

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 554**

51 Int. Cl.:

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2012 PCT/IB2012/002623**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13093586**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2012 E 12813098 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 2794772**

54 Título: **Composición de pintura anticorrosiva que contiene vanadato de magnesio libre de cromo y películas de pintura obtenidas mediante recubrimiento con la misma**

30 Prioridad:

22.12.2011 JP 2011282396

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

20.07.2018

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**TSUJITA, TAKAHIRO;
NISHIDA, NOBUHIRO;
TAKEUCHI, YOSHITOMO y
OHSAWA, KATSUHIKO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 676 554 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

Composición de pintura anticorrosiva que contiene vanadato de magnesio libre de cromo y películas de pintura obtenidas mediante recubrimiento con la misma

Campo técnico

- 5 La invención se refiere a composiciones de pintura libres de cromo que resultan adecuadas para la utilización como pinturas base en la producción de láminas de acero prerrecubiertas.

Antecedentes de la tecnología

- 10 La lámina de acero prerrecubierta generalmente se produce con un sistema de dos capas/dos hornos en el que se recubre con una pintura base una lámina base de acero tipificada por una lámina de acero cincado después de llevar a cabo un tratamiento químico de formación a modo de pretratamiento, calentamiento y curado, seguido de recubrimiento, calentamiento y curado con una pintura de acabado. Las láminas de acero prerrecubiertas que se han producido de esta manera se envían inicialmente al usuario en forma de una bobina. Por lo tanto, el usuario desenrolla la bobina y corta la cantidad que se requiere para la aplicación y la mecaniza a fin de obtener las diversas formas que se utilizarán.

- 15 La lámina de acero prerrecubierta se corta y se somete a tratamiento después de haberse formado la película de pintura y de esta manera existen superficies finales y con frecuencia grietas y rayaduras en las partes mecanizadas en donde el metal se encuentra expuesto localmente y es posible que se produzca una disminución de la resistencia a la corrosión y el desprendimiento de la película de pintura en dichas partes. Por lo tanto, anteriormente la lámina base de acero se había sometido a un tratamiento químico de formación que incluía cromato y, además, se había aplicado una pintura base que contenía un pigmento antióxido a base de cromo con el fin de garantizar la resistencia a la corrosión y la adhesión de la película de pintura a la lámina base de acero.

20 Sin embargo, en los últimos años los efectos adversos sobre el medio ambiente debidos a la salida por disolución de cromo altamente tóxico se han considerado un problema y existe una demanda de composiciones de pintura libre de cromo en las que no se utilice pigmento antióxido a base de cromo como pinturas base.

- 25 Las pinturas en las que se utilizan compuestos de vanadio a modo de pigmentos antióxido se conocen como composiciones de pintura libres de cromo (por ejemplo, documentos de patente nº 1 a nº 4).

Una composición de pintura libre de cromo caracterizada porque contiene partículas de sílice con un diámetro medio de partícula, incorporación de aceites y volumen de poro determinados y sales de magnesio que incluyen vanadato de magnesio ha sido descrita en el documento de patente nº 1.

- 30 Además, una composición de pintura libre de cromo en la que se utiliza silicato de metal y un hidrogenofosfato de metal junto con por lo menos un tipo de compuesto de vanadio seleccionado entre pentaóxido de vanadio, vanadato de calcio y vanadato de magnesio a modo de pigmentos antióxido, ha sido descrita en el documento nº 2.

- 35 Además, una composición de pintura libre de cromo en la que se utilizan juntos a modo de pigmentos antióxido, óxido de molibdeno, silicato de metal, sal de metal a base de ácido fosfórico y por lo menos un tipo de compuesto de vanadio de entre pentaóxido de vanadio, vanadato de calcio y vanadato de magnesio, ha sido descrita en el documento de patente nº 3.

