contienen hidroxilo son alcanolaminas, dialcanolaminas, alquil alcanolaminas y aralquil alcanolaminas que contienen de 1 a 8 átomos de carbono, normalmente de 1 a 6 átomos de carbono en cada uno de los grupos alcohol, alquilo y arilo. Los ejemplos específicos incluyen etanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina, N-feniletanolamina, N,N-dimetiletanolamina, N-metildietanolamina, trietanolamina y N-(2-hidroxietil)-piperazina.

También se pueden usar cantidades menores de aminas tales como mono, di y trialquilaminas y aril-alquil aminas mixtas que no contengan grupos hidroxilo, o aminas sustituidas con grupos diferentes de hidroxilo que no afecten negativamente a la reacción entre la amina y el epoxi, pero su uso no resulta preferido. Los ejemplos específicos incluyen etilamina, metiletilamina, trietilamina, N-bencildimetilamina, dicocoamina y N,N-dimetilciclohexilamina.

La reacción de la amina primaria y/o secundaria con los grupos epóxido sobre el polímero tiene lugar tras la mezcla de la amina y el polímero. La amina se puede añadir al polímero o vice versa. La reacción se puede llevar a cabo pura o en presencia de un disolvente apropiado tal como isobutil metil cetona, xileno, o 1-metoxi-2-propanol. La reacción generalmente es exotérmica y puede requerir enfriamiento. No obstante, se puede realizar calentamiento hasta una temperatura moderada de aproximadamente 50 a 150 °C para acelerar la reacción.

El polímero funcional de amina terciaria (o el producto de reacción de la amina primaria y/o secundaria y el polímero con funcionalidad de epóxido) se vuelve catiónica y apta para dispersión en agua por medio de neutralización al menos parcial con un ácido. Los ácidos apropiados incluyen ácidos orgánicos e inorgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido fosfórico, ácido dimetilpropiónico y ácido sulfámico. El que se usa con más frecuencia es ácido láctico. El alcance de la neutralización varía con el producto de reacción particular implicado. No obstante, se debería usar suficiente ácido para dispersar la composición apta para electrodeposición en agua. Normalmente, la cantidad de ácido usada proporciona al menos 20 por ciento de toda la neutralización total. Puede usarse un exceso de ácido con respecto a la cantidad requerida para 100 por ciento de neutralización total.

En la reacción de una amina terciaria con un polímero funcional de epóxido, la amina terciaria se puede hacer pre-reaccionar con el ácido de neutralización para formar la sal de amina y después se puede hacer reaccionar la sal de amina con el polímero para formar una resina que contiene un grupo de sal cuaternaria. La reacción se lleva a cabo por medio de mezcla de la sal de amina con el polímero en agua. Normalmente, el agua está presente en una cantidad que varía de aproximadamente 1,75 a aproximadamente 20 por ciento en peso, basado en los sólidos totales de mezcla de reacción.

En la formación de la resina que contiene el grupo de sal de amonio cuaternario, la temperatura de reacción se puede variar desde la temperatura más baja a la cual transcurre la reacción, generalmente a temperatura ambiente o ligeramente por encima de temperatura ambiente, hasta una temperatura máxima de aproximadamente 100 °C (a presión atmosférica). A presiones elevadas, se pueden usar temperaturas de reacción más elevadas. Normalmente, la temperatura de reacción está dentro del intervalo de aproximadamente 60 a 100 °C. Se pueden usar disolventes tales como éster con impedimento estérico, éter, o cetona con impedimento estérico, pero su uso no resulta necesario.

Además de las aminas primarias, secundarias y terciarias divulgadas anteriormente, una parte de la amina que se hace reaccionar con el polímero puede ser una cetimina o una poliamina, tal y como se describe en la patente de Estados Unidos N.º 4.104.147, columna 6, renglón 23 a columna 7 renglón 23. Los grupos cetimina se descomponen tras dispersión del producto de reacción de amina-epoxi en agua.

Además de las resinas que contienen sales de amina y grupos de sal de amonio cuaternario, se pueden usar resinas catiónicas que contienen grupos sulfonio ternarios, en la formación de la resina que contiene un grupo de sal catiónica. Los ejemplos de estas resinas y su método de preparación se describen en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.793.278 de DeBona y 3.959.106 de Bosso et al, incorporadas por referencia en la presente memoria.

El alcance de la formación del grupo de sal catiónica será tal que cuando se mezcla la resina con un medio acuoso y otros ingredientes, se forma una dispersión estable de la composición apta para electrodeposición. Por "dispersión estable" se entiende una que no sedimente o se re-disperse de forma sencilla si tiene lugar cierta sedimentación. Además, la dispersión debería ser de carácter suficientemente catiónico como para que las partículas migren hacia y se electrodepositen sobre un cátodo, cuando se aplica un potencial eléctrico entre un ánodo y un cátodo sumergidos en la dispersión acuosa.

