

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 314**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.04.2006 PCT/EP2006/003416**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.10.2006 WO06108657**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2006 E 06724312 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017 EP 1874878**

54 Título: **Proceso para el revestimiento de componentes metálicos con una composición orgánica acuosa**

30 Prioridad:  
**14.04.2005 US 106032**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.11.2017**

73 Titular/es:  
**CHEMETALL GMBH  
Trakehner Strasse 3  
60487 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:  
**SMITH, NOEL y  
DOMES, HERIBERT**

74 Agente/Representante:  
**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 643 314 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Proceso para el revestimiento de componentes metálicos con una composición orgánica acuosa

5 La invención se refiere a un proceso para el revestimiento de un componente metálico con un revestimiento polimérico esencialmente orgánico, donde el componente metálico puede formarse opcionalmente posteriormente mediante al menos una operación de conformado como la de conformado en frío o embutición profunda. La composición acuosa, respectivamente el revestimiento generado a partir de la misma contiene predominantemente material polimérico orgánico, especialmente material polimérico/copolimérico ionomérico.

Antecedentes de la invención

10 Tales composiciones acuosas se pueden usar para recubrir componentes metálicos como bobinas, hojas, placas, láminas, láminas de metal laminadas de plástico y otros componentes laminados, partes de cualquier forma o alambres o cualquier combinación de éstos para generar revestimientos orgánicos con una alta flexibilidad y alta resistencia contra la corrosión. Tales composiciones se pueden usar para la producción, por ejemplo, de hierro corrugado, canalones, perfiles, tuberías, estampados automotrices, carcasas, equipos electrónicos o barandillas protectoras. Estos componentes pueden utilizarse además para uso arquitectónico interior o exterior, industria 15 aeroespacial, industria del automóvil, aparatos, industria de electrodomésticos, construcción, techados, enlucido, transporte, ventilación, cilindros, elementos de fijación, ejes, contenedores o tanques. Tales composiciones se pueden utilizar incluso como los llamados lubricantes secos para la formación en frío de componentes tales como cilindros, elementos de fijación, ejes, recipientes o tanques.

20 Muchas de las composiciones acuosas existentes usadas para tales revestimientos y para los productos resultantes de las mismas se formulan para condiciones de revestimiento exigentes y propiedades de revestimiento específicas. Debido a las materias primas seleccionadas específicamente, tales composiciones son frecuentemente costosas. Por lo tanto, existía la necesidad de buscar fuentes alternativas de materia prima y composiciones alternativas que pudieran conducir a componentes metálicos revestidos que pudieran conformarse bien por cualquier operación de conformado y que proporcionaran una resistencia a la corrosión suficiente, así como adherencia de la pintura si los 25 componentes revestidos se pintaran después.

La patente US-3.755.119 protege artículos que comprenden un sustrato metálico autoportante con un revestimiento electrodepositado unido por adhesivo y endurecible térmicamente de una mezcla muy específica que contiene una resina acrílica insoluble en agua con un índice de acidez de al menos 20 sin mencionar los índices de acidez utilizados ni ningún valor ácido superior.

30 El documento DE 15 46 943 B1 describe un proceso de revestimiento por revestimiento electroforético de composiciones especialmente sobre la base de resinas y aceites o de resinas alquídicas.

El documento GB 1 264 428 A divulga una composición de electrodeposición y un método para la electrodeposición. En los ejemplos, las resinas mostraron índices de acidez por debajo de 50.

Sumario de la invención

35 Un objeto de la presente invención era formar revestimientos protectores contra la corrosión orgánicos finos a temperaturas por debajo de 80 °C PMT (temperatura máxima del metal). Otro objeto era proponer composiciones y revestimientos para ser utilizados con compuestos de cromo o en otra alternativa sin compuestos de cromo. Otro objeto de la presente invención era reducir los costes de las materias primas seleccionadas para ser utilizadas para la composición acuosa así como los costes del proceso.

40 Se ha encontrado que si se añadía un contenido significativo de una dispersión de cera a la composición orgánica acuosa, generalmente había problemas ya que esta adición afectó la estabilidad de la composición acuosa así como a las propiedades de los revestimientos generados con la misma como la resistencia a la corrosión. Tales composiciones acuosas que contenían un contenido de una cera se gelificaban o adoptaban frecuentemente la forma gelatina o se convertían pronto en gelatina. Se ha encontrado además que generalmente no hay ninguna 45 necesidad de añadir cera para la formación ya que las propiedades de formación de los revestimientos de la invención son suficientes de modo no hay necesidad de añadir ninguna cera a la composición acuosa ya que los revestimientos generados son suficientemente flexibles y lubricantes como para no verse afectados durante la formación del componente metálico y permitir una operación de conformado sin un aumento de fuerzas y de desgaste.

50 El objeto se consigue mediante un proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico en el que se ponen en contacto las superficies del componente metálico, antes de al menos una operación de conformado opcional, con una composición acuosa que contiene predominantemente material polimérico orgánico, por lo que la

composición acuosa contiene al menos un compuesto de cada uno de los siguientes:

- 5 A) material o materiales poliméricos filmógenos orgánicos seleccionados del grupo que consiste en materiales ionoméricos que contienen predominantemente copolímeros de etileno/propileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno/propileno-ácido metacrílico, copolímeros de etileno/propileno-anhídrido maleico o copolímeros de etileno/propileno-anhídrido naftálico o cualquier combinaciones de éstos, así como sus ésteres, sales y derivados, que en conjunto constituyen al menos 70 % en peso del material polimérico orgánico total y en el que el material polimérico orgánico total tiene un índice de acidez medio en el intervalo de 50 a 300,  
 10 A') opcionalmente al menos otro polímero filmógeno orgánico o su o sus correspondientes monómeros, oligómeros, copolímeros, copolímeros de bloques, sus derivados o cualquier combinación de estos que no pertenezcan a A) y que participen en el resto del material polimérico orgánico total hasta el 100 % en peso,  
 B) opcionalmente agente o agentes neutralizantes,  
 C) agente o agentes de reticulación y  
 D) agua,

en el que el pH de la composición acuosa al principio del proceso de revestimiento está en el intervalo de 6 a 10,5.

- 15 En muchos casos, el componente metálico que tiene un revestimiento generado a partir del mismo y que opcionalmente tiene al menos un revestimiento adicional como un revestimiento orgánico, como un revestimiento de pintura aplicado posteriormente, se forma posteriormente mediante al menos una operación de conformado como extrusión en frío, forja en frío, conformado en frío, embutición, estirado, conformado en caliente, hidroconformado, estricción, perforación, conformado con rodillo, estampación con rodillo, planchado de pared, trefilado o cualquier combinación de las mismas.  
 20

Preferiblemente, los materiales poliméricos filmógenos orgánicos A) y opcionalmente al menos otro polímero filmógeno orgánico A') tienen una cierta cantidad o una cantidad elevada de grupos carboxilo. Una cierta cantidad de grupos carboxilo en la composición acuosa tal como se utiliza para el revestimiento es útil para la reacción con la superficie metálica. Opcionalmente, el porcentaje de copolímeros en el material polimérico orgánico total está en el intervalo de 75 a 100 por ciento en peso.  
 25

De acuerdo con la invención, se puede preparar una dispersión que contiene al menos un material polimérico filmógeno orgánico A) como composición de partida para la composición acuosa o puede utilizarse al menos una dispersión que contiene al menos un material polimérico filmógeno orgánico A) como una de las materias primas añadidas a la composición acuosa de la invención.

- 30 A veces no hay necesidad de la presencia de ningún agente neutralizante B) en la composición acuosa de acuerdo con la invención. Como agentes neutralizantes, se prefieren hidróxido de amonio, compuestos a base de amina como una trialkilamina, así como hidróxido de potasio si se usan solamente en cantidades menores. El hidróxido de amonio y algunos de los compuestos a base de amina se evaporarán más o menos. El al menos un agente neutralizante ayudará a generar una dispersión acuosa del material o materiales copoliméricos por solubilización. Si se añadiera sodio o cantidades más altas de compuestos de potasio, esto podría causar en muchos casos un revestimiento orgánico sensible al agua que no es el preferido. El término "dispersión" debe incluir soluciones. En muchos casos, el al menos un agente neutralizante ayuda a neutralizar los frecuentemente materiales copoliméricos más o menos ácidos, que se disolverán o dispersarán o ambos en agua o en la composición acuosa si los materiales poliméricos filmógenos orgánicos A) y opcionalmente al menos un polímero filmógeno orgánico adicional A') se calientan en agua en presencia de al menos un agente neutralizante. Dicha dispersión tendrá en muchos casos una baja viscosidad si los grupos carboxilo del material o materiales copoliméricos están solo parcialmente neutralizados, preferiblemente neutralizados del 20 al 85 %, más preferido del 30 al 80 %, lo más preferido del 40 al 70 % especialmente del 50 al 60 %. Tales dispersiones solo parcialmente neutralizadas son frecuentemente de baja viscosidad mientras que la viscosidad puede aumentar con el grado de neutralización, a veces incluso dando lugar a un material similar a una pasta. Mediante el calentamiento en presencia de agua y de al menos un agente neutralizante, se produce un material copolimérico que contiene iones. Generalmente, los iones contenidos en el material copolimérico se unen y ionizan grupos carboxilo. Por lo tanto, los iones unidos ya no son capaces de ionizar más los compuestos presentes en el agua. Si la dispersión acuosa entra en contacto con una superficie metálica, los iones que salen de los materiales metálicos de la superficie pueden unirse también al material polimérico ionomérico. Mediante tal calentamiento y neutralización, puede prepararse una dispersión de baja viscosidad. Puede haber un contenido adicional de agente o agentes neutralizantes en la dispersión ya que esta reacción y dispersión tiene lugar principalmente o solamente durante el calentamiento. Si se añade dicha dispersión a la composición acuosa, entonces no hay necesidad de añadir ningún agente neutralizante.  
 35  
 40  
 45  
 50

Preferiblemente, al menos un agente neutralizante se evapora de la película húmeda de la composición acuosa sobre la superficie metálica o se hace reaccionar químicamente de cualquier forma que genere un pH en el intervalo de 4 a 10 en la película de secado o ambos. Preferiblemente, al menos una parte de los materiales copoliméricos ionoméricos o de los materiales copoliméricos relacionados con materiales copoliméricos ionoméricos o de cualquier combinación de éstos, tienen grupos carboxilo que pueden usarse en dicha reacción química. Esta reacción puede  
 55

ayudar a solubilizar y dispersar el o los materiales copoliméricos. Esta reacción química puede ocurrir con la ayuda de al menos un compuesto alcalino, de al menos un catalizador ácido, a veces incluso con la ayuda de otro constituyente o con la ayuda de cualquier combinación de estos. Además, se pueden añadir varios constituyentes como agentes para tareas específicas así como al menos un disolvente orgánico.

- 5 Preferiblemente, se genera una película seca (el "revestimiento") que permite la formación de la película y la solidificación por secado a una temperatura significativamente por debajo de 180 °C o 130 °C o incluso por debajo de 100 °C o a una temperatura ligeramente por encima de la temperatura ambiente o incluso a temperatura ambiente o en cualquier combinación de estos intervalos de temperatura.

10 Las composiciones acuosas de acuerdo con la invención están preferiblemente libres de cualquier cera o de cualquier aceite o incluso de ambos, pero en algunos casos puede añadirse al menos una cera o al menos un aceite, especialmente por otras razones, preferiblemente en una proporción no demasiado alta, como para la mejora de la hidrofobicidad o de las propiedades antiespumantes o de ambas. Se ha observado que por ejemplo una adición de cera parafínica preferiblemente de 0,2 a 2 % en peso, puede mejorar la hidrofobicidad del revestimiento generado, pero este efecto no se pudo establecer mediante una adición de 0,5 % en peso de una cera de polietileno.

15 Si se ha de añadir al menos una cera o al menos un aceite, se prefiere que este o estos compuestos se distribuyan homogéneamente. Una cera de acuerdo con la invención significará un compuesto que tiene un punto de fusión definido, que tiene una viscosidad relativamente baja si está fundido y que es capaz de producirse en forma cristalina. Generalmente, una cera no muestra un contenido significativo o incluso ningún grupo carboxilo, es hidrofóbico y es en gran medida químicamente inerte.

20 Preferiblemente, no hay adición ni adición intencional ni adición esencial de ningún tensioactivo, de cualquier metal pesado como cadmio, cobalto, cobre, molibdeno, níquel, estaño o tungsteno o cualquier combinación de estos, especialmente para evitar sustancias tóxicas como metales pesados y para evitar en la medida de lo posible los compuestos nocivos para el medio ambiente como los tensioactivos basados en fosfatos o los compuestos clorados o para evitar compuestos perturbadores como tensioactivos. Sin embargo, existe el viejo problema de verse forzado

25 a usar compuestos de cromo en muchas aplicaciones debido a su excelente comportamiento de protección contra la corrosión. En algunos casos, se prefiere más que la cantidad de tales compuestos se reduzca a un mínimo o cerca de tal mínimo si fuera necesario o conveniente agregar cualquier componente o componentes de este tipo. La adición de tensioactivos parece en muchos casos no ser necesaria, ya que existe un buen comportamiento de humectación del material polimérico orgánico, especialmente si éste tiene un índice de acidez más alto.

30 De acuerdo con otra característica de la invención, existe un revestimiento generado con el proceso de acuerdo con la invención.

De acuerdo con una característica adicional de la invención, hay un componente metálico revestido que está revestido por un proceso de acuerdo con la invención.