- 40 Sin embargo, las composiciones de pintura libre de cromo descritas en los documentos de patente nº 1 a nº 3 proporcionan una pobre resistencia a la corrosión en comparación con pinturas en las que se utilizan pigmentos a base de cromo y la resistencia a la corrosión de las superficies finales en particular resulta inadecuada. Además, la resistencia al agua con frecuencia es baja en el caso de que se utilicen pigmentos antióxido en grandes cantidades y por lo tanto ello no ha resultado en la sustitución de los pigmentos antióxido a base de cromo en la producción de láminas de metal prerrecubiertas. Además, los procedimientos resultan complicados debido a que debe añadirse una pluralidad de pigmentos antióxido.

- 45 Por otra parte, se describe en el documento de patente nº 4 que las películas de pintura con las que se mejora la resistencia a la corrosión y la resistencia a la humedad pueden formarse mediante la fijación dentro de intervalos determinados de la conductividad y el pH de una solución acuosa al 1% en masa de vanadato de calcio en una composición de pintura antióxido que contiene vanadato de calcio a modo de pigmento antióxido.

- 50 Sin embargo, las composiciones de pintura descritas en el documento de patente nº 4 proporcionan una pobre resistencia a la corrosión a largo plazo en entornos corrosivos que presentan una elevada tasa de mojado, tal como los ensayos de salpicadura de agua salada, en comparación con las pinturas en las que se utilizan pigmentos a base de cromo, y la resistencia a la corrosión de las partes mecanizadas y de las partes superficiales finales en particular resulta insatisfactoria. Además, en el caso de que se utilicen para una lámina de acero recubierta en que el material de base comprende lámina de acero con recubrimiento en fundido de 55% Al-Zn, se forma óxido blanco y óxido rojo en la parte superficial final incluso en las primeras etapas de corrosión, según el pH del vanadato de calcio, y no se

obtiene una resistencia a la corrosión satisfactoria y, por lo tanto, lo anterior no ha resultado en la sustitución de los pigmentos antióxido a base de cromo en la producción de láminas de metal prerrecubiertas.

El documento de patente nº 5 describe pigmentos preventivos de la corrosión que contienen fósforo, que funcionan eficazmente en un intervalo de pH de 5 a 9.

- 5 El documento de patente nº 6 describe composiciones de pintura base que contienen vanadato de magnesio a modo de pigmento antióxido.

Bibliografía de la técnica anterior

Documentos de patente

- 10 Documento de patente nº 1: solicitud de patente japonesa no examinada abierta a la inspección pública 2001-172570.

Documento de patente nº 2: solicitud de patente japonesa no examinada abierta a la inspección pública 2008-291160.

Documento de patente nº 3: solicitud de patente japonesa no examinada abierta a la inspección pública 2008-291162.

- 15 Documento de patente nº 4: solicitud de patente japonesa no examinada abierta a la inspección pública 2011-184624.

Documento de patente nº 5: US 5.037.478.

Documento de patente nº 6: documento de solicitud de patente internacional WO 2012/001468.

Descripción general de la invención

20 Problemas que debe resolver la invención

Por lo tanto, la presente invención pretende proporcionar una composición de pintura libre de cromo que proporcione películas de pintura que resulten excelentes en términos de resistencia a la corrosión sobre las superficies finales, las partes mecanizadas y las partes rayadas de las láminas de acero prerrecubiertas.

Medios para resolver dichos problemas

- 25 Como resultado de la amplia investigación llevada a cabo con vista a resolver los problemas descritos de manera general anteriormente, los inventores han encontrado que los problemas anteriormente mencionados pueden resolverse con una composición de pintura libre de cromo que incluye pigmento antióxido que comprende por lo menos un tipo de compuesto a base de $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ amorfo. Es decir, la presente invención proporciona una composición de pintura libre de cromo que incluye resina formadora de película de pintura (A), pigmento antióxido (B) que comprende por lo menos un tipo de compuesto a base de $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ amorfo y agente reticulante (C) que se caracteriza por que la proporción de contenido en masa del pigmento antióxido anteriormente mencionado (B) es de 10% a 80% en masa respecto a la suma de la masa de fracción sólida de resina de la resina formadora de película de pintura anteriormente mencionada (A) y el agente reticulante anteriormente mencionado (C) y porque el contenido total de iones eluidos de una solución acuosa al 10% del pigmento antióxido anteriormente mencionado (B) es de 10 ppm a 100 ppm.