Generalmente, la resina no experimenta formación de gel y contiene de aproximadamente 0,1 a 3,0, con frecuencia de aproximadamente 0,1 a 0,7 miliequivalentes de grupo de sal catiónica por gramo de sólidos de resina. Por "no experimenta formación de gel" se entiende que la resina está sustancialmente libre de reticulación, y antes de la formación del grupo de sal catiónica, la resina tiene una viscosidad intrínseca medible cuando se disuelve en un disolvente apropiado. Por el contrario, la resina sometida a formación de gel, que tiene un peso molecular esencialmente infinito, tendría una viscosidad intrínseca demasiado elevada para medirla.

Los hidrógenos activos asociados a la resina catiónica incluyen cualesquiera hidrógenos activos que sean reactivos con isocianatos dentro del intervalo de temperatura de aproximadamente 93 a 204 °C, normalmente de aproximadamente 121 a 177 °C. Normalmente, los hidrógenos activos comprenden grupos de amina primaria y secundaria, incluyendo grupos mixtos tales como hidroxilo y amina primaria. Normalmente, la resina tiene un contenido de hidrógeno activo de aproximadamente 1,7 a 10 miliequivalentes, con más frecuencia de 2,0 a 5 miliequivalentes de hidrógeno activo por gramo de sólidos de resina.

La resina que contiene el grupo de sal catiónica normalmente está presente en la composición apta para electrodeposición en una cantidad de un 50 a un 90 por ciento, con frecuencia de un 55 a un 75 por ciento en peso, basado en el peso total de la resina que contiene el grupo de sal catiónica y el agente de curado.

El agente de curado de poliisocianato (2) usado en la composición apta para electrodeposición tiene al menos terminación parcial. Con frecuencia, el agente de curado de poliisocianato es un poliisocianato con terminación completa sin sustancialmente grupos isocianato libres. El poliisocianato puede ser un poliisocianato alifático o aromático o una mezcla de los dos. De la manera más frecuentes se usan los diisocianatos, aunque se pueden usar poliisocianatos superiores en lugar de o en combinación con los diisocianatos.

Los ejemplos de poliisocianatos incluyen para su uso como agentes de curado todos los descritos anteriormente como apropiados para su uso en la preparación del poliuretano. En una realización particular, el poliisocianato es un diisocianato de isoforona terminación de trimetilol propano y/o etil metil cetoxima.

Se puede usar cualquier compuesto fenólico o monoalcohol alquílico aromático, cicloalifático o alifático apropiado como agente terminación para el poliisocianato incluyendo, por ejemplo, alcoholes alifáticos inferiores tales como metanol, etanol y n-butanol; alcoholes cicloalifáticos tales como ciclohexanol; alcoholes alquílicos aromáticos tales como fenil carbinol y metil fenil carbinol; y compuestos fenólicos tales como el propio fenol y fenoles sustituidos en los que los sustituyentes no afectan a las operaciones de revestimiento, tales como cresol y nitrofenol. Los éteres de glicol también se pueden usar como agentes de terminación. Los éteres de glicol apropiados incluyen éter butílico de etilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, éter metílico de etilenglicol y éter metílico de propilen glicol.

Otros agentes de terminación apropiados incluyen oximas tales como etil metil oxima, oxima de acetona y oxima de ciclohexanona, lactamas tales como epsilon-caprolactama, y aminas tales como dibutil amina.

El agente de curado de poliisocianato (2) normalmente está presente en la composición apta para electrodeposición en una cantidad de un 10 a un 50 por ciento, con frecuencia de un 25 a un 45 por ciento en peso, basado en el peso total de la resina que contiene el grupo de sal catiónica y el agente de curado.

La composición de revestimiento apta para curado y electrodeposición puede incluir adicionalmente ingredientes opcionales comúnmente usados en dichas composiciones. Por ejemplo, la composición puede comprender además un estabilizador de luz de amina con impedimento estérico para resistencia frente a la degradación ultravioleta. Dichos estabilizadores de luz de amina con impedimento estérico incluyen los divulgados en la patente de Estados Unidos Número 5.260.135. Cuando se usan, están presentes en la composición apta para electrodeposición en una cantidad de un 0,1 a un 2 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición apta

para electrodeposición. Otros aditivos opcionales tales como tensioactivos, agentes humectantes, o catalizadores se pueden incluir en la composición.