35 De acuerdo con una característica adicional de la invención, existe un método de uso del componente metálico revestido de acuerdo con la invención

Descripción detallada de la invención

40 El componente metálico revestido puede ser de cualquier material metálico como acero, acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero inoxidable, zinc, una aleación de zinc, aluminio, aleación de aluminio, aleación de magnesio, titanio, aleación de titanio, cobre, cualquier aleación de cobre como latón y bronce, estaño y cualquier aleación de estaño como una aleación de plomo de estaño. El componente metálico revestido puede ser de cualquier material metálico y puede tener cualquier forma.

45 El componente metálico se puede revestir previamente con un revestimiento metálico, por ejemplo, zinc, una aleación de zinc, una aleación de níquel, una aleación de cobalto, una aleación de silicio, una aleación de estaño, cobre, una aleación de cobre, una aleación de aluminio, una aleación que contiene aluminio y zinc como Galfan<sup>®</sup>, como Galvaneal<sup>®</sup> o como Galvalume<sup>®</sup>.

La superficie del componente metálico puede anodizarse, especialmente si contiene aluminio, magnesio, titanio o cualquier combinación de los mismos.

50 La superficie del componente metálico se puede revestir previamente, especialmente con al menos una capa, por ejemplo de una composición de pretratamiento, como cualquier revestimiento de fosfato, cualquier revestimiento de cromato, cualquier revestimiento que contenga titanio, zirconio, silano/silanol/siloxano/polisiloxano o cualquier combinación de éstos o de cualquier otra capa que confiera resistencia a la corrosión superficial metálica o adhesión a la pintura o ambas. Los silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos, sílices, silicatos, aerosoles o cualquier combinación de estos pueden ayudar en muchos casos a la generación de la hidrofobicidad del revestimiento. Esta

al menos una capa puede ser una capa muy fina como una monocapa de cualquier sustancia como un tensioactivo, pero debe tenerse cuidado de que una contaminación con cualquier tensioactivo no afecte al revestimiento con la composición de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención.

5 La composición acuosa puede consistir preferiblemente esencialmente en los constituyentes A) y C) así como  
 10 opcionalmente de al menos uno de los constituyentes seleccionados del grupo constituido por los constituyentes A'), B) y a) hasta j). No obstante, puede haber además una pequeña cantidad de al menos otro compuesto o tipo de ion o ambos, que se considerarán como impurezas de tipo "no esenciales", por ejemplo, procedentes de materias primas, compuestos o iones o ambos que se introdujeron en la composición acuosa, por ejemplo, por decapado o por cualquier efecto alcalino, por ejemplo con los tubos y las paredes del recipiente de baño, compuestos que no se añaden intencionadamente que se han arrastrado, por ejemplo de otro baño o cualquier combinación de éstos.

15 El término "comonómeros, monómeros, oligómeros, cooligómeros, polímeros, copolímeros, copolímeros de bloques así como sus ésteres, sales y derivados" deberá incluir todo tipo de preoligómeros, pre-refrigerantes, prepolímeros, precopolímeros y copolímeros previos al bloqueo. El término "polimérico" o "copolimérico" o ambos términos juntos  
 20 indicarán en sentido amplio que pueden estar presentes monómeros, comonómeros, oligómeros, cooligómeros, polímeros, copolímeros, copolímeros de bloques así como sus ésteres, sales y derivados. Tales términos comprenden también terpolímeros y polímeros de injerto. El término "reticulación" debe incluir la densificación del revestimiento para formar una película homogénea por formación de película, en algunas de las realizaciones con la ayuda de un agente filmógeno e). Los materiales poliméricos ionoméricos son generalmente materiales poliméricos orgánicos con sitios iónicos que se han hecho reaccionar al menos parcialmente con contraiones o que se harán reaccionar al menos parcialmente durante la reticulación, por ejemplo, de la película húmeda y tal vez incluso más tarde en la película seca ("el revestimiento"). Los materiales poliméricos ionoméricos pueden contener como materias primas, como materiales orgánicos reticulados o ambas unidades repetitivas no iónicas y frecuentemente una cantidad en su mayoría pequeña de unidades repetitivas que contienen iones. Frecuentemente, los grupos iónicos serán principalmente menos del 30 % o incluso menos del 15 % en peso del material o materiales poliméricos ionoméricos. Los materiales poliméricos ionoméricos difieren claramente de las ceras.

25 El copolímero o copolímeros filmógenos orgánica ionomérica como constituyente A) a ser añadido a la composición acuosa puede contener como componente A) añadir a la composición acuosa preferiblemente materiales poliméricos a base de estireno, butadieno, uretano, ácido fumárico, ácido sulfónico o cualquier combinación de estos o de cualquiera de estos en cualquier combinación con los materiales poliméricos mencionados anteriormente.  
 30 Pueden contener un contenido menor o trazas de cada uno de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sus correspondientes ésteres, sales y derivados. En lo sucesivo, el término "etileno/propileno" significará que puede estar presente etileno o propileno o ambos.

35 El copolímero o copolímeros filmógenos orgánicos tienen preferiblemente al menos parcialmente cualquier grupo, por ejemplo como acrilato, butilo, etilo, isobutilo, metilo, propilo y vinilo. Especialmente los copolímeros, ésteres, sales y algunos de los derivados pueden contener, en algunas realizaciones, un contenido de cualquier amina, amonio, sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, hierro, manganeso, titanio, zinc, zirconio o cualquier combinación de éstos. Pero en algunos casos, se puede usar al menos otro catión solo o junto con al menos uno de los cationes antes mencionados. Los cationes se pueden añadir preferiblemente durante la neutralización del material polimérico.

40 En este estado, los materiales copoliméricos ionoméricos neutralizados son generalmente termoplásticos que tienen enlaces cruzados iónicos y que se pueden denominar agentes de reticulación reversibles, pero pueden no ser aún materiales poliméricos reticulados. Al calentarse, los grupos iónicos pueden perder sus atracciones y algunas cadenas pueden moverse libremente.

Por tanto, estos materiales poliméricos mostrarán frecuentemente las propiedades de los elastómeros y la procesabilidad de los termoplásticos.

45 Muchos materiales copoliméricos ionoméricos tienen un contenido de ácido acrílico o ácido metacrílico o ambos en un intervalo total de 5 a 30 % en peso, frecuentemente en un intervalo total de 10 a 28 % en peso. Muchos materiales copoliméricos ionoméricos tienen un contenido de etileno/propileno-ácido acrílico, etileno/propileno-ácido metacrílico o ambos en un intervalo total de 60 a 95 % en peso, frecuentemente en un intervalo total de 72 a 90 % en peso. En muchos casos, habrá un contenido en el intervalo de 0,1 a 10 % en peso seleccionado del grupo que  
 50 consiste en sus correspondientes ésteres, sales y derivados o en el intervalo de 0,1 a 10 % en peso de otros constituyentes frecuentemente añadidos a tales dispersiones - sin calcular el agua y el disolvente orgánico - o cualquier combinación de éstos. Frecuentemente, tales materiales copoliméricos muestran una baja cristalinidad y son adheribles, se pueden pintar, transparentes, resistentes y preferiblemente semipermeables o impermeables a los vapores de agua. En muchas realizaciones, el contenido de comonómeros ionoméricos y monómeros juntos como partes del constituyente A) es menos de 25 % en peso, frecuentemente menos de 15 % o incluso menos de 5 % en peso, generalmente menos de 1 %. Frecuentemente, la temperatura de formación de la película de la composición acuosa es al menos 1 °C, preferiblemente de al menos 20 °C, en varios casos de al menos 40 °C.

## ES 2 643 314 T3

Los copolímeros de materiales copoliméricos ionoméricos pueden contener además, por ejemplo, grupos butilo, acrilato, neopentilo, óxido de etileno, óxido de propileno, grupos vinilo, dimetilo, acrilamida, lactida, naftaleno, estireno, así como otros segmentos y grupos orgánicos específicos.

5 Preferiblemente, los materiales poliméricos ionoméricos a usar con el proceso de la invención tienen un punto de fusión en el intervalo de 30 a 300 °C medido de acuerdo con el método ASTM D3418, más preferido en el intervalo de 50 a 120 °C, lo más preferido en el intervalo de 65 a 90 °C.

Preferiblemente, los materiales copoliméricos ionoméricos a utilizar con el proceso de la invención tienen una temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> en el intervalo de - 30 a 60 °C medido de acuerdo con el método ASTM D3418, más preferido en el intervalo de - 15 a 30 °C, lo más preferido en el intervalo de - 10 a 20 °C.

10 Preferiblemente, los materiales copoliméricos ionoméricos que se van a usar con el proceso de la invención tienen un peso molecular en el intervalo de 2.000 a 100.000, más preferido en el intervalo de 4.000 a 50.000, lo más preferido en el intervalo de 5.500 a 13.000.

Mediante el uso de tales compuestos orgánicos ionoméricos como constituyente A), existe un comportamiento de tipo cera de los revestimientos conseguidos.

15 Preferiblemente, el porcentaje de copolímeros en el material o materiales poliméricos filmógenos orgánicos A) está en el intervalo de 85 a 100 por ciento en peso, más preferido en el intervalo de 90 a 99,5 por ciento en peso, los más preferido en el intervalo de 92 a 99 por ciento en peso. El peso equivalente del material o materiales poliméricos filmógenos orgánicos A), especialmente de los copolímeros ionoméricos como copolímeros de etileno-ácido acrílico, puede estar preferiblemente en un intervalo de 10 a 1.500, más preferido de 100 a 800, lo más preferido de 250 a 450 °C.

20 Preferiblemente, el porcentaje de copolímeros en el material polimérico orgánico total está en muchas realizaciones en el intervalo de 60 a 100 por ciento en peso, más preferido en el intervalo de 80 a 100 por ciento en peso, lo más preferido en el intervalo de 90 a 100 por ciento por peso, especialmente en el intervalo de 92 a 99 por ciento en peso, por ejemplo a aproximadamente 94, 96 o 98 por ciento en peso.

25 En muchas realizaciones de acuerdo con la invención, se añade al menos una dispersión a la composición acuosa que se va a componer que contiene al menos una porción o la porción completa del material polimérico filmógeno orgánico A) que se va a añadir. Dicha dispersión puede contener además de al menos un contenido menor de copolímero, trazas de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en sus ésteres, sales y derivados que corresponden a los copolímeros ionoméricos.

30 Dichas dispersiones pueden contener como materiales sólidos predominantemente al menos un compuesto seleccionado entre copolímeros ionoméricos, preferiblemente al menos 90 % en peso o al menos 95 % en peso de los materiales sólidos de tales dispersiones. Dichas dispersiones pueden contener un contenido de al menos un tipo de cationes seleccionados del grupo que consiste en cationes a base de amoníaco, de otros compuestos basados en N volátiles como aminas o compuestos que pueden generar amoníaco o cualquier compuesto volátil basado en N, cationes de amonio, sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, hierro, manganeso, zinc y cualquier combinación de estos. Los constituyentes adicionales de tales dispersiones se deben ver como constituyentes del material o materiales copoliméricos orgánicos A).

35 Tales dispersiones pueden estar en muchos casos estabilizadas aniómicamente o no iónicamente o estabilizadas aniómicamente y no iónicamente o cualquier mezcla de éstas. Tales dispersiones ácidas que tienen una cantidad significativa de grupos carboxilo pueden neutralizarse así a un pH de al menos 6 o de al menos 7. Tales dispersiones pueden mostrar en muchos casos un pequeño contenido de al menos un compuesto alcalino como hidróxido de sodio o hidróxido de amonio, respectivamente sus iones correspondientes o de al menos un ácido respectivamente sus iones correspondientes o cualquier combinación de éstos. Tales dispersiones pueden mostrar en muchos casos un pH en el intervalo de 6 a 10,5, más preferido en el intervalo de 7 a 10, lo más preferido en el intervalo de 7,5 a 9,5. Si el pH fuera demasiado alto, el polímero podría ser atacado químicamente o destruido.

40 De acuerdo con una de las definiciones existentes para los materiales copoliméricos orgánicos ionoméricos, tales materiales tienen un contenido especialmente de sodio, potasio, calcio, magnesio, zinc o cualquier combinación de estos, pero no predominantemente de amonio. De acuerdo con otra definición, incluso los iones amonio pueden contribuir a la generación de un material copolimérico ionomérico.

50 La adición de al menos una dispersión que contiene al menos un copolímero a la composición acuosa se prefiere ya que dicha adición puede ayudar a dispersar homogéneamente el material copolimérico en la composición acuosa y en el revestimiento.

El material polimérico orgánico total o el material o materiales copoliméricos A) o ambos tienen preferiblemente un índice de acidez medio en el intervalo de 50 a 250, más preferido en el intervalo de 100 a 225 y lo más preferido en el intervalo de 140 a 200, especialmente aproximadamente 130, aproximadamente 150, aproximadamente 160, aproximadamente 170, aproximadamente 180, aproximadamente 190 o aproximadamente 210 o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos. El material copolimérico ionomérico tiene frecuentemente un índice de acidez relativamente alto en comparación con la mayoría de los materiales orgánicos conocidos de dispersiones a base por ejemplo de materiales poliméricos acrílicos. Se ha encontrado que se puede alcanzar un grado de reticulación significativamente mejor con los materiales copoliméricos de esta invención que con la mayoría de los otros materiales poliméricos orgánicos si no se utiliza un agente de reticulación a alta temperatura y no se utiliza fotoiniciador, probablemente frecuentemente un grado de reticulación en el intervalo de 50 a 99 % o más frecuentemente de 60 a 95 %, hasta el momento no conocido, mientras que el grado de reticulación de otros materiales poliméricos orgánicos está frecuentemente en el intervalo de 20 a 60 % si hay un proceso de formación de película sin que se utilicen agentes de reticulación a alta temperatura. Puede haber incluso una reticulación más lenta de más tiempo con cualquier agente de reticulación como un agente de reticulación de baja o media temperatura.