Además, la presente invención proporciona una composición de pintura libre de cromo en la que, en la composición de pintura libre de cromo anteriormente mencionada, el pH de una solución acuosa al 10% en masa del pigmento antióxido anteriormente mencionado (B) es de 9,0 a 11,0.

- 40 Además, la presente invención proporciona una composición de pintura libre de cromo en la que, en la composición de pintura libre de cromo anteriormente mencionada, el pigmento antióxido anteriormente mencionado (B) incluye vanadio y magnesio a modo de elementos estructurales y la proporción molar del magnesio anteriormente mencionado con respecto al vanadio anteriormente mencionado es de 1,7 a 5,0.

- 45 Además, la presente invención proporciona una composición de pintura libre de cromo en la que, en la composición de pintura libre de cromo anteriormente mencionada, el compuesto de magnesio que es una materia prima del compuesto a base de $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ amorfo anteriormente mencionado es por lo menos un tipo de compuesto que contiene magnesio seleccionado de óxido de magnesio y carbonato de magnesio.

Además, la presente invención proporciona una composición de pintura libre de cromo en la que, en la composición de pintura libre de cromo anteriormente mencionada, el compuesto que contiene vanadio que es una materia prima del compuesto a base de $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ amorfo anteriormente mencionado es pentaóxido de vanadio.

- 50 Además, la presente invención proporciona una composición de pintura libre de cromo en la que, en la composición

de pintura libre de cromo anteriormente mencionada, la resina formadora de película de pintura anteriormente mencionada (A) es por lo menos un tipo de resina formadora de película de pintura seleccionada de resinas epoxi que contienen grupos hidroxilo de peso molecular medio en número de 400 a 10.000 y resinas de poliéster que contienen grupos hidroxilo de peso molecular medio en número de 500 a 20.000.

5 Además, la presente invención proporciona una composición de pintura libre de cromo en la que, en la composición de pintura libre de cromo anteriormente mencionada, el agente reticulante anteriormente mencionado (C) es por lo menos un tipo de agente reticulante seleccionado de compuestos poliisocianatos bloqueados y resinas amino y la proporción de contenido en masa de fracción sólida del agente reticulante anteriormente mencionado (C) es de 3% a 60% en masa con respecto a la masa de fracción sólida de la resina formadora de película de pintura anteriormente mencionada (A).

Además, la presente invención proporciona películas de pintura obtenidas mediante recubrimiento con las composiciones de pintura libres de cromo anteriormente mencionadas.

Efecto de la invención

15 Resulta posible obtener con una composición de pintura libre de cromo de la presente invención, películas de pintura que son de excelente resistencia a la corrosión de la superficie final, de las superficies rayadas y de las partes mecanizadas de una lámina de acero prerrecubierta.

Realización de la invención

20 La resina formadora de película de pintura (A) que se utiliza en una composición de pintura libre de cromo de la presente invención no se encuentra sujeta a ninguna limitación particular, excepto en que es una resina que presenta una capacidad de formación de película de pintura y que presenta grupos funcionales que pueden reaccionar con el agente reticulante (C) aunque, desde los puntos de vista de la trabajabilidad y la adhesión sobre la lámina base de acero, preferentemente es por lo menos un tipo de resina formadora de película de pintura seleccionada de resinas epoxi y resinas poliéster. Estas resinas formadoras de película de pintura pueden utilizarse individualmente y también pueden utilizarse combinaciones de dos o más tipos.

25 En aquellos casos en que se utiliza una resina epoxi para la resina formadora de película de pintura (A), existen resinas epoxi de tipo bisfenol-A sintetizadas a partir de bisfenol-A y epíclorhidrina, y resinas epoxi de tipo bisfenol-F sintetizadas a partir de bisfenol-F y epíclorhidrina a modo de resinas epoxi aunque, desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, resultan preferentes las resinas epoxi de tipo bisfenol-A.