Los catalizadores incluyen los eficaces para las reacciones de isocianatos con hidrógenos activos, tales como cualesquiera de los mencionados con anterioridad.

Las composiciones aptas para electrodeposición se preparan normalmente como baños de electrodeposición, diluidos con agua. La composición usada como baño de electrodeposición en el proceso de la presente invención tiene un contenido de sólidos de resina normalmente dentro del intervalo de aproximadamente un 5 a un 30 por ciento en peso, con frecuencia de un 10 a un 30 por ciento en peso, o de un 5 a un 25 por ciento en peso basado en el peso total del baño de electrodeposición.

Además de agua, el medio acuoso del baño de electrodeposición puede contener un disolvente de coalescencia. Los disolventes de coalescencia útiles incluyen hidrocarburos, alcoholes, ésteres, éteres y cetonas. Los disolventes de coalescencia más usados comúnmente incluyen alcoholes, polioles y cetonas. Los disolventes de coalescencia específicos incluyen isopropanol, butanol, 2-etilhexanol, isoforona, 2-metoxipentanona, etileno y propilen glicol y éteres monoetílico, monobutílico y monohexílico de etilenglicol. La cantidad de disolvente de coalescencia normalmente está entre aproximadamente un 0,01 y un 25 por ciento y cuando se usa, con frecuencia de aproximadamente un 0,05 a aproximadamente un 5 por ciento en peso basado en el peso total del medio acuoso.

La composición de revestimiento apta para curado y electrodeposición se puede preparar usando el siguiente proceso:

- (1) combinar (i) el componente de resina como se ha descrito anteriormente que contiene una o más resinas que contienen grupo de sal catiónica, que contiene hidrógeno activo descritas anteriormente con (ii) un agente de curado de poliisocianato terminado al menos parcialmente para formar una mezcla reactiva; y
- (2) añadir una composición de catalizador a la mezcla reactiva; y
- (3) diluir la mezcla reactiva con agua hasta un contenido de sólidos de un 10 a un 30 por ciento en peso, basado en el peso total de la mezcla reactiva.

En determinadas realizaciones de la presente invención, tras diluir la mezcla reactiva con agua hasta un contenido de sólidos de hasta un 30 por ciento en peso, se puede retirar una parte (normalmente veinte por ciento en peso) de la mezcla de reacción por medio de ultrafiltración y se puede sustituir con agua desionizada.

Antes de cualquier tratamiento o electrodeposición, el sustrato se puede conformar opcionalmente para dar lugar a un objeto de fabricación antes o después del curado por radiación del diluyente, con frecuencia tras el curado hasta una etapa "B". Como se ha comentado anteriormente, se puede ensamblar una combinación de más de un sustrato metálico para formar un objeto.

Opcionalmente, el sustrato se puede limpiar usando procedimientos convencionales de limpieza y materiales. Esto incluiría limpiadores alcalinos suaves o fuertes tales como los disponibles y usados comercialmente en los procesos de pretratamiento de metales. Los ejemplos de limpiadores alcalinos incluyen CHEMKLEEN 163 y CHEMKLEEN 177, ambos disponibles en PPG Industries, Pretreatment and Specialty Products. Dichos limpiadores generalmente van seguidos y/o precedidos de aclarado con agua. La superficie metálica también se puede aclarar con una solución ácida acuosa después de, o en lugar de, la limpieza con el limpiador alcalino. Los ejemplos de soluciones de aclarado incluyen limpiadores ácidos suaves o fuertes tales como soluciones de ácido nítrico diluido disponibles comercialmente y usadas convencionalmente en los procesos de pretratamiento de metales. Las soluciones de aclarado que contienen metales pesados tales como cromo no resultan apropiadas para su uso en el proceso de la presente invención.

El sustrato metálico se puede pretratar opcionalmente con cualquier solución conocida en la técnica, tal como una solución de fosfato metálico, una solución acuosa que contiene al menos un metal del Grupo IIIB o IVB, una solución de organofosfato, un solución de organofosfonato y sus combinaciones. Las soluciones de pretratamiento pueden estar sustancialmente libres de metales pesados ambientalmente nocivos tales como cromo y níquel. Las composiciones de revestimiento de conversión de fosfato apropiadas pueden ser cualesquiera de las conocidas en la técnica que estén libres de metales pesados. Los ejemplos incluyen fosfato de cinc, que se usa de la manera más frecuente, fosfato de hierro, fosfato de manganeso, fosfato de calcio, fosfato de magnesio, fosfato de cobalto, fosfato de cinc-hierro, fosfato de cinc-manganeso, fosfato de cinc-calcio, y capas de otros tipos, que pueden contener uno o más cationes multivalentes. Las composiciones de fosfatación se conocen por parte de los expertos en la técnica y se describen en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.941.930, 5.238.506 y 5.653.790.