Si hubiera alguna adición de al menos un agente de reticulación de baja o media temperatura o de alta temperatura como compuestos a base de isocianato, isocianurato o melamina o cualquier agente de reticulación bloqueado o cualquier combinación de tales agentes de reticulación, puede haber una resistencia química y una resistencia mecánica significativamente más alta del revestimiento, por lo que se puede reducir la flexibilidad y, frecuentemente, incluso no mejorar más la protección contra la corrosión. Ejemplos de tales compuestos son 2,4-toluendiisocianato, 2,6-toluendiisocianato (TDI), 4,4'-metilen-di(fenil)- isocianato (MDI), hexametileno diisocianato (HDI) o cualquier resina de melamina. Se ha observado que una adición de isocianato o de melamina conduce a una mejora significativa de la resistencia a la corrosión, especialmente en una cantidad de 2 a 7 o aproximadamente 4 a aproximadamente 5 % en peso, favorablemente sobre acero galvanizado por inmersión en caliente. Especialmente, si hay un contenido de un material polimérico orgánico A') que tiene una cierta cantidad de por ejemplo grupos hidroxilo, como cualquier acrílico, se puede usar junto con dichos agentes de reticulación para mejorar las propiedades del revestimiento polimérico. Tales agentes de reticulación se pueden seleccionar de acuerdo con la temperatura a partir de la cual se iniciará la reticulación. Dicho agente puede ser efectivo comenzando a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 15 a aproximadamente 240 °C. Si hay un revestimiento que se ha generado con una composición acuosa que muestra un contenido de al menos un fotoiniciador o al menos otro tipo de agente de reticulación o de ambos, existe la posibilidad de tener un revestimiento que se forme con cualquier operación de conformado, siendo solamente o predominantemente reticulado con el agente o agentes de reticulación C) de baja o media temperatura. La composición acuosa que contiene al menos otro tipo de agente de reticulación puede ser reticulada adicionalmente comenzando a baja o media temperatura o a alta temperatura o ambos casos y ser posteriormente reticulada, opcionalmente incluso a corto o largo plazo después del calentamiento. Durante la operación de conformado o después o ambos, a su temperatura de conformado, el revestimiento de conformado o el revestimiento conformado puede calentarse preferiblemente o puede calentarse hasta al menos la temperatura de inicio de la reticulación del agente o agentes químicos de reticulación, por ejemplo por endurecimiento térmico o por cualquier otra operación de calentamiento. Preferiblemente, el revestimiento que contiene al menos otro tipo de agente de reticulación se reticula adicionalmente comenzando con un endurecimiento térmico o con otro tipo de calentamiento. En otra alternativa, puede haber en cualquier momento una irradiación actínica que provoque el inicio de la reticulación actínica, por ejemplo por irradiación UV. Preferiblemente, la composición acuosa que contiene al menos un fotoiniciador y monómeros reticulables actínicamente puede ser reticulada adicionalmente comenzando por irradiación actínica. Puede haber incluso una combinación de un producto químico y una reticulación actínica, especialmente después de la operación de conformado. Más adelante, existe la posibilidad de utilizar cualquier compuesto, por ejemplo a base de isocianato como un agente de reticulación a baja o media temperatura, pero generalmente este no es un agente de reticulación inhibidor de la corrosión que puede usarse también como uno de los agentes de reticulación C). Puede haber incluso una reticulación actínica si se añade al menos un fotoiniciador junto con una cantidad de monómeros a reticular de esta manera a la composición acuosa. Utilizando no solo el agente o agentes de reticulación C) de inhibición de la corrosión a baja o media temperatura para la reticulación, sino incluso al menos un fotoiniciador o al menos otro tipo de agente de reticulación o ambos, puede existir un grado de reticulación significativamente mayor y una mejora significativa de las propiedades de revestimiento.

El porcentaje de copolímeros en el material polimérico orgánico total está preferiblemente en el intervalo de 2 a 35 por ciento en peso, más preferido en el intervalo de 5 a 30 por ciento en peso y lo más preferido en el intervalo de 12 a 25 por ciento en peso, especialmente a aproximadamente 10, a aproximadamente 12, a aproximadamente 14, a aproximadamente 16, a aproximadamente 18, a aproximadamente 20, a aproximadamente 22, a aproximadamente 24, a aproximadamente 26 a aproximadamente 28 por ciento en peso, o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos.

La relación entre el material polimérico orgánico total y el contenido total de sólidos puede variarse en amplios intervalos. Preferentemente, esta relación está en el intervalo de 75 a 99 %, más preferido en el intervalo de 85 a 98 %, en el intervalo de 90 a 97 %.

## ES 2 643 314 T3

El contenido total de material polimérico orgánico A) más A') en la composición acuosa se puede variar preferiblemente en el intervalo de 40 a 440 g/l calculado como los compuestos activos, más preferido en el intervalo de 70 a 400 g/l, mucho más preferido en el intervalo de 100 a 370 g/l, lo más preferido en el intervalo de 95 a 340 g/l especialmente en el intervalo de 110 a 310 g/l, especialmente de aproximadamente 100 g/l, de aproximadamente 120 g/l, de aproximadamente 130 g/l, de aproximadamente 140 g/l, de aproximadamente 150 g/l, de aproximadamente 160 g/l, de aproximadamente 170 g/l, de aproximadamente 180 g/l, de aproximadamente 190 g/l, de aproximadamente 200 g/l, de aproximadamente 210 g/l, de aproximadamente 220 g/l, de aproximadamente 230 g/l, de aproximadamente 240 g/l, de aproximadamente 250 g/l, de aproximadamente 260 g/l, de aproximadamente 270 g/l, de aproximadamente 280 g/l, de aproximadamente 290 g/l o de aproximadamente 300 g/l o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos.

El contenido del copolímero o copolímeros orgánicos filmógenos A) en la composición acuosa se puede variar preferiblemente en el intervalo de 35 a 440 g/l calculado como los compuestos activos, más preferido en el intervalo de 50 a 390 g/l, mucho más preferido en el intervalo de 70 a 350 g/l, lo más preferido en el intervalo de 80 a 310 g/l, especialmente en el intervalo de 90 a 270 g/l, especialmente de aproximadamente 100 g/l, de aproximadamente 120 g/l, de aproximadamente 130 g/l, de aproximadamente 140 g/l, de aproximadamente 150 g/l, de aproximadamente 160 g/l, de aproximadamente 170 g/l, de aproximadamente 180 g/l, de aproximadamente 190 g/l de aproximadamente 200 g/l, de aproximadamente 210 g/l, de aproximadamente 220 g/l, de aproximadamente 230 g/l, de aproximadamente 240 g/l, de aproximadamente 250 g/l, de aproximadamente 260 g/l, de aproximadamente 270 g/l, de aproximadamente 280 g/l, de aproximadamente 290 g/l o de aproximadamente 300 g/l, o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos.

El contenido de al menos otro polímero/copolímero/copolímero de bloques orgánico filmógeno A') o su correspondiente monómero(s)/oligómero(s) o cualquier combinación de éstos que participan en el resto del material polímero orgánico total al 100 % en peso en la composición acuosa puede ser cero o se puede variar preferiblemente en el intervalo de 1 a 90 g/l calculado como los compuestos activos, más preferido en el intervalo de 5 a 80 g/l, mucho más preferido en el intervalo de 15 a 70 g/l, lo más preferido en el intervalo de 30 g/l a 60 g/l, especialmente de aproximadamente 10 g/l, de aproximadamente 20 g/l, de aproximadamente 30 g/l, de aproximadamente 40 g/l, de aproximadamente 50 g/l, de aproximadamente 60 g/l, de aproximadamente 70 g/l o de aproximadamente 80 g/l o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos.

El contenido de al menos otro polímero/copolímero/copolímero de bloques orgánico filmógeno A') o su correspondiente monómero(s) u oligómero(s) o cualquier combinación de éstos que participan en el resto del material polímero orgánico total hasta el 100 % en peso en la composición acuosa puede ser cero o se puede variar preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 30 % en peso calculado como los compuestos activos, más preferido en el intervalo de 0,1 a 28 % en peso, mucho más preferido en el intervalo de 1 a 26 % en peso, lo más preferido en el intervalo de 2 a 24 % en peso, especialmente de aproximadamente 3 % en peso, de aproximadamente 5 % en peso, de aproximadamente 7 % en peso, de aproximadamente 9 % en peso, de aproximadamente 11 % en peso, de aproximadamente 13 % en peso, de aproximadamente 15 % en peso, de aproximadamente 17 % en peso, de aproximadamente 19 % en peso, de aproximadamente 21 % en peso o de aproximadamente 23 % en peso, o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos.

El contenido de sólidos totales de la composición acuosa puede variarse preferiblemente en el intervalo de 50 a 450 g/l, más preferido en el intervalo de 70 a 400 g/l, mucho más preferido en el intervalo de 90 a 350 g/l, lo más preferido en el intervalo de 100 a 300 g/l, especialmente en el intervalo de 150 a 270 g/l, especialmente de aproximadamente 100 g/l, de aproximadamente 120 g/l, de aproximadamente 130 g/l, de aproximadamente 140 g/l, de aproximadamente 150 g/l, de aproximadamente 160 g/l, de aproximadamente 170 g/l, de aproximadamente 180 g/l, de aproximadamente 190 g/l, de aproximadamente 200 g/l, de aproximadamente 210 g/l de aproximadamente 220 g/l, de aproximadamente 230 g/l, de aproximadamente 240 g/l, de aproximadamente 250 g/l, de aproximadamente 260 g/l, de aproximadamente 270 g/l, de aproximadamente 280 g/l, de aproximadamente 290 g/l o de aproximadamente 300 g/l o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos. Si hay un contenido de sólidos más bajo, frecuentemente puede haber una viscosidad más alta usada para conseguir los mismos pesos de revestimiento.

De acuerdo con el proceso de la invención, el material o materiales copoliméricos orgánicos A) o el material polimérico orgánico total o ambos pueden mostrar preferiblemente un índice de fusión promedio medido de acuerdo con el método ASTM D 1238 en el intervalo de 5 a 2.000 g/10 min. El índice de fusión es una función del peso molecular y de la reología de un compuesto orgánico, especialmente como resinas naturales. El índice de fusión de un etileno-ácido acrílico puede estar en el intervalo de 5 a 5.000, frecuentemente en el intervalo de 15 a 1.500, a veces en el intervalo de 100 a 800. Frecuentemente, dicho índice de fusión se utiliza para un sistema de polímero orgánico basado en un disolvente.

De acuerdo con el proceso de la invención, la composición acuosa o el material o materiales copoliméricos ionoméricos orgánicos para la composición acuosa o cualquier combinación de éstos se pueden preparar preferiblemente calentando una composición de base copolimérica acuosa que contiene al menos uno de los

5 copolímeros orgánicos que tienen un índice de acidez preferiblemente en el intervalo de 50 a 250 y al menos un agente neutralizante a temperaturas preferiblemente en el intervalo de 50 a 150 °C durante un tiempo de al menos medio minuto, con lo cual el material polimérico orgánico se neutraliza preferiblemente en al menos el 50 % y a continuación enfriando, mostrando ahora la composición un pH en el intervalo de 6 a 10,5, donde opcionalmente se puede añadir una parte de los mismos constituyentes o una parte de todos los constituyentes adicionales a añadir a la composición acuosa durante el calentamiento, enfriamiento o después o en cualquier combinación de éstos. El índice de acidez se define como el consumo del número de grupos carboxilo durante la preparación.

10 El contenido del agente o agentes neutralizantes B) en la composición acuosa se puede variar preferiblemente en el intervalo de 1 a 50 g/l calculado como los compuestos activos, más preferido en el intervalo de 3 a 42 g/l, mucho más preferido en el intervalo de 4 a 34 g/l, lo más preferido en el intervalo de 5 a 30 g/l, especialmente en el intervalo de 6 a 25 g/l, especialmente de aproximadamente 4 g/l, de aproximadamente 5 g/l, de aproximadamente 6 g/l, de aproximadamente 7 g/l, de aproximadamente 8 g/l, de aproximadamente 9 g/l, de aproximadamente 10 g/l, de aproximadamente 11 g/l, de aproximadamente 12 g/l, de aproximadamente 13 g/l, de aproximadamente 14 g/l, de aproximadamente 15 g/l, de aproximadamente 16 g/l, de aproximadamente 18 g/l, de aproximadamente 20 g/l o de aproximadamente 22 g/l en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos.

15 Preferiblemente como agente o agentes neutralizantes B) se puede usar amoníaco o al menos un compuesto de cualquier otro neutralizante alcalino volátil como cualquier compuesto a base de aminas como alcanolaminas, trietilaminas, trietanolamina y morfina o al menos un compuesto que puede generar amoníaco o al menos otro neutralizante alcalino volátil o cualquier combinación de tales compuestos o cualquier combinación de los mismos.