Los metales de transición del Grupo IIIB o IVB son metales de las tierras raras referidos en la presente memoria como los elementos incluidos en dichos grupos de la Tabla Periódica CAS de los Elementos como se muestra, por ejemplo, en Handbook of Chemistry and Physics, 63ª edición (1983).

Los compuestos de metal de transición del grupo IIIB y IVB normales y los compuestos de metales de las tierras raras son compuestos de circonio, titanio, hafnio, ytrio y cerio y sus mezclas. Los compuestos de circonio normales se pueden seleccionar entre ácido hexafluorocircónico, sus sales de amonio y metal alcalino, carbonato de circonio y amonio, nitrato de circonio, carboxilatos de circonio e hidroxí carboxilatos de circonio, tales como ácido hidrofluorocircónico, acetato de circonio, oxalato de circonio, glicolato de circonio y amonio, lactato de circonio y amonio, citrato de circonio y amonio y sus mezclas. De la manera más frecuente, se usa ácido hexafluorocircónico. Un ejemplo de un compuesto de titanio es ácido fluorotitanico y sus sales. Un ejemplo de compuesto de hafnio es nitrato de hafnio. Un ejemplo de compuesto de ytrio es nitrato de ytrio. Un ejemplo de compuesto de cerio es nitrato de cerio.

Las composiciones normales a usar en la etapa de pretratamiento incluyen composiciones de pretratamiento de organofosfonato y organofosfato no conductoras, tales como las divulgadas en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.294.265 y 5.306.526. Dichos pretratamientos de organofosfato o organofosfonato se encuentran disponibles comercialmente en PPG Industries, Inc. con el nombre de NUPAL®.

Tras la etapa de pretratamiento opcional, el sustrato metálico se puede aclarar con agua y después se puede someter a electrorevestimiento. Los aclarados garantizan que la capa de revestimiento no conductor sea suficientemente fina para ser no aislante. El electrorevestimiento puede realizarse de forma inmediata o después de un período de secado en condiciones de temperatura ambiente o temperatura elevada.

En el proceso de electrodeposición, el sustrato metálico a revestir, que sirve como electrodo, y un contra electrodo eléctricamente conductor se colocan en contacto con una composición iónica apta para electrodeposición. Tras el paso de una corriente eléctrica entre el electrodo y el contra electrodo al tiempo que se encuentran en contacto con la composición apta para electrodeposición, se deposita una película adherente de la composición apta para electrodeposición de manera sustancialmente continua sobre el sustrato metálico. En el proceso de la presente invención, el sustrato metálico a revestir sirve como cátodo, y la composición apta para electrodeposición es catiónica.

La electrodeposición normalmente se lleva a cabo a un voltaje constante dentro del intervalo de aproximadamente 1 voltio hasta varios miles de voltios, normalmente entre 50 y 500 voltios. Normalmente, la densidad de corriente está entre aproximadamente 1,0 amperios y 15 amperios por pie cuadrado (de 10,8 a 161,5 amperios por metro cuadrado) y tiende a disminuir de forma rápida durante el proceso de electrodeposición, indicando la formación de una película auto-aislante continua.

Tras la electrodeposición, el sustrato revestido se calienta para curar las composiciones depositadas. El calentamiento o la operación de curado se llevan a cabo normalmente a una temperatura dentro del intervalo de 250 a 450 °F (de 121,1 a 232,2 °C), con frecuencia de 300 a 450 °F (de 148,9 a 232,2 °C), más frecuentemente de 300 a 400 °F (de 148,9 a 204,4 °C) durante un período de tiempo suficiente para llevar a cabo el curado de la composición, que normalmente varía de 10 a 60 minutos. El espesor de la película resultante normalmente es de aproximadamente 10 a 50 micrómetros. Por "curado" se entiende una reacción química entre la resina que contiene el grupo de sal catiónica que contiene hidrógeno y el agente de curado de poliisocianato dando como resultado una película sustancialmente reticulada.

Como se ha comentado anteriormente, los componentes de la composición formadora de película capaces de experimentar curado dual tienen estructuras químicas y grupos funcionales muy similares a los de la composición apta para electrodeposición aplicada posteriormente, lo cual convierte a las composiciones en muy compatibles e incluso capaces de reaccionar químicamente una con la otra. Como tal, las composiciones tienden a coalescer y a mezclarse bien, dando como resultado muy pocos huecos o puntos desnudos sobre el sustrato revestido.

Se pueden aplicar una o más composiciones de revestimiento con color pigmentado y/o composiciones de revestimiento transparentes, directamente a la composición apta para electrodeposición tras el curado de la composición apta para electrodeposición. El uso de una imprimación o agente de superficie-imprimación puede resultar necesario, debido a la resistencia a la corrosión superior y la resistencia a la degradación UV proporcionada por las diversas composiciones usadas en el proceso de la presente invención. Los revestimientos protectores apropiados (revestimientos de base, revestimientos transparentes, monorrevestimientos pigmentados y composiciones compuestas de color-más-transparencia) incluyen cualesquiera de las conocidas en la técnica, y cada una puede ser soluble en agua, soluble en disolvente o en forma de polvo. Normalmente, el revestimiento protector incluye una resina formadora de película, material de reticulación y pigmento (en un revestimiento o monorrevestimiento de base con color). Los ejemplos no limitantes de las composiciones de revestimiento de base apropiadas incluyen revestimientos de base solubles en agua como los que se divulgan en las patentes de Estados Unidos 4.403.003; 4.147.679 y 5.071.904. Las composiciones de revestimiento transparente apropiadas incluyen las divulgadas en las patentes de Estados Unidos 4.650.718; 5.814.410; 5.891.981 y el documento WO 98/14379.

Los sustratos metálicos revestidos por medio del proceso de la presente invención pueden demostrar excelente resistencia a la corrosión como viene determinado por medio del ensayo de resistencia a la corrosión por medio de pulverización de sal.

La invención se describe más y se ilustran determinadas realizaciones en los siguiente ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

5 Se preparó un mono-acrilato de uretano aromático como se muestra a continuación.

Se pesaron 257,3 g de diisocianato de tolueno semi bloqueado con 2-etilhexanol, disuelto en MIBK a un 95 % de sólidos, en un recipiente de pintura (473,2 ml). Se añadieron 85,6 gramos de acrilato de hidroxietilo y 0,68 gramos de dilaurato de dibutilestano y se agitó la mezcla combinada hasta lograr uniformidad. La reacción se volvió exotérmica tras varios minutos, resultó caliente al tacto y se colocó en un baño con agua fría. Tras el ciclo inicial exotérmico y de enfriamiento, el recipiente se colocó en un horno a 165 °F (76 °C) durante 75 minutos para llevar a cabo la reacción hasta terminación.

Ejemplo 2

15 Se preparó una solución de bisfenol-A en diluyente de acrilato como se muestra a continuación:

Se pesaron 42 gramos de escamas de bisfenol-A en un recipiente de 8 onzas (226,8 gramos). Se añadieron 82 gramos de metacrilato de tetrahidrofurfurilo (M-151 disponible en Miwon Specialty Co.) y se colocó el recipiente en un horno a 100 °C. Se retiró la mezcla varias veces y se agitó durante un período de 2 horas, después del cual se obtuvo una solución transparente.

Ejemplo 3

25 Se preparó una solución de EPON 1001 en diluyente de acrilato de fenol como se muestra a continuación.

Se pesaron 60 gramos de EPON 1001 disponible en Dow Chemical Corporation en un recipiente de 8 onzas (226,8 gramos). Se añadieron 40 gramos de acrilato de fenol (M-140 disponible en Miwon Specialty Chemical Co.) y se colocó el recipiente en un entorno caliente de 160 °F. En menos de un día con agitación ocasional, las escapas epoxi se disolvieron para dar una solución uniforme y transparente.

Ejemplo 4

35 Se preparó un polímero de cadena principal epoxi catiónico en un disolvente como se muestra a continuación:

	Ingredientes	Partes en peso
A	Butil CARBITOL formal ¹	133,6
	EPON 880	614,7
	Bisfenol A	265,8
	Isobutil metil cetona	10
B	Yoduro de etil trifenil fosfonio	0,6
C	Isobutil metil cetona	70
D	Dietanol amina	54,6
	Aducto ² bishexametilentriamina/propilencarbonato en isobutil metil cetona	24,4
	Cetamina ³	89,9
E	Butoxi etanol	315,9
	Butil CARBATOL formal	182,3
¹ Producto de reacción de butoxi etoxi etanol y paraformaldehído, disponible en PPG Industries Inc.		
² Producto de reacción de bishexametilentriamina con carbonato de propileno y el producto diluido con isobutil metil cetona (80 % de sólidos)		
³ Cetamina se obtiene por medio de reacción de dietilentriamina con isobutil metil cetona (72 % de sólidos)		

Se introdujo la Carga A en el reactor, seguido de B. Se calentó la mezcla hasta 125 °C y se permitió la exotermia hasta 170 °C. Después se dejó enfriar la mezcla hasta 160 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 hora. Se añadió el disolvente C. Se enfrió la reacción hasta 110 °C, seguido de la adición de la mezcla de aminas como carga D. Se permitió la exotermia de la mezcla hasta 125 °C. Se mantuvo después la mezcla a esa temperatura durante 1 hora seguido de la adición de butoxi etanol y butoxi etoxi etanol.