20 La adición de al menos un agente neutralizante B) reducirá generalmente el pH de la composición acuosa. El agente o agentes neutralizantes se utilizan especialmente para neutralizar el material polimérico orgánico. Puede ayudar a controlar el pH de la composición acuosa. Si no se añade agente neutralizante, entonces frecuentemente puede haber problemas para generar la dispersión del material o materiales copoliméricos. Si hay una adición demasiado alta de agente o agentes neutralizantes, entonces esto puede afectar a la estabilidad de la composición acuosa por gelificación o sedimentación. Dicho agente puede evaporarse de la película húmeda, esto significa, durante el secado en el corto espacio de tiempo entre la aplicación de la composición acuosa sobre la superficie del componente metálico (= comienzo del proceso de revestimiento) y el estado seco del revestimiento. Como reacciones químicas en la película húmeda, pueden producirse reacciones de al menos un agente de reticulación con el material o materiales copoliméricos orgánicos, terminando de este modo los grupos carboxilo en un estado de la dispersión donde la dispersión ya no es dispersable en agua, pero es resistente al agua, seca y ya no es reemulsionable en agua. Todas estas acciones ayudan en la preparación de una película seca sólida flexible, insoluble en agua, que se denomina revestimiento.

35 El agente neutralizante concentrado B) disuelto en agua puede tener, en sí mismo, preferiblemente un pH en el intervalo de 7 a 14, más preferido en el intervalo de 7,2 a 12. Si el pH de la composición acuosa se mantiene en el intervalo de 8 a 9, entonces puede haber frecuentemente una mejor estabilidad de la composición acuosa que si el pH fuera mayor, de lo contrario podría existir el riesgo de gelificación temprana.

40 El al menos un agente de reticulación C) es preferiblemente al menos un agente de reticulación C) a baja o media temperatura que inhibe la corrosión. Se pueden seleccionar preferiblemente del grupo que consiste en compuestos de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, calcio, magnesio, estroncio, bario, itrio, titanio, hafnio, zirconio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, niobio, molibdeno, boro, silicio como un silano/silanol/siloxano/polisiloxano y fósforo y al menos un elemento químico de lantánido que contiene compuestos tales como compuestos de cerio que forman complejos con un grupo químico del material o materiales poliméricos filmógenos orgánicos como un grupo carboxilo y que provocan la insolubilidad del material o materiales copoliméricos orgánicos después del secado. Más preferido, las partículas, nanopartículas, geles, soles o cualquier combinación de éstos son de materiales inorgánicos tales como óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos insolubles en agua, silicatos o cualquier combinación de los mismos, por ejemplo de magnesio, calcio, aluminio, boro, silicio, titanio, zirconio, hafnio, hierro, manganeso y zinc. Los compuestos más preferidos pueden ser a base de sílice o pueden ser óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos insolubles en agua, silicatos o cualquier combinación de estos de bario, calcio, titanio, zinc, zirconio y cualquier combinación de los mismos.

50 De acuerdo con el proceso de la invención, el agente o agentes de reticulación C) pueden estar preferiblemente bloqueados. El bloqueo puede conseguirse preferiblemente por ejemplo por un quelato metálico y se puede desbloquear en un medio ácido, por ejemplo en un medio de un pH, por ejemplo de menos de 7. Los compuestos bloqueantes no reaccionados así como el agente o agentes de reticulación bloqueados pertenecen al constituyente C).

55 El contenido del agente o agentes de reticulación C) o cualquier combinación de agentes a utilizar para la reticulación del material o materiales copoliméricos orgánicos en la composición acuosa puede variarse preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 100 g/l calculados como los compuestos activos, más preferido en el intervalo de 3 a 90 g/l, mucho más preferido en el intervalo de 5 a 75 g/l, lo más preferido en el intervalo de 7 a 60 g/l, especialmente en el intervalo de 9 a 50 g/l o en el intervalo de 10 a 40 g/l, especialmente de aproximadamente 8

5 g/l, de aproximadamente 10 g/l, de aproximadamente 12 g/l, de aproximadamente 15 g/l, de aproximadamente 20 g/l, de aproximadamente 25 g/l, de aproximadamente 30 g/l, de aproximadamente 35 g/l, de aproximadamente 40 g/l, de aproximadamente 50 g/l, de aproximadamente 55 g/l, de aproximadamente 60 g/l o de aproximadamente 65 g/l o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos. La cantidad de tales agentes depende esencialmente del tipo y de la condición física del material y de la superficie del componente metálico y además de la composición, si hay o no una adición de cromo.

10 El contenido total de partículas, nanopartículas, geles, soles o cualquier combinación de estos del constituyente C) en la composición acuosa se puede variar preferiblemente en el intervalo de 1 a 100 g/l calculado como los compuestos activos, más preferido en el intervalo de 10 a 90 g/l, mucho más preferido en el intervalo de 20 a 85 g/l, lo más preferido en el intervalo de 40 a 80 g/l, especialmente de aproximadamente 15 g/l, de aproximadamente 20 g/l, de aproximadamente 25 g/l, de aproximadamente 30 g/l, de aproximadamente 35 g/l, de aproximadamente 40 g/l, de aproximadamente 45 g/l, de aproximadamente 50 g/l, de aproximadamente 55 g/l, de aproximadamente 60 g/l, de aproximadamente 65 g/l, de aproximadamente 70 g/l, de aproximadamente 75 g/l, de aproximadamente 80 g/l, de aproximadamente 85 g/l o de aproximadamente 90 g/l o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos. Preferiblemente, las partículas, nanopartículas, geles, soles o cualquier combinación de éstos se añaden como un polvo o como una dispersión.

15 Si no se añade agente de reticulación, pueden observarse propiedades de rendimiento limitadas tales como una baja resistencia química y una baja resistencia a la corrosión del revestimiento. Si hay una adición demasiado alta del agente o agentes de reticulación, entonces esto puede afectar la estabilidad de la composición acuosa o a la formación de la película generando defectos o ambos.

20 De acuerdo con el proceso de la invención, la composición acuosa puede contener preferiblemente al menos un compuesto de cromo seleccionado del grupo que consiste en cromatos y dicromatos de amonio, litio, sodio y potasio, especialmente como constituyente(s) C), preferiblemente al menos un compuesto de  $\text{Cr}^{3+}$ . Los iones de cromo respectivamente los compuestos de cromo secados pueden estar presentes como  $\text{Cr}^{3+}$  o  $\text{Cr}^{6+}$  o ambos. Si se añaden compuestos de cromo, se prefiere añadir solo un contenido limitado debido a sus efectos tóxicos. En muchos casos, no hay necesidad de añadir más de 50 o más de 30 g/l del óxido de cromo o del cromato o dicromato o cualquier combinación de los mismos. En algunos casos, el revestimiento de acuerdo con la invención contiene un contenido de cromo en el intervalo de 0,5 a 28 mg/m<sup>2</sup>, a veces en el intervalo de 5 a 25 mg/m<sup>2</sup>, frecuentemente en el intervalo de 8 a 15 mg/m<sup>2</sup>.

25 La reticulación del material o materiales filmógenos orgánicos puede realizarse preferiblemente durante el secado. De acuerdo con el proceso de la invención, la composición acuosa así como la composición de la película en proceso de secado o de la película secada son más preferidas de modo que la reticulación del material o materiales orgánicos filmógenos puede realizarse a una temperatura en el intervalo de 5 a 80 °C, preferiblemente en el intervalo de 10 a 50 °C. Esta baja temperatura de reticulación es frecuentemente posible dado que se prefieren los agentes de reticulación que actúan en tal intervalo de temperaturas, especialmente en un intervalo de temperaturas de hasta 60 °C, de hasta 50 °C, de hasta 40 °C o incluso hasta 30 °C, especialmente a temperatura ambiente, pero en algunos casos incluso en un intervalo de temperatura, por ejemplo de hasta 130 °C o de hasta 160 °C. Con el proceso de acuerdo con la invención, la composición acuosa puede formarse por ejemplo a una temperatura de, por ejemplo 65 °C o inferior, por ejemplo, 65 °C sin la necesidad de ningún codisolvente para reducir la temperatura de formación de la película para el material o los materiales copoliméricos orgánicos. Sin embargo, las composiciones acuosas que contienen tales agentes de reticulación a baja o media temperatura en muchos casos incluso funcionan a temperaturas significativamente más altas y pueden usarse opcionalmente a una temperatura elevada muy por encima de, por ejemplo, 80 °C o incluso por encima de 150 °C. La reticulación puede realizarse preferiblemente con un agente de reticulación bloqueado que puede convertirse en activo, por ejemplo después de la evaporación de al menos un compuesto alcalino como el amoníaco o después de una reacción que hace que la composición acuosa sea menos alcalina o incluso ácida, con lo que se reduce el pH y se desbloquea el agente de reticulación. Entonces, en tal intervalo de temperatura bajo o medio de, por ejemplo hasta 50 °C o por ejemplo de hasta 130 °C o por ejemplo de hasta 160 °C, el agente de reticulación puede reaccionar químicamente con al menos un material polimérico orgánico que genera moléculas más grandes e incluso crear opcionalmente una red polimérica.

30 La reticulación del material o materiales copoliméricos ionoméricos puede realizarse preferiblemente en muchas realizaciones sin adición o sin ninguna adición sustancial de agente o agentes de reticulación como se usa generalmente para la reticulación química por calentamiento a temperaturas más altas, por ejemplo en el intervalo de 100 a 300 °C con compuestos tales como a base de isocianato, isocianurato o melamina, pero solo o principalmente con al menos un constituyente C). Pero puede haber algunas realizaciones en las que el material polimérico ionomérico va a estar reticulado o al menos cierto contenido está reticulado con al menos un agente de reticulación a baja o media temperatura inhibidor de la corrosión como cualquier constituyente C) y el otro polímero/copolímero/ copolímero de bloques filmógeno orgánico A') va a estar reticulado o al menos cierto contenido está reticulado con al menos un agente de reticulación C) como se usa generalmente para la reticulación química por calentamiento a temperaturas más altas, por ejemplo a base de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en isocianatos, isocianuratos y melaminas adicionalmente o alternativamente a al menos un agente de

reticulación inhibidor de la corrosión C). En tal revestimiento preparado, puede mezclarse un cierto contenido de los diferentes tipos de agentes de reticulación que no están claramente coordinados con el tipo de material copolimérico/polimérico A) respectivamente A') a microescala como una distribución fina o incluso una cierta homogeneización de los diferentes constituyentes en los revestimientos. Se ha observado incluso que un compuesto o una composición que contiene al menos un compuesto de este tipo que actúa como un agente de reticulación y que está destinado a la reticulación a corto plazo a alta temperatura puede ser eficaz para la reticulación de las composiciones de la presente solicitud a una temperatura, por ejemplo de hasta 200 °C o por ejemplo por debajo de 170 °C y opcionalmente incluso por debajo de 110 °C o incluso por debajo de 90 °C. Se puede preferir usar una temperatura baja para la reticulación si hay un bajo grado de reticulación suficiente y usar una temperatura media para la reticulación si hay un alto grado de reticulación deseado.

El contenido de agua en la composición acuosa se puede variar en amplios intervalos, variando preferentemente en el intervalo de 400 a 950 g/l, más preferido en el intervalo de 450 a 930 g/l, mucho más preferido en el intervalo de 500 a 910 g/l, lo más preferido en el intervalo de 550 a 900 g/l, especialmente en el intervalo de 600 a 850 g/l, especialmente de aproximadamente 550 g/l, de aproximadamente 600 g/l, de aproximadamente 650 g/l, más preferido en el intervalo de 550 a 900 g/l, de aproximadamente 700 g/l, de aproximadamente 750 g/l, de aproximadamente 800 g/l, de aproximadamente 850 g/l o de aproximadamente 900 g/l, o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos. Preferiblemente, el agua añadida se añade preferiblemente como agua desionizada o como agua del grifo si es de baja dureza.

Si la composición acuosa de acuerdo con la invención no tuviera ningún contenido de cromo, esta solución o dispersión normalmente sería estable durante años. Si tales composiciones acuosas tuvieran un contenido significativo de cromo, entonces su estabilidad puede en algunos casos estar influida por una gelificación temprana, especialmente si hay un alto contenido de cromo o una alta relación entre cromo y material polimérico orgánico total. Cuanto más alto sea el contenido total de sólidos, respectivamente el contenido de material o materiales copoliméricos/poliméricos orgánicos, menos estable podría ser una solución o dispersión que contenga un alto contenido de cromo.

En pocos casos, la composición acuosa estará constituida únicamente por los constituyentes A) y C) y opcionalmente de A'), B) o ambas. En muchos casos, la composición acuosa estará constituida únicamente por los constituyentes A), C) y de uno a tres constituyentes diferentes seleccionados de los constituyentes a) a j) y opcionalmente de A'), B) o ambos. En pocos casos, la composición acuosa estará constituida únicamente por los constituyentes A), C) y de cuatro a seis o raramente incluso más componentes diferentes, seleccionados de los constituyentes a) a j) y opcionalmente de A'), B) o ambos.

El peso de revestimiento de los revestimientos generados con una composición acuosa de acuerdo con la invención está generalmente en el intervalo de 0,1 a 20 g/m<sup>2</sup>, frecuentemente en el intervalo de 0,3 a 12 g/m<sup>2</sup> y algunas veces en el intervalo de 0,6 a 5 g/m<sup>2</sup>, especialmente de aproximadamente 0,7 g/m<sup>2</sup>, de aproximadamente 0,8 g/m<sup>2</sup>, de aproximadamente 0,9 g/m<sup>2</sup> de aproximadamente 1 g/m<sup>2</sup>, de aproximadamente 1,1 g/m<sup>2</sup>, de aproximadamente 1,2 g/m<sup>2</sup>, de aproximadamente 1,3 g/m<sup>2</sup>, de aproximadamente 1,4 g/m<sup>2</sup>, de aproximadamente 1,5 g/m<sup>2</sup>, de aproximadamente 1,6 g/m<sup>2</sup>, de aproximadamente 1,7 g/m<sup>2</sup>, de aproximadamente 1,8 g/m<sup>2</sup>, de aproximadamente 1,9 g/m<sup>2</sup>, de aproximadamente 2 g/m<sup>2</sup>, de aproximadamente 2,2 g/m<sup>2</sup>, de aproximadamente 2,5 g/m<sup>2</sup> o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos. Los revestimientos pueden presentar frecuentemente un espesor de revestimiento en el intervalo de 0,2 a 3 µm, especialmente en el intervalo de 0,4 a 2,5 µm.