Ejemplo 5

45 Este ejemplo ilustra la preparación de pasta de óxido de dibutilestano.

Se pesaron 138,9 gramos de vehículo de trituración catiónico preparado de acuerdo con el Ejemplo C en la patente de Estados Unidos Número 4.933.056, 18,6 gramos de éter monobutílico de etilenglicol (butil CELLOSOLVE) y 170 gramos de diluyente de acrilato M-151 en un recipiente de acero inoxidable de tamaño de un cuartillo (0,51 litros). Se añadieron 150 gramos de óxido de dibutilestano ("DBTO" disponible en PMC Organometallics Inc.) y 1000 gramos de medio de trituración de circonia (diámetro de 1-2 mm) bajo agitación de un disco desdentado a 1725 rpm. Tras 20 minutos, se añadieron 11 gramos adicionales de M-151 y la agitación continuó durante otras 2 horas y 40 minutos para un "tiempo de trituración" total de tres horas. La pasta de pigmento resultante tuvo un nivel calculado de DBTO de un 30,7 %, un nivel calculado de M-151 de 1,2 veces la cantidad de DBTO, y un nivel calculado de butil CELLOSOLVE de 0,55 veces la cantidad de DBTO.

Ejemplo 6

Se pesaron los siguientes materiales en un recipiente de vidrio sellado y se mezcló de manera uniforme. El recipiente se almacenó a 160 °F durante ½ hora, mejorando su transparencia hasta el punto de volverse traslúcido.

Material	Peso, g	% de sólidos	g de sólidos	% de sólidos de fórmula
Mono-acrilato de uretano del Ejemplo 1	54,0	96,2	51,9	37,3
Éter diglicídico de bisfenol-A EPON 828	13,1	100	13,1	9,40
Solución de bisfenol-A/diluyente del Ejemplo 2	21,5	100	7,2	5,1
			14,3	10,3
Solución EPON 1001 del Ejemplo 3	33,8		20,3	14,55
			13,5	9,70
Diluyente adicional M 140	8,2	100	8,2	5,91
Cadena principal epoxi catiónica del Ejemplo 4	3,6	55,6	2,0	1,43
Pasta de pigmento de óxido de dibutilestano del Ejemplo 5	6,5		2,0	1,44
Vehículo de trituración catiónico usado en el Ejemplo 5	*		1,0	0,72
Diluyente M151*	*		2,4	1,74
Butil CELLOSOLVE*	*		0,0	0,00
Iniciador UV IRGACOR 1173, disponible en BASF	3,27	100	3,27	2,35
Totales	143,9		139,2	100,00
* incluido en pasta de pigmento de óxido de dibutilestano del Ejemplo 5: no añadido por separado				

Ejemplos 7A y 7B

Los siguientes ejemplos ilustran adiciones de diluyente a la formulación básica del Ejemplo 6.

Se pesaron los siguientes en recipientes de vidrio de dos onzas (56,7 gramos) y se mezcló a mano para dar lugar a formulaciones de baja viscosidad:

los pesos están en gramos		
Material	7A	7B
Formulación del Ejemplo 6:	9,0	9,0
Acilato de fenol M-150	0,9	1,8
Butil CARBITOL formal	-	0,9
IRGACOR 1173, disponible en BASF	1 gota = ,03 gramos	2 gotas = ,06 gramos
Totales	9,9	11,8
	1330	430

Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra el ensayo de las formulaciones de curado dual de los Ejemplos 7A 7B.

Se prepararon paneles de acero cubiertos por completo en aceite pero que tenían su cantidad de aceite reducida o aminorada como se muestra a continuación: Se frotó en seco un panel de acero oleoso de 4 pulgadas x 12 pulgadas x ,030 " (10,2 x 30,5 x 0,08 cm) (Número 28110 de ACT Test Panels LLC de Hillsale, MI) de 20 a 25 veces con un

tejido de papel proporcionado por "Assembly Wipes" y se repitió el proceso una vez. Se pesaron las piezas del acero oleoso antes y después del frotado con disolvente con hidrocarburo y después con acetona. Se determinó que el aceite restante de los paneles varió de 0,12 a ,14 gramos por metro cuadrado para los paneles oleosos frotados en seco. La cantidad de aceite en el acero tal y como se recibió, determinada por el mismo método, fue de 0,6 a ,8 gramos por metro cuadrado.