De acuerdo con el proceso de la invención, se puede añadir adicionalmente a la composición acuosa al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en:

- a) un catalizador o catalizadores ácidos, tales como ácidos fosfóricos o azufrados, como ácido ortofosfórico, como cualquier ácido sulfónico o como ácido paratolueno sulfónico (PTSA), así como sus correspondientes ésteres y ácidos carboxílicos como ácido acético, ácido hidroxiaacético, ácido láctico y ácido cítrico,
- b) agente o agentes de control de la reología como oligómero(s)/polímero(s) orgánicos, sílice, materiales silíceos en lámina como arcilla(s)/bentonita(s) y compuestos de titanio, especialmente como oligómero(s)/polímero(s) de ácido acrílico o oligómero o uretano,
- c) agente o agentes humectantes como silano (s)/silanol(es)/siloxano(s)/polisiloxano(s), oligómero(s)/polímero(s) orgánicos y otro compuesto o compuestos reductores de la tensión superficial,
- d) agente o agentes promotores de la adhesión como silano(s)/silanol (es)/siloxano(s)/polisiloxano(s), ésteres de ácidos que contienen fósforo, así como polímeros orgánicos que tienen un grupo polar reactivo como grupos epoxi,
- e) agente o agentes filmógenos como alcoholes de cadena larga que tienen preferiblemente una longitud de cadena en el intervalo de 4 a 20 átomos de carbono o ftalatos, más preferido glicol(es) de cadena larga como propilenglicol(es), éster de alcohol, éter de glicol, butanodiol o cualquier combinación de éstos, que son al menos parcialmente capaces de hacer la película más flexible, de causar una menor dureza del revestimiento y de mejorar la adhesión, especialmente en las áreas deformadas del revestimiento y el sustrato,
- f) agente o agentes antiespumantes como parafina(s) de cadena corta, alcohol(es), hidrocarburo(s) y silicona(s),

que son casi o totalmente insolubles en agua,

g) absorbedor(es) de UV, fotoestabilizador(es) o ambos,

h) otros agente(s) como fotoiniciadores, como antioxidantes, como colorantes, como pigmentos colorantes, como inhibidores de la corrosión orgánicos o inhibidores de la corrosión inorgánicos o ambos y

- 5 j) disolvente o disolventes orgánicos como alcohol(es) de cadena corta/glicol(es)/éster(es) de glicol como hexanol, éster de dietileno butilo, alcohol isopropílico, butanol, propilenglicol, alcohol de éster, glicoléter, butanodiol y-N metilpirrolidona.

A veces o con frecuencia, el mismo compuesto añadido puede tener las funciones de más de un compuesto mencionado anteriormente.

- 10 El catalizador o catalizadores ácidos del constituyente a) puede ser preferiblemente al menos uno de cada uno de los ácidos que contienen fósforo o azufre como ácido ortofosfórico, como cualquier ácido sulfónico, como ácido paratolueno sulfónico (PTSA), así como sus correspondientes ésteres, cualesquiera ácidos carboxílicos como ácido acético, ácido hidroxiaacético, ácido láctico y ácido cítrico o cualquier combinación de los mismos. El contenido de catalizador o catalizadores ácidos en la composición acuosa puede ser cero o se puede variar preferiblemente en el  
15 intervalo de 0,01 a 10 g/l calculado como los compuestos activos, más preferido en el intervalo de 0,03 a 6 g/l, mucho más preferido en el intervalo de 0,05 a 3 g/l, lo más preferido en el intervalo de 0,08 a 0,5 g/l, especialmente de aproximadamente 0,1 g/l, de aproximadamente 0,15 g/l, de aproximadamente 0,2 g/l, de aproximadamente 0,25 g/l, de aproximadamente 0,3 g/l, de aproximadamente 0,35 g/l, de aproximadamente 0,4 g/l o de aproximadamente 0,45 g/l o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos.

- 20 Si no se añade catalizador ácido, frecuentemente habrá propiedades de rendimiento limitadas tales como resistencia química y resistencia a la corrosión del revestimiento. Si hay una adición demasiado alta del catalizador ácido, entonces la estabilidad de la composición acuosa puede estar afectada, por ejemplo por gelificación y el revestimiento podría volverse sensible al agua.

- 25 Hay que tener en cuenta que en varios casos incluso una pequeña cantidad de cualquier tensioactivo(s) puede afectar a la estabilidad de la composición acuosa así como a las propiedades de revestimiento de los revestimientos generados a partir de ella como la resistencia a la corrosión. Por lo tanto, se prefiere evitar toda o cualquier cantidad eficaz de tensioactivos.

- 30 El agente o los agentes controladores de la reología del constituyente b) pueden ser preferiblemente oligómero(s)/polímero(s) orgánicos, sílice, materiales síliceos laminares como arcilla(s)/bentonita(s), compuesto(s) de titanio o cualquier combinación de éstos, especialmente oligómero(s)/polímero(s) de ácido acrílico o uretano. Más preferido, el agente o agentes de control de la reología añadido es un polímero acrílico, una nanopartícula de bentonita o sílice o cualquier combinación de éstas. Los agentes de control de la reología pueden añadirse preferiblemente para aumentar el peso del revestimiento si es necesario. El contenido del agente o agentes de control de la reología en la composición acuosa puede ser cero o puede variar preferiblemente en el intervalo de  
35 0,01 a 10 g/l calculado como los compuestos activos, más preferido en el intervalo de 0,03 a 8 g/l, mucho más preferido en el intervalo de 0,05 a 5 g/l, lo más preferido en el intervalo de 0,08 a 2 g/l, especialmente de aproximadamente 0,1 g/l, de aproximadamente 0,2 g/l, de aproximadamente 0,3 g/l, de aproximadamente 0,4 g/l, de aproximadamente 0,5 g/l, de aproximadamente 0,6 g/l, de aproximadamente 0,7 g/l, de aproximadamente 0,8 g/l, de aproximadamente 0,9 g/l, de aproximadamente 1,0 g/l, de aproximadamente 1,1 g/l, de aproximadamente 1,2 g/l, de  
40 aproximadamente 1,3 g/l, de aproximadamente 1,4 g/l, de aproximadamente 1,5 g/l, de aproximadamente 1,6 g/l, de aproximadamente 1,7 g/l, de aproximadamente 1,8 g/g/l o de aproximadamente 1,9 g/l o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos.

- 45 Si no se añade ningún agente de control de la reología, puede producirse problemas para conseguir el peso de revestimiento deseado. Si la adición del agente o agentes de control de la reología es demasiado elevada, entonces la viscosidad de la composición acuosa puede ser demasiado alta y conducir a una aplicación inadecuada y fallos en el revestimiento.

- 50 Se puede añadir agente o agentes humectantes del constituyente c) como silano(s)/silanol(es)/siloxano(s)/polisiloxano(s), oligómero(s)/polímero(s) orgánicos, alcohol(es)/glicol(es), otro compuesto o compuestos reductores de la tensión superficial o cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, el agente o agentes humectantes añadidos puede ser al menos un compuesto a base de polisiloxanos, acrílicos, compuestos de cadena larga como glicoles, poliglicoles, ácido succínico, ácido sulfosuccínico o cualquier combinación de los mismos. El contenido de agente o agentes humectantes en la composición acuosa puede ser cero o se puede variar preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 10 g/l calculado como los compuestos activos, más preferido en el intervalo de 0,03 a 8 g/l, mucho más preferido en el intervalo de  
55 0,06 a 5 g/l, lo más preferido en el intervalo de 0,1 a 2 g/l, especialmente de aproximadamente 0,3 g/l, de aproximadamente 0,5 g/l, de aproximadamente 0,8 g/l, aproximadamente 1,1 g/l o de aproximadamente 1,5 g/l o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos. Los agentes humectantes pueden añadirse preferiblemente a la composición acuosa si hay una superficie metálica usada que es difícil de humedecer, por ejemplo si es muy suave.

Si no se añade agente humectante, entonces la calidad de la película puede verse afectada por huecos, estriaciones y mojado parcial de la superficie metálica. Si hay una adición demasiado grande del agente o agentes humectantes, entonces el revestimiento puede ser demasiado sensible al agua.

El o los agentes promotores de la adhesión del constituyente d) pueden ser preferiblemente silano(s)/silanol(es)/siloxano(s), polisiloxano(s), ésteres de ácidos que contienen fósforo y polímeros orgánicos que tienen un grupo polar reactivo como grupos epoxi o cualquier combinación de estos. Preferiblemente, el agente o agentes promotores de la adhesión añadidos son alcohol isopropílico, propilenglicol, ftalato de butilbenceno o cualquier combinación de éstos. Preferiblemente, el al menos un agente promotor de la adhesión añadido es al menos un compuesto seleccionado del grupo de silanos/siloxanos/polisiloxanos o cualquier compuesto derivado de este o cualquier combinación de estos. El contenido del agente o agentes promotores de la adhesión en la composición acuosa puede ser cero o se puede variar preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 10 g/l calculado como los compuestos activos, más preferido en el intervalo de 0,03 a 8 g/l, mucho más preferido en el intervalo de 0,05 a 5 g/l, lo más preferido en el intervalo de 0,08 a 2 g/l, especialmente de aproximadamente 0,1 g/l, de aproximadamente 0,2 g/l, de aproximadamente 0,3 g/l, de aproximadamente 0,4 g/l, de aproximadamente 0,5 g/l, de aproximadamente 0,6 g/l, de aproximadamente 0,7 g/l, de aproximadamente 0,8 g/l, de aproximadamente 0,9 g/l, de aproximadamente 1,0 g/l, de aproximadamente 1,1 g/l, de aproximadamente 1,2 g/l, de aproximadamente 1,3 g/l, de aproximadamente 1,4 g/l, de aproximadamente 1,5 g/l, de aproximadamente 1,6 g/l, de aproximadamente 1,7 g/l, de aproximadamente 1,8 g/l o de aproximadamente 1,9 g/l o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos.

El agente o agentes promotores de la adhesión d) puede ser necesario si hay un cierto contenido de al menos otro polímero/copolímero orgánico que participa en el resto del material polimérico orgánico total como constituyente A'), sus correspondientes oligómeros/cooligómeros/ monómeros/comonómeros o cualquier combinación de los mismos. Se pueden añadir adicionalmente agentes promotores de la adhesión para corregir las propiedades de adhesión si hubiera una capa adicional aplicada al revestimiento orgánico de acuerdo con la invención que pueda causar problemas de adhesión. Si no se añade agente promotor de la adhesión, puede producirse una pérdida de adhesión del revestimiento orgánico a la superficie metálica o la adhesión a la capa de pintura siguiente. Si hay una adición demasiado grande del agente o agentes promotores de la adhesión, entonces esto puede afectar a la integridad de la película.

El agente o agentes filmógenos del constituyente e) pueden ser preferiblemente al menos un alcohol de cadena larga como glicoles de cadena larga así como ftalatos preferiblemente como propilenglicoles, ésteres de alcoholes, éteres de glicol, propilenglicoles, éteres de glicol, butanodiol, alcohol isopropílico, ftalato de dibutilo, ftalato de butilbenceno o cualquier combinación de éstos. Se pueden añadir preferiblemente para hacer el revestimiento más flexible, para provocar una menor dureza del revestimiento y para mejorar su adhesión, especialmente en las áreas deformadas del revestimiento y el sustrato. Los alcoholes de cadena larga, especialmente los que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, se pueden seleccionar del grupo que consiste en butanodiol, butilglicoles, butildiglicoles, etilenglicol éteres como etilenglicol monobutiléter, etilenglicol monoetiléter, etilenglicol monometiléter, etilenglicol propiléter, etilenglicol hexiléter, dietilenglicol metiléter, dietilenglicol glicoletiléter, dietilenglicol butiléter, dietilenglicol hexiléter o polipropilenglicol éteres como propilenglicol monometiléter, dipropilenglicol monometiléter, tripropilenglicol monometiléter, propilenglicol monobutiléter, dipropilenglicol monobutiléter, tripropilenglicol monobutiléter, propilenglicol monopropiléter, dipropilenglicol monopropiléter, tripropilenglicol monopropiléter, propilenglicol feniléter, trimetilpentandioldisobutirato, politetrahidrofuranos, poliéterpolioles y poliésterpolioles. A veces se puede necesitar un agente o agentes filmógenos e) si existe un cierto contenido de al menos otro polímero/copolímero/copolímero de bloques orgánico filmógeno A') o sus correspondientes oligómeros/cooligómeros/monómeros /comonómeros como cualquier acrílico o epoxi o uretano que contiene una resina que no es ionomérica, participando en el resto del material polimérico orgánico total al 100 % en peso. Se pueden usar preferiblemente agentes filmógenos, cuando se añade un material polimérico orgánico adicional. Pueden funcionar como un codisolvente. El contenido de agente o agentes filmógenos en la composición acuosa puede ser cero o se puede variar preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 50 g/l calculado como los compuestos activos, más preferido en el intervalo de 0,1 a 30 g/l, mucho más preferido en el intervalo de 0,3 a 10 g/l, lo más preferido en el intervalo de 0,5 a 3 g/l, especialmente de aproximadamente 0,6 g/l, de aproximadamente 0,7 g/l, de aproximadamente 0,8 g/l, de aproximadamente 0,9 g/l, de aproximadamente 1,0 g/l, de aproximadamente 1,1 g/l, de aproximadamente 1,2 g/l, de aproximadamente 1,3 g/l, de aproximadamente 1,4 g/l, de aproximadamente 1,5 g/l, de aproximadamente 1,6 g/l, de aproximadamente 1,7 g/l, de aproximadamente 1,8 g/l, de aproximadamente 1,9 g/l, de aproximadamente 2,0 g/l, de aproximadamente 2,1 g/l, de aproximadamente 2,2 g/l, de aproximadamente 2,3 g/l, de aproximadamente 2,4 g/l, de aproximadamente 2,5 g/l, de aproximadamente 2,6 g/l, de aproximadamente 2,7 g/l, de aproximadamente 2,8 g/l o de aproximadamente 2,9 g/l, o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos.

El o los agentes antiespumantes del constituyente f) pueden ser preferiblemente parafina(s) de cadena corta, alcohol(es) hidrocarburo(s) y silicona(s) o cualquier combinación de los mismos que sean todos insolubles en agua. Preferiblemente, el agente antiespumante añadido es un hidrocarburo alifático, hidrocarburo alifático modificado con sílice, alcoholes de alto peso molecular o cualquier combinación de éstos. El contenido de otro agente o agentes antiespumantes en la composición acuosa puede ser cero o puede variarse preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 10 g/l calculado como los compuestos activos, más preferentemente en el intervalo de 0,03 a 8 g/l, mucho más

preferido en el intervalo de 0,05 a 5 g/l, lo más preferido en el intervalo de 0,08 a 2 g/l, especialmente de aproximadamente 0,1 g/l, de aproximadamente 0,2 g/l, de aproximadamente 0,3, de aproximadamente 0,4 g/l, de aproximadamente 0,5 g/l, de aproximadamente 0,6 g/l, de aproximadamente 0,7 g/l, de aproximadamente 0,8 g/l, de aproximadamente 0,9 g/l, de aproximadamente 1,0 g/l, de aproximadamente 1,1 g/l, de aproximadamente 1,2 g/l, de aproximadamente 1,3 g/l, de aproximadamente 1,4 g/l, de aproximadamente 1,5 g/l, de aproximadamente 1,6 g/l, de aproximadamente 1,7 g/l, de aproximadamente 1,8 g/l o de aproximadamente 1,9 g/l o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos.

Si no se añade agente antiespumante f), entonces la espuma generada puede ser un factor de alteración o se puede reducir la posibilidad de formar un revestimiento homogéneo y flexible que demuestre integridad y se reduce la falta de huecos o pueden ocurrir ambas cosas; puede haber incluso un revestimiento fácilmente fracturado. Si hay una adición demasiado grande del agente o agentes antiespumantes, entonces esto puede causar huecos en el revestimiento.

Puede añadirse al menos un agente adicional del constituyente g) que puede ser preferiblemente al menos un absorbente UV, al menos un fotoestabilizador o cualquier otro tipo de al menos un agente de reticulación o cualquier combinación de estos, no impidiendo que se pueda añadir cualquier otro agente que tenga una función aún no mencionada adicionalmente en una cantidad de hasta 0,5 g/l cada uno. El contenido de absorbedor(es) UV o de fotoestabilizador(es) o de ambos en la composición acuosa puede ser cero o puede variarse preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 10 g/l calculado como los compuestos activos, más preferido en el intervalo de 0,03 a 6 g/l, mucho más preferida en el intervalo de 0,05 a 4 g/l, lo más preferido en el intervalo de 0,08 a 2,0 g/l, especialmente de aproximadamente 0,1 g/l, de aproximadamente 0,2 g/l, de aproximadamente 0,3 g/l, de aproximadamente 0,4 g/l, de aproximadamente 0,5 g/l, de aproximadamente 0,6 g/l, de aproximadamente 0,7 g/l, de aproximadamente 0,8 g/l, de aproximadamente 0,9 g/l, de aproximadamente 1,0 g/l, de aproximadamente 1,1 g/l, de aproximadamente 1,2 g/l, de aproximadamente 1,3 g/l, de aproximadamente 1,4 g/l, de aproximadamente 1,5 g/l, de aproximadamente 1,6 g/l, de aproximadamente 1,7 g/l, de aproximadamente 1,8 g/l o de aproximadamente 1,9 g/l o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos. Tales agentes pueden ayudar a proteger el revestimiento orgánico para que no se vea afectado por la luz rica en energía y para mantener los colores y la claridad del revestimiento.

Se pueden añadir al menos un agente adicional del constituyente h) como al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en fotoiniciadores, antioxidantes, colorantes, pigmentos colorantes, como inhibidores de la corrosión orgánicos o inhibidores de la corrosión inorgánicos o ambos y opcionalmente como otros tipos de agente o agentes de reticulación que los agentes de reticulación inhibidores de la corrosión (C). Un antioxidante puede ayudar a evitar la coloración temprana, por ejemplo en colores amarillos y la destrucción temprana de un revestimiento si un revestimiento se debe calentar hasta una temperatura más alta, por ejemplo durante aproximadamente una hora a una temperatura en el intervalo de 120 a 200 °C. Los colorantes o pigmentos o ambos ayudarán a hacer el revestimiento más visible o incluso coloreado. Los pigmentos son preferiblemente muy finos, más preferido con un diámetro medio de partícula de menos de 1 µm.

El contenido de fotoiniciadores, antioxidantes, otros tipos de agentes de reticulación o cualquier combinación de los mismos h) en la composición acuosa puede ser cero o se puede variar preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 50 g/l calculado como los compuestos activos, más preferido en el intervalo de 0,03 a 40 g/l, mucho más preferido en el intervalo de 0,05 a 30 g/l, lo más preferido en el intervalo de 0,08 a 20 g/l, especialmente de aproximadamente 0,1 g/l, de aproximadamente 0,2 g/l, de aproximadamente 0,3 g/l, de aproximadamente 0,4 g/l, de aproximadamente 0,5 g/l, de aproximadamente 0,6 g/l, de aproximadamente 0,7 g/l, de aproximadamente 0,8 g/l, de aproximadamente 0,9 g/l, de aproximadamente 1,0 g/l, de aproximadamente 1,1 g/l, de aproximadamente 1,2 g/l, de aproximadamente 1,3 g/l, de aproximadamente 1,4 g/l, de aproximadamente 1,5 g/l, de aproximadamente 1,6 g/l, de aproximadamente 1,7 g/l, de aproximadamente 1,8 g/l o de aproximadamente 1,9 g/l o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos. Generalmente, si hay un contenido de un agente de reticulación a alta temperatura, entonces su contenido es generalmente muy alto. Tales agentes pueden ayudar a reticular el material o los materiales copoliméricos/poliméricos orgánicos A) o A') o ambos químicamente o físicamente o ambos.

El contenido de todos los constituyentes a) a h) excepto el contenido de los agentes de reticulación a alta temperatura presentes en total en la composición acuosa se puede variar en amplios intervalos. Si este contenido no es cero, se varía preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 80 g/l, más preferido en el intervalo de 0,05 a 60 g/l, mucho más preferido en el intervalo de 0,1 a 40 g/l, lo más preferido en el intervalo de 0,5 a 30 g/l, especialmente en el intervalo de 0,8 a 22 g/l o en el intervalo de 1 a 14 g/l, especialmente de aproximadamente 1 g/l, de aproximadamente 2 g/l, de aproximadamente 3 g/l, de aproximadamente 4 g/l, de aproximadamente 5 g/l, de aproximadamente 6 g/l, de aproximadamente 7 g/l, de aproximadamente 8 g/l, de aproximadamente 9 g/l, de aproximadamente 10 g/l, de aproximadamente 11 g/l, de aproximadamente 12 g/l, de aproximadamente 13 g/l, de aproximadamente 14 g/l, de aproximadamente 15 g/l, de aproximadamente 16 g/l, de aproximadamente 17 g/l, de aproximadamente 18 g/l, de aproximadamente 19 g/l, de aproximadamente 20 g/l, de aproximadamente 21 g/l o de aproximadamente 22 g/l, o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos.

5 El o los disolventes orgánicos del constituyente j) pueden ser preferiblemente alcohol(es) de cadena corta/glicol(es)/ésteres de glicol tales como hexanol, propilenglicol, alcohol de éster, éter de glicol, éster de dietileno-butilo, etanol, butanol, isobutanol, butanol secundario, propanol, isopropanol, butanodiol, N-metilpirrolidona o cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, solo se añade un disolvente orgánico si es necesario para al menos otro constituyente presente en la composición acuosa o añadido a cualquier materia prima. El contenido de disolvente o disolventes orgánicos en la composición acuosa puede ser cero o se puede variar preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 250 g/l calculado como el compuesto, más preferido en el intervalo de 0,5 a 200 g/l, mucho más preferido en el intervalo de 2 a 150 g/l, lo más preferido en el intervalo de 10 a 100 g/l, especialmente de aproximadamente 25 g/l, de aproximadamente 40 g/l, de aproximadamente 55 g/l, de aproximadamente 70 g/l o de aproximadamente 85 g/l o en cualquier intervalo entre cualquiera de estos datos. Más preferido, el o los disolventes orgánicos añadidos pueden ser etanol, butanol, isobutanol, butanol secundario, propanol, isopropanol o cualquier combinación de estos.

15 De acuerdo con el proceso de la invención, el revestimiento se puede secar a cualquier temperatura, pero se puede secar preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 1 a 98 °C o hasta 120 °C o hasta 160 °C o incluso hasta 200 °C, más preferido en el intervalo de 5 a 80 °C, incluso más preferido en el intervalo de 8 a 65 °C, lo más preferido en el intervalo de 10 a 50 °C, especialmente en el intervalo de 12 a 35 °C o en el intervalo de 14 a 30 °C o en el intervalo de 15 a 28 °C, incluso a aproximadamente la temperatura ambiente. En algunos casos, es suficiente dejar que la película húmeda de la composición acuosa se seque a aproximadamente la temperatura ambiente o a una temperatura de aproximadamente 30 °C. Muchas composiciones de acuerdo con la invención no requieren ningún calentamiento para reticular los constituyentes del revestimiento generado. En algunos casos, puede haber un calentamiento en el intervalo de hasta 80 °C o hasta 120 °C o hasta 170 °C, a veces para mejorar la reticulación del material o materiales copoliméricos/poliméricos orgánicos. Sin embargo, si hubiera un calentamiento a temperaturas más altas que 80 °C, esto no es necesario, pero normalmente no afectará a las propiedades del revestimiento, e incluso en ocasiones las mejorará. En lugar de solo un secado puede haber un secado, incluso tal vez a una temperatura más baja, y luego un proceso de calentamiento o cualquier proceso similar, por lo que el al menos un calentamiento se puede usar preferiblemente para el contenido del otro material polimérico orgánico A') presente en la composición y que puede necesitar una temperatura elevada como para la reticulación química. Puede haber incluso un calentamiento más alto para cualquier otro propósito.

30 El revestimiento se puede aplicar sobre al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en bobina(s) (= tira(s)), hoja(s), pieza(s) de trabajo, parte(s) conformada(s), parte(s) unida(s), parte(s), alambre(s). El componente metálico puede ser de al menos un material metálico, especialmente de acero, acero laminado en frío (CRS), acero electrogalvanizado (EG), acero galvanizado por inmersión en caliente (HDG), Galvalume®, Galfan®, aluminio, aleación de aluminio, aleación que contiene aluminio, aleación de magnesio, titanio, aleación de titanio, zinc, aleación de cinc, aleación que contiene zinc o cualquier combinación de los mismos.

35 El revestimiento se puede aplicar por cualquier método de aplicación conocido, especialmente por inmersión, baño de inmersión, pulverización, revestimiento en barra, revestimiento en bobina, rasqueta o por cualquier combinación de los mismos. La composición de revestimiento se puede enjuagar después o solo secarse sin ningún aclarado. La composición de acuerdo con la presente invención es especialmente adecuada para el revestimiento de bobina(s) metálica(s) que pueden opcionalmente ser posteriormente cortadas o perforadas y a continuación conformadas.

40 De acuerdo con el proceso de la invención, el revestimiento generado con la composición acuosa sobre el componente metálico se recubre después con al menos una capa de una imprimación, una pintura en polvo, una capa base, una capa transparente, un adhesivo o cualquier combinación de estos, donde estos revestimientos pueden realizarse antes o después de cualquier operación de conformado.

45 De acuerdo con el proceso de la invención, el revestimiento generado con la composición acuosa puede tener en algunas realizaciones la función de un imprimador de pretratamiento, esto significa que no hay capa de pretratamiento que proporcione resistencia a la corrosión y adhesión a la pintura bajo el revestimiento orgánico generado con la composición acuosa de acuerdo con la invención. Esto es posible, ya que en muchos casos no se necesita ninguna capa de pretratamiento clásica como una capa de fosfato de zinc, una capa de fosfato de metal alcalino o una capa de cromato. A continuación, se guardan al menos una etapa del proceso y al menos un revestimiento.