Se aplicaron las composiciones de revestimiento del Ejemplo 7A y 7B a aproximadamente la mitad de un panel de 4 pulgadas por 12 pulgadas (10,2 x 30,5 cm) en una banda de un lado de manera que tuvo lugar una "reducción" de aproximadamente 2 pulgadas x 11 pulgadas (5,1 x 27,9 cm) en un lado del panel de acero oleoso.

Se sometieron los paneles a curado en un entorno al aire usando un horno de curado Ultravioleta equipado con una cinta móvil. Se usaron dos lámparas y se transportaron los paneles a través del horno a 19 pies (5,8 metros) por minuto. La dosificación de radiación ultravioleta fue de ,995 julios/cm² con un vataje pico de ,0473 vatios/cm².

En este momento, se sometió a ensayo la adhesión de los paneles usando una herramienta de raspado que tenía 8 cuchillas de corte separadas 2 milímetros, que provocó cortes a través del revestimiento hacia abajo y hacia el interior de metal desnudo. Los paneles se "rayaron" mediante deslizado de la herramienta de raspado una distancia de aproximadamente una pulgada (2,54 cm) seguido de una segunda acción de corte a 90° hasta los primeros cortes. Se aplica una cinta que contiene fibra fuerte (SCOTCH 898) al área raspada y se presiona la cinta con fuerza contra al revestimiento. Posteriormente, se tira de la cinta de forma rápida para someter a ensayo la adhesión. Usando este procedimiento, se calificaron ambos ensayos 7A y 7B como "10", lo que significa que no se apreció desgarro o pérdida de adhesión entre el revestimiento y el acero oleoso. Una calificación de "10" se puede distinguir de una calificación de "9" ya que aunque ambas presentan condiciones de "pasa", la calificación de "9" tiene ciertos bordes irregulares o deformados tras el raspado y el pegado de la cinta.

Se calentaron paneles adicionales a partir de la aplicación de los Ejemplos 7A y 7B usando una condición de calentamiento normal para las imprimaciones de electrorevestimiento para resistencia a la corrosión. Tras el calentamiento del panel oleoso (aminorado)/Ejemplos de Curado Dual 7A y 7B durante 25 minutos a 350 °F (176,7 °C), se sometió a ensayo la resistencia al disolvente de los paneles mediante frotado vigoroso, con 100 frotados dobles con un material de estopilla sumergido en acetona. Tanto para 7A como para 7B no se apreció apenas efecto del frotado con disolvente y se observó cierta resistencia. Este nivel de resistencia al disolvente se encuentra dentro del intervalo de los electrorevestimientos comerciales.

Material	Modificación del Ejemplo 6	Viscosidad, 25 °C, cps**	Hatch X tras UV sobre acero oleoso*	Hatch X tras Calentamiento Completo*	Calentamiento completo DFT, milésimas de pulgada (µm)
Ejemplo 6	Ninguna	2880	10	10	
Ejemplo 7A	10 % de M140	1330	10	10	0,6 a 0,7 (15,2 a 17,8)
Ejemplo 7B	20 % de M140, 10 % de butil CARBITOL formal	430	10	10	0,63 a 0,67 (16 a 17)

* Los paneles de califican visualmente en una escala de 0 a 10, en la que "0" indica la retirada completa del revestimiento el área rayada y "10" indica sin retirada del revestimiento del área rayada.

** Cono y placa 10 rpm = 10 segundos⁻¹

Se sometieron a ensayo paneles adicionales en cuanto a resistencia a la corrosión. Se limpiaron paneles que tenían revestimientos de Dual Cure Hem del Ejemplo 7A y 7B, que cubrían aproximadamente la mitad de un panel de 4 pulgadas x 4 pulgadas (10,2 x 10,2 cm) usando un limpiador alcalino representativo de limpieza en fabricación de automóviles. Se agitó una vasija de plástico de 5 galones (18,9 litros) que contenía limpiador alcalino de tipo CHEMKLEEN 166 HP (disponible en PPG Industries, Inc.) usando un circulador de inmersión a 141 °F (60,6 °C) que se encuentra en el extremo superior de intervalos de temperatura usado para la limpieza y pretratamiento de automóviles. Se limpiaron los paneles de 4 pulgadas x 4 pulgadas (10,2 x 10,2 cm) de este ejemplo durante 2 minutos con el circulador ajustado en su posición "alta" de velocidad de agitación, se aclaró bien con agua desionizada y después se secó por medio de soplado. Tras la limpieza alcalina, los paneles se sometieron a electrorevestimiento usando un electrorevestimiento catiónico "ED-7" disponible en PPG Industries a su espesor de película recomendado de 0,6 milésimas de pulgada (15,2 micrómetros) y se calentó durante 25 minutos en un horno eléctrico ajustado a una temperatura de aire de 350 °F (176,7 °C).

Por tanto, los paneles pueden comparar la resistencia a la corrosión de un electrorevestimiento comercial sobre acero desnudo con la resistencia a la corrosión del revestimiento Dual Cure Hem sobre acero oleoso. Este ensayo también sirve de prueba para cualquier problema de compatibilidad entre los dos revestimientos que se intersectan.

Independientemente de cómo de precisa o imprecisa sea la aplicación del revestimiento Dual Cure Hem, en cierto modo, debe conectarse y ligarse con el electrorevestimiento usado sobre el artículo fabricado. De manera ideal, el borde entre los dos revestimientos carecerá de junta y no presentará problemas. Para los ensayos cíclicos de corrosión, los paneles se rasparon en sentido transversal y a 90 grados con respecto a la línea de intersección y unión de los dos revestimientos, de manera que se pudiera comparar directamente sus respectivos valores de resistencia a la corrosión.

Se sometieron los paneles a dos ensayos cíclicos de corrosión convencionales, Ford APG para 32 ciclos y GM 9540P para 40 ciclos y los resultados se resumen a continuación.

Revestimiento	Deformación total por raspado Ford APG (32)	Deformación total por raspado GM 9540P (40)
Ejemplo 7A	7,0-8,1	17,4
ED 7 en el mismo panel que 7A	6,5-9,0	15,9
Ejemplo 7B	7,7-9,0	12,2
ED 7 en el mismo panel que 7B	7,1-9,7	13,1

No se aprecia corrosión evidente en las juntas entre los revestimientos de Dual Cure Hem de los ejemplos 7A y 7B y el electrorevestimiento convencional.

REIVINDICACIONES

1. Una composición formadora de película capaz de experimentar curado dual, que comprende:
 - 5 (1) un componente de resina que comprende al menos un poliepóxido; y
 - (2) un diluyente apto para curado por radiación que comprende un producto de reacción de una composición que comprende;
 - 10 (a) un polisocianato terminado parcialmente; y
 - (b) un monómero etilénicamente insaturado que tiene grupos funcionales de hidrógeno activo capaces de reaccionar con grupos isocianato.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que el poliepóxido tiene un peso equivalente epoxi menor de 200 g/equivalente.
3. La composición de la reivindicación 2, en la que el componente de resina (1) comprende al menos dos poliepóxidos.
4. La composición de la reivindicación 3, en la que al menos uno de los poliepóxidos tiene un peso equivalente de 450 a 550 g/equivalente y está presente en una cantidad de un 10 a un 15 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición formadora de película.
5. La composición de la reivindicación 1, en la que al menos uno de los poliepóxidos comprende poli(éteres de glicidilo) de poli(fenoles hídricos).
6. La composición de la reivindicación 1, en la que el componente de resina (1) además comprende un poli(fenol hídrico).
7. La composición de la reivindicación 1, en la que el poliisocianato terminado parcialmente comprende un poliisocianato aromático.
8. La composición de la reivindicación 7, en la que el poliisocianato aromático comprende diisocianato de tolueno.
9. La composición de la reivindicación 7, en la que el poliisocianato terminado parcialmente comprende diisocianato de tolueno terminado parcialmente con 2-etilhexanol.
10. La composición de la reivindicación 1, en la que el monómero etilénicamente insaturado comprende al menos un monómero con funcionalidad de hidroxilo.
11. Un proceso para mejorar la resistencia a la corrosión de un sustrato metálico, que comprende:
 - 45 (a) aplicar al sustrato una composición formadora de película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10;
 - (b) exponer el sustrato a radiación actínica para llevar a cabo la polimerización de grupos etilénicamente insaturados en el diluyente apto para curado por radiación;
 - (c) depositar electroforéticamente sobre el sustrato, una composición de revestimiento apta para electrodeposición y curado que comprende:
 - 50 (1) un componente de resina que contiene una resina que contiene un grupo de sal catiónica que contiene hidrógeno activo, que comprende un polímero de poliepóxido y/o poliuretano, poliéster y acrílico; y
 - (2) un agente de curado de poliisocianato terminado al menos parcialmente; y
 - (d) calentar el sustrato hasta una temperatura y durante un tiempo suficiente para llevar a cabo el curado de los poliisocianatos y los grupos funcionales de hidrógeno activo.
12. El proceso de la reivindicación 11, en el que los grupos de sal catiónica son grupos de sal de amina.
13. El proceso de la reivindicación 11, en el que el sustrato es acero laminado en frío.