55 De acuerdo con el proceso de la invención, se puede aplicar preferiblemente un revestimiento de cualquier composición que contenga al menos un agente formador como cualquier aceite o cera o ambos en el revestimiento preparado con la composición acuosa de acuerdo con la invención, por lo que dicho componente metálico revestido puede utilizarse para una operación de conformado inferior, medio o pesado por al menos una operación de conformado como extrusión en frío, forja en frío, conformado en frío, embutición, estirado, conformado en caliente, hidroconformado, estricción, perforación, conformado con rodillo, estampación con rodillo, planchado de pared, trefilado o cualquier combinación de las mismas

5 De acuerdo con el proceso de la invención, el revestimiento generado con la composición acuosa puede unirse preferiblemente con ayuda de al menos un adhesivo con cualquier papel, cualquier lámina, cualquier hoja o cualquier otra parte. Preferiblemente, se puede usar como adhesivo una espuma de poliuretano o una pasta, una tinta, una solución o una dispersión de un adhesivo de silicona, un adhesivo de almidón, un adhesivo acrílico, un adhesivo epoxi, un adhesivo polisulfuro o un adhesivo de poliuretano como adhesivo o cualquier combinación de estos.

10 Las composiciones acuosas de acuerdo con la invención se pueden usar para recubrir componentes metálicos como bobinas, hojas, placas, láminas, láminas de metal laminadas de plástico, otros componentes laminados, partes de cualquier forma, alambres o cualquier combinación de éstos para generar revestimientos orgánicos con una alta flexibilidad y alta resistencia a la corrosión. Tales composiciones se pueden usar para la producción, por ejemplo de hierro corrugado, canalones, perfiles, tuberías, estampados automotrices, carcasas, equipos electrónicos o barandillas. Estos componentes pueden utilizarse tanto para uso arquitectónico interior como exterior, industria aeroespacial, industria automovilística, aparatos, industria de electrodomésticos, construcción, techado, enlucido, transporte, ventilación, cilindros, elementos de sujeción, ejes, contenedores o tanques.

15 Era asombroso que los revestimientos orgánicos muy finos que tienen frecuentemente un espesor de revestimiento en el intervalo de 0,2 a 3  $\mu\text{m}$  o incluso en el intervalo de 0,5 a 2,5  $\mu\text{m}$  mostrasen unos resultados tan excelentes de protección contra la corrosión así como una excelente resistencia al desgaste aunque el coeficiente de fricción está en el intervalo de aproximadamente 0,2, lo que está bien adaptado a usos industriales.

20 Era asombroso además que tales revestimientos orgánicos fueran de una conformabilidad excelente incluso sin usar ceras y sin usar aceites como constituyentes en la composición acuosa usada para el revestimiento o como una capa adicional sobre el revestimiento.

Además, se consiguió reducir significativamente los costes de las materias primas, así como los costes del proceso, reduciendo el calor y la temperatura para el secado o en algunos casos incluso evitando cualquier calentamiento para el secado o cualquier otro calentamiento o ambos.

25 El método de producción de componentes metálicos revestidos con una composición acuosa de acuerdo con la invención es significativamente más fácil que con las composiciones acuosas del estado de la técnica para revestimientos de uso similar. Los componentes metálicos revestidos con una composición acuosa de acuerdo con la invención permiten una operación de conformado optimizada sin un aumento de fuerzas, del coeficiente de fricción y del desgaste.

30 Se logró evitar o reducir el contenido de compuestos que contenían cromo en un grado significativo sin perder las excelentes propiedades de los revestimientos de acuerdo con la invención.

35 Es la primera vez según el conocimiento de los inventores que se describe una composición orgánica de este tipo para utilizar en revestimientos orgánicos muy finos que tienen un espesor de revestimiento inferior a 3 o inferior a 2,5  $\mu\text{m}$  que está en algunas realizaciones libres o casi libre de cualquier compuesto de cromo o incluso que contienen hasta 10 g/l de compuestos que contienen cromo calculado como  $\text{CrO}_3$  y que se pueden ser reticular o formar películas homogéneas a temperaturas inferiores a 50 °C

### Ejemplos y ejemplos de comparación

40 Los ejemplos y ejemplos de comparación descritos a continuación están destinados a aclarar el objeto de la invención con más detalle. Las concentraciones y composiciones especificadas se refieren a la composición acuosa utilizada en el baño o al baño o ambos y no deben ser idénticas a las soluciones/dispersiones iniciales de concentraciones más concentradas o con las soluciones/dispersiones de reabastecimiento para reponer el consumo de componentes químicos en el baño. La adición de varios constituyentes estaba en tal constitución que algunas de las materias primas añadidas mostraban un cierto contenido de agua o disolvente orgánico o ambos que se tuvieron que recalcular.

45 Los paneles de acero comercializados de acero laminado en frío (CRS), de acero galvanizado en caliente (HDG) y de Galvalume® (55 % AlZn) se usaron para los siguientes experimentos y ensayos.

50 En primer lugar, los paneles CRS se desengrasan con un limpiador alcalino. A continuación, se trataron todos los tipos de paneles de acero como se ha mencionado anteriormente con la composición acuosa de acuerdo con la invención, como se muestra en la tabla 2. En este tratamiento, se aplicó una cantidad definida de la composición acuosa (solución/dispersión de baño) de tal manera que con la ayuda de un recubridor de rodillo se obtuvo un espesor de película húmeda de aproximadamente 4  $\text{mg}/\text{m}^2$ . La composición acuosa se aplicó a una temperatura de aproximadamente 20 °C con una velocidad de aproximadamente 20 m/min. Posteriormente, la película húmeda se secó a una temperatura de aproximadamente 65,5 °C PMT (temperatura máxima del metal) que necesita

## ES 2 643 314 T3

aproximadamente 140 °C de un horno de convección de laboratorio durante 25 segundos de tiempo en el horno. Las películas secas (los revestimientos) mostraron un peso de revestimiento de aproximadamente 8 a 12 mg/m<sup>2</sup>.

Tabla 1: Composición y propiedades de las diferentes materias primas utilizadas: EAA = etileno-ácido acrílico, C = agente inhibidor de la corrosión a baja o media temperatura

Cantidad en g/l	Composición y datos aproximados de propiedades:
EMAA1	dispersión a base de copolímero de etileno-ácido metacrílico
EAA1	dispersión a base de copolímero de etileno-ácido acrílico, punto de fusión 75 °C, índice de fusión 1300, peso molecular 6000, T <sub>g</sub> aproximadamente - 8 °C
EAA2	dispersión a base de copolímero de etileno-ácido acrílico, punto de fusión 77 °C, índice de fusión 300, peso molecular 8000, T <sub>g</sub> aproximadamente - 8 °C
PUAR	dispersión a base de copolímero de poliuretano-ácido acrílico
AR1	resina acrílica con T <sub>g</sub> de 16 °C y un índice de acidez de aproximadamente 30
AR2	resina acrílica con T <sub>g</sub> de 35 °C y un índice de acidez de aproximadamente 30
Agente Neutralizante <sup>1</sup>	NH <sub>4</sub> OH
Agente neutralizante <sup>2</sup>	alcanolamina
C1	dicromato de amonio
C2	carbonato de amonio y circonio
C3	nanopartículas de TiO <sub>2</sub>
C4	K <sub>2</sub> CrO <sub>3</sub>
Add1	cera de polietileno oxidado
Add2	nanopartículas de SiO <sub>2</sub>
Agua DI	agua desionizada
Catalizador	PTSA
Agente humectante	polisiloxano
Agente promotor de la adhesión	epoxisilano
Antiespumante	hidrocarburo alifático
Absorbedor UV	benzotriazol
Fotoestabilizador	amina impedida

Tabla 2: Composición de los líquidos del baño de los ejemplos de la invención B de los ejemplos de comparación VB: EAA = etileno-ácido acrílico, C = agente inhibidor de la corrosión a baja o media temperatura, datos de concentración en g por litro

Ejemplo / Ej. comp.	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14
Cantidad en g/l:														
EMAA1	240,0	100,0												
EAA1		130,0	230,0	240,0	120,0									
EAA2					120,0	192,0	200,0	200,0	240,0	240,0	192,0	230,0	242,0	240,0
AR1							40,0							
AR2								40,0						
Agente neutralizante 1	24,0	24,0	24,0	24,0	24,0	30,0	20,0	20,0		24,0	19,0	23,0	24,0	30,0
Agente neutralizante 2									24,0					
C1	10,0	20,0	20,0	10,0	10,0	8,0	10,0	10,0	10,0	10,0	8,0		8,0	10,0
C4												20,0		
Catalizador	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Agente humectante	3,0	3,0		3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Antiespumante	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Absorbedor UV	1,0	1,0		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Fotoestabilizador	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Suma sin agua DI	280,1	280,1	276,1	280,1	280,1	236,1	276,1	276,1	280,1	280,1	225,1	279,1	280,1	286,1
Agua DI	719,9	719,9	723,9	719,9	719,9	763,9	723,9	723,9	719,9	719,9	774,9	720,9	719,9	713,9
Contenido de sólidos g/l	250	250	250	250	250	200	250	250	250	250	200	250	250	250
Contenido de sólidos % en peso	25	25	25	25	25	20	25	25	25	25	20	25	25	25

(continuación)

Ejemplo / Ej. comp.	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14
Estabilidad durante el almacenamiento (efecto gel)	VG	VG	VG	VG	VG	G	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	Gel
Composición estable	Y	Y	Y	Y	Y	HV	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	N
Valor del pH	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	9,5	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	9,5
Temperatura de secado p.m.t. °C	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	-
Peso del revestimiento de película seca, g/m <sup>2</sup>	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,0	1,2	1,2	1,2	1,2	1,0	1,2	1,2	-
Aspecto visual	Br	Br	BR	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	-
Resistencia a la corrosión sin pintura adicional:														
ASTM B117 niebla salina 240 h, % corr.	2	0	0	2	5	5	0	0	5	0	5	0	2	-
ASTM B117 niebla salina 480 h, % corr.	5	0	0	5	5	10	2	2	10	2	20	5	5	-
Prueba de la pila húmeda, % corrosión frontal	OK	OK	OK	OK	OK	10	OK	OK	10	OK	15	OK	OK	-
Exposición al aire libre después de 1 año	NDC	NDC	LDC	NDC	NDC	NDC	NDC	NDC	NDC	NDC	NDC	NDC	NDC	-
Prueba de pasador sobre disco:														
Coefficiente de fricción	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-
Revoluciones hasta obtener fricción 0,4	>150	>150	>150	>150	>150	50	120	120	>150	>150	50	>150	>150	-
Resistencia a la corrosión y adhesión de la pintura con pintura en polvo a base de poliéster:														
ASTM B117 niebla salina 480 h línea de fuga, mm	4	4	4	5	5	7	3	4	5	4	10	4	4	-
Adhesión antes de la prueba de humedad, grado	GT1	GT1	GT1	GT1	GT1	GT1	GT1	GT1	GT1	GT1	GT1	GT1	GT1	-
Adhesión después de la prueba de humedad durante 480 h, grado	GT1	GT1	GT1	GT1	GT1	GT3	GT1	GT1	GT1	GT1	GT3	GT1	GT1	-

(continuación)

Ejemplo / Ej. comp.	E15	E16	E17	E18	E19	E20	E21	E22	E23	CE1	CE2	CE3	CE4
EAA2	235,0	288,4	210,0	240,0	238,0	235,0	170,0	250,0	235,0			70,0	
PUAR										110,0			80,0
AR1										116,0	80,0	98,0	88,0
AR2							40,0				88,0		
Agente neutralizante 1	23,0	28,0	21,0	25,0	25,0	25,0	17,0	25,0	30,0	3,0	3,0	6,0	3,0
C1	15,0	11,6		10,0	10,0	15,0		15,0		10,0			
C2			40,0				40,0		15,0		20,0	20,0	20,0
C3					2,0								
Aditivo 1										14,0	14,0	14,0	14,0
Aditivo 2											48,0	48,0	48,0
Catalizador	0,1	0,1		0,1	0,1	0,1		0,1					
Agente humectante	3,0	3,0											
Antiespumante	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	3,0			
Absorbedor UV	1,0	1,0	2,0			2,0	2,0	2,0					
Fotostabilizador	1,0	1,0											
Suma sin agua DI	279,1	334,1	274,0	276,1	276,1	278,1	270,0	293,1	281,0	256,0	253,0	256,0	253,0
Agua DI	720,9	665,9	726,0	723,9	723,9	721,9	730,0	706,9	719,0	744,0	747,0	744,0	747,0
Contenido de sólidos g/l	250	300	250	250	250	250	250	265	250	250	250	250	250
Contenido de sólidos % en peso	25	30	25	25	25	25	25	26,5	25	25	25	25	25
Estabilidad durante el almacenamiento (efecto gel)	VG	G	VG	VG	VG	VG	VG	VG	Gel	VG	VG	VG	VG
Composición estable	Y	HV	Y	Y	Y	Y	Y	Y	N	Y	Y	Y	Y
Valor del pH	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2	9,2	8,2	8,2	8,2	8,2
Temperatura de secado p.m.t. °C	65	65	65	65	65	65	65	65	-	65	65	65	65

(continuación)

Ejemplo / Ej. comp.	E15	E16	E17	E18	E19	E20	E21	E22	E23	CE1	CE2	CE3	CE4
Peso del revestimiento de película seca, g/m <sup>2</sup>	1,2	1,4	1,2,	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3	-	1,2	1,2	1,2	1,2
Aspecto visual	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	Br	-	Br	Br	Br	Br
Resistencia a la corrosión sin pintura adicional:													
ASTM B117 niebla salina 240 h, % corr,	0	0	0	0	0	0	0	0	-	0	0	0	0
ASTM B117 niebla salina 480 h, % corr,	0	0	5	5	5	0	5	5	-	0	0	5	2
Prueba de la pila húmeda, % corrosión frontal	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	-	OK	OK	OK	OK
Exposición al aire libre después de 1 año	NDC	NDC	NDC	LDC	LDC	NDC	NDC	NDC	-	LDC	LDC	LDC	LDC
Prueba de pasador sobre disco:													
Coefficiente de fricción	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	0,17	0,17	0,17	0,17
Revoluciones hasta obtener fricción 0,4	>150	>150	>150	>150	>150	>150	120	>150	-	10	20	100	30
Resistencia a la corrosión y adhesión de la pintura con pintura en polvo a base de poliéster:													
ASTM B117 niebla salina 480 h línea de fuga, mm	3	3	4	4	4	3	4	4	-	3	4	4	4
Adhesión antes de la prueba de humedad, grado	GT1	GT1	GT1	GT1	GT1	GT1	GT1	GT1	-	GT1	GT1	GT1	GT1
Adhesión después de la prueba de humedad 480 h, grado	GT1	GT1	GT1	GT1	GT1	GT1	GT1	GT1	-	GT1	GT1	GT1	GT1

Lista de abreviaturas utilizadas en la tabla 2:  
 Estabilidad de almacenamiento: VG = muy buena, G = buena, Gel = gelificada  
 Estabilidad de la composición: Y = sí, N = no, HV = alta viscosidad (extremo superior)  
 Aspecto visual: Br = brillante, esto significa: no amarillo y bien  
 NDC = sin decoloración, LDC = baja decoloración  
 Pruebas: F = no pasa, P = pasa, Ok = bien,  
 Campos en blanco: Sin paneles, sin resultados.

Solo las composiciones no gelificadas se aplicaron sobre las láminas metálicas usando un recubridor de barras que da como resultado una película seca en el intervalo de aproximadamente 1 a 2 g/m<sup>2</sup> dependiendo de la concentración de la composición acuosa, utilizando principalmente 25 % en peso de contenido de sólidos. Si el contenido del sólido es menor, entonces el espesor de la película seca también es más bajo. Después del secado, los paneles revestidos se inspeccionaron y ensayaron.

A continuación, las operaciones de conformado se llevaron a cabo mediante las pruebas de conformado que se enumeran en la tabla 2: Las características de fricción y desgaste se ensayaron con la prueba de pasador sobre disco. Esta prueba permite comprobar el coeficiente de fricción y su cambio durante el ataque mecánico mediante un número elevado de revoluciones de una bola sobre la hoja revestida necesaria para obtener un coeficiente de fricción de 0,4 con la ayuda de un aparato de pasador sobre disco. La prueba de pasador sobre disco se correlaciona bien con los procesos de formación en la producción que tienen de 5 a 20 pasos de conformados singulares en sucesión. Los resultados de la prueba son excelentes puesto que existe un comportamiento de desgaste y fricción prácticamente constante después del período inicial y que mantiene generalmente el coeficiente de fricción en aproximadamente 0,2. Más de 150 revoluciones caracterizan un revestimiento que es extremadamente estable y proporciona un excelente efecto de conformación. Los revestimientos orgánicos que tienen un contenido de un aditivo de cera, así como solo otros materiales poliméricos orgánicos A') que no son materiales copoliméricos ionoméricos A) muestran un coeficiente de fricción relativamente bajo, pero un desgaste muy alto y una resistencia al desgaste en la prueba de pasador sobre disco muy baja (ejemplos de comparación CE1, CE2 y CE4). El ejemplo de comparación que tiene un contenido del aditivo cera Aditivo 1, una porción de materiales copoliméricos ionoméricos A) así como una porción dominante de otros materiales poliméricos orgánicos A') muestran un desgaste bajo, esto significa una resistencia al desgaste elevada (CE3), pero la resistencia a la corrosión es un poco más baja y los costes de la composición acuosa son bastante altos ya que solo el 42 % de los constituyentes filmógenos son materiales copoliméricos ionoméricos de bajos costes.

Las pruebas siguientes se realizan exactamente como se describe en las normas. Las pruebas de corrosión en las superficies no pintadas posteriormente se realizan midiendo el porcentaje de corrosión frontal. Respecto a la resistencia a la corrosión, existen diferencias significativas en el rendimiento especialmente de la prueba de niebla salina después de 240 horas respectivamente después de 480 horas, medida como % de corrosión frontal. Todas las pruebas de corrosión con revestimientos que tienen un cierto contenido de cromato presentan una excelente resistencia a la corrosión. Los revestimientos exentos de cromato que tienen un contenido de carbonato de zirconio tienen una muy buena resistencia a la corrosión. La razón por la que los revestimientos de bajo contenido de cromato pueden tener un resultado no tan bueno en la prueba de corrosión, es debido, por ejemplo, al contenido de otro agente neutralizante. Se ha observado ahora que los materiales ionoméricos son superiores en resistencia a la corrosión a otros materiales poliméricos orgánicos si hay una cierta temperatura ya que tienen un efecto de liberación de la fusión que cierra de nuevo el revestimiento después de que se ha generado un defecto en el revestimiento. La prueba de pila húmeda se realiza de acuerdo con un patrón interno de Chemetall. En el ensayo de pila húmeda, se apilan diez láminas revestidas en ambos lados sin protección de los bordes de corte de 100 a 100 mm de tamaño después de haber puesto una gota de agua DI de aproximadamente 1 ml en el centro de cada superficie recubierta. Esta pila de hojas revestidas se envuelve totalmente en una lámina de polietileno y se expone durante cuatro semanas en un armario de humedad que funciona a 100 % de humedad a 40 °C.

Las pruebas de adherencia de la pintura en las superficies pintadas posteriormente, la prueba de niebla salina en la prueba con el rayador y la prueba de adhesión antes y después de la prueba de humedad de acuerdo con la norma DIN 50017 KK se realizan después de pintar los paneles revestidos con una pintura en polvo a base de poliéster de aproximadamente 50 µm de espesor de revestimiento que se sinterizó a aproximadamente 218 °C. Si la prueba de la niebla salina con el rayador muestra 3 o 4 y si la prueba de adhesión después de la prueba de humedad muestra GT1, también se cumplen los requisitos de la industria de electrodomésticos. Casi todos los revestimientos muestran una buena adhesión de la pintura.

Además, se observó que la temperatura de formación de película es significativamente más baja que para la mayoría de los otros materiales poliméricos orgánicos y que puede haber un cierto efecto de auto-cicatrización de defectos y que se puede generar una película más densa que con la mayoría de los otros materiales poliméricos orgánicos.

Se ha descubierto además que la adición de un agente absorbedor UV reduce significativamente la coloración de tales revestimientos orgánicos bajo exposición a la luz solar (exposición a largo plazo al aire libre).

Los revestimientos generados de acuerdo con la invención muestran una permeabilidad relativamente baja, son densos, de baja afectividad y de buena homogeneidad. Alcanzan un grado de reticulación relativamente alto, aunque no se usen agentes de reticulación a alta temperatura añadidos en la base, por ejemplo, isocianatos.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico en el que se ponen en contacto las superficies del componente metálico con una composición acuosa que contiene predominantemente material polimérico orgánico, en el cual la composición acuosa contiene al menos un compuesto de cada uno de los siguientes:
- 10 A) material o materiales poliméricos filmógenos orgánicos seleccionados del grupo que consiste en materiales ionoméricos que contienen predominantemente copolímeros de etileno/propileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno/propileno-ácido metacrílico, copolímeros de etileno/propileno-anhídrido maleico o copolímeros de etileno/propileno-anhídrido naftálico o cualquier combinación de éstos, así como sus ésteres, sales y derivados, que en conjunto constituyen al menos 70 % en peso del material polimérico orgánico total y en el que el material polimérico orgánico total tiene un índice de acidez medio en el intervalo de 50 a 300,
- 15 A') opcionalmente al menos otro polímero filmógeno orgánico o su o sus correspondientes monómeros, oligómeros, copolímeros, copolímeros de bloques, sus derivados o cualquier combinación de estos que no pertenezcan a A) y que participen en el resto del material polimérico orgánico total hasta el 100 % en peso,
- B) opcionalmente agente o agentes neutralizantes,
- C) agente o agentes de reticulación y
- D) agua,
- en el que el pH de la composición acuosa al principio del proceso de revestimiento está en el intervalo de 6 a 10,5.
- 20 2. El proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la composición acuosa o el material polimérico ionomérico orgánico o cualquier combinación de los mismos para la composición acuosa se prepara calentando una composición de base polimérica acuosa que contiene al menos uno de los materiales poliméricos orgánicos que tiene un índice de acidez en el intervalo de 50 a 250 y al menos un agente neutralizante a temperaturas en el intervalo de 50 a 150 °C durante un período de tiempo de al menos medio minuto, en el que al menos un material polimérico orgánico se neutraliza, después se enfría, presentando la composición ahora un pH en el intervalo de 6 a 10,5.
- 25 3. El proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un agente neutralizante B) para el material polimérico orgánico se selecciona del grupo que consiste en amoníaco y cualquier otro neutralizante alcalino volátil.
- 30 4. El proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un agente de reticulación C) se selecciona del grupo de agentes de reticulación inhibidores de la corrosión que consiste en compuestos de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, calcio, magnesio, estroncio, bario, itrio, titanio, hafnio, zirconio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, niobio, molibdeno, boro, silicio como un silano/silanol/siloxano/polisiloxano, fósforo y al menos un compuesto que contiene lantánido.
- 35 5. El proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un agente de reticulación inhibidor de la corrosión C) forma un complejo con un grupo químico de un material o materiales poliméricos filmógenos orgánicos y provoca la insolubilidad del material o materiales poliméricos orgánicos después del secado.
- 40 6. El proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un agente de reticulación inhibidor de la corrosión c) contiene partículas, nanopartículas, geles, soles o cualquier combinación de éstos de materiales inorgánicos como óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos insolubles en agua, silicatos o cualquier combinación de los mismos.
7. El proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se bloquea al menos un agente de reticulación C).
- 45 8. El proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que adicionalmente se añade a la composición acuosa al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en:
- 50 a) un catalizador o catalizadores ácidos,
- b) agente o agentes de control de la reología,
- c) agente o agentes humectantes,
- d) agente o agentes promotores de la adhesión,
- e) agente o agentes filmógenos,
- f) agente o agentes antiespumantes,

- g) absorbedor(es) de UV, fotoestabilizador(es) o ambos,
- h) otros agente o agentes como fotoiniciadores, como antioxidantes, como colorantes, como pigmentos colorantes, como inhibidores de la corrosión orgánicos o inhibidores de la corrosión inorgánicos o ambos y
- j) disolvente o disolventes orgánicos.

- 5 9. El proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición acuosa contiene al menos un compuesto de cromo seleccionado del grupo que consiste en cromatos y dicromatos de amonio, litio, sodio y potasio, preferiblemente al menos un compuesto de Cr<sup>3+</sup>.
- 10 10. El proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el revestimiento generado con la composición acuosa tiene la función de un imprimador de pretratamiento.
- 15 11. El proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición acuosa así como la composición de la película en proceso de secado o de la película seca son tales que la reticulación del material polimérico orgánico puede realizarse a una temperatura en el intervalo de 5 a 85 °C o incluso hasta 200 °C.
12. El proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el revestimiento se seca a una temperatura por debajo de 65 °C.
- 20 13. El proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición acuosa contiene al menos otro tipo de agente de reticulación y en el que el revestimiento generado se reticula adicionalmente comenzando a baja o alta temperatura.
14. El proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el revestimiento contiene al menos otro tipo de agente de reticulación y en el que el revestimiento generado se reticula adicionalmente comenzando con un endurecimiento térmico o con otro tipo de calentamiento.
- 25 15. El proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición acuosa contiene al menos un fotoiniciador y monómeros reticulables actínicamente y en el que el revestimiento generado se reticula adicionalmente comenzando por irradiación actínica.
- 30 16. El proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el revestimiento generado con la composición acuosa se recubre posteriormente con al menos una capa de una imprimación, una pintura en polvo, una capa base, una capa transparente un adhesivo o cualquier combinación de estos.
- 35 17. El proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que se aplica adicionalmente un revestimiento a partir de una composición que contiene al menos un agente conformador como cualquier aceite o cera o ambos en el revestimiento preparado con la composición acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho componente metálico revestido puede utilizarse para una operación de conformado inferior, medio o pesado mediante al menos una operación de conformado como extrusión en frío, forja en frío, conformado en frío, embutición, estirado, conformado en caliente, hidroconformado, estricción, perforación, conformado con rodillo, estampación con rodillo, planchado de pared, 40 trefilado o cualquier combinación de las mismas.
18. El proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el revestimiento generado con la composición acuosa se une por medio de al menos un adhesivo con cualquier papel, cualquier lámina, cualquier hoja o cualquier otra parte.
- 45 19. El proceso para el revestimiento de superficies de un componente metálico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente metálico que tiene al menos un revestimiento se forma posteriormente por al menos una operación de conformado como extrusión en frío, forja en frío, conformado en frío, embutición, estirado, conformado en caliente, hidroconformado, estricción, perforación, conformado con rodillo, estampación con rodillo, planchado de pared, trefilado o cualquier combinación de las mismas.
20. Un revestimiento generado con un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 50 21. Un componente metálico revestido mediante revestimiento con un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.

22. Un método de uso de un componente metálico revestido mediante un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 para hierro corrugado, canalones, perfiles, tuberías, estampados automotrices, carcasas, equipos electrónicos o barandillas protectoras, uso arquitectónico interior o exterior, industria aeroespacial, industria automovilística, aparatos, industria de electrodomésticos, construcción, techado, enlucido, transporte, ventilación, cilindros, elementos de sujeción, ejes, contenedores o tanques.
- 5