30 En aquellos casos en que se utiliza una resina epoxi para la resina formadora de película de pintura (A), el peso molecular medio en número de la resina epoxi es, desde los puntos de vista de la trabajabilidad, de la resistencia a la corrosión y de la operatividad del recubrimiento, preferentemente de 400 a 10.000, más deseablemente de 400 a 9.000 y lo más deseablemente, de 400 a 8.000. Además, el valor del peso molecular medio en número en la presente invención es el obtenido mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) con poliestireno como la sustancia estándar. Además, no se impone ninguna limitación particular al equivalente epoxi de la resina epoxi en aquellos casos en que se utiliza una resina epoxi para la resina formadora de película de pintura (A) aunque es, por ejemplo, preferentemente de 180 a 5.000.

35 En aquellos casos en que se utiliza una resina epoxi para la resina formadora de película de pintura (A), la totalidad o algunos de los grupos epoxi de dicha resina epoxi pueden modificarse mediante la reacción con un agente modificador. Entre los ejemplos de los agentes modificadores de la resina epoxi se incluyen poliéster, alcanolamina, caprolactona, compuesto isocianato, compuesto de ácido fosfórico, anhídrido ácido y similares. Dichos agentes modificadores pueden utilizarse individualmente y también pueden utilizarse combinaciones de dos o más tipos.

40 En aquellos casos en que se utiliza una resina de poliéster para la resina formadora de película de pintura (A), la resina de poliéster puede obtenerse mediante un método conocido, utilizando la reacción de alcoholes polihídricos y ácidos polibásicos.

45 Como alcoholes polihídricos pueden citarse los glicoles y alcoholes polihídricos que presentan tres o más grupos hidroxilo. Entre los ejemplos de glicoles se incluyen etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, neopentilglicol, hexilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, metilpropanodiol, ciclohexanodimetanol, 3,3-dietil-1,5-pentanodiol y similares. Además, entre los ejemplos de los alcoholes polihídricos que presentan tres o más grupos hidroxilo se incluyen glicerol, trimetiloletano, trimetilol-propano, pentaeritritol, dipentaeritritol y similares. Dichos alcoholes polihídricos pueden utilizarse individualmente y también pueden utilizarse combinaciones de dos o más tipos.

55 Generalmente se utilizan ácidos policarboxílicos para el ácido polibásico, aunque pueden utilizarse conjuntamente ácidos monocarboxílicos y similares, según se requiera. Entre los ejemplos de los ácidos policarboxílicos se incluyen ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido 4-metilhexahidroftálico, ácido biciclo[2,2,1]heptano-2,3-dicarboxílico, ácido trimelítico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido succínico, ácido azeleico, ácido fumárico,

ácido maleico, ácido itacónico, ácido piromelítico, ácido dimérico y similares, los anhídridos de dichos ácidos y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroisoftálico, ácido hexahidroisoftálico, ácido hexahidrotereftálico y similares. Dichos ácidos polibásicos pueden utilizarse individualmente y también pueden utilizarse combinaciones de dos o más tipos.

5 En aquellos casos en que se utiliza una resina de poliéster para la resina formadora de película de pintura (A), el valor de grupo hidroxilo de la resina de poliéster es, desde los puntos de vista de la resistencia a disolventes, la trabajabilidad y similares, preferentemente de 5 a 200 mg KOH/g, más deseablemente de 7 a 150 mg KOH/g y lo más deseablemente, de 10 a 130 mg KOH/g.

10 En aquellos casos en que se utiliza una resina de poliéster para la resina formadora de película de pintura (A), el peso molecular medio en número de la resina de poliéster es, desde los puntos de vista de la resistencia a disolventes, la trabajabilidad y similares, preferentemente de 500 a 20.000, más deseablemente de 700 a 18.000 y lo más deseablemente, de 800 a 16.000.

15 Además, no se impone ninguna limitación particular sobre el valor ácido de la resina de poliéster en aquellos casos en que se utiliza una resina de poliéster para la resina formadora de película de pintura (A), aunque es, por ejemplo, preferentemente de 0 a 10 mg KOH/g.

Una composición de pintura libre de cromo de la presente invención contiene un pigmento antióxido (B) que comprende por lo menos un tipo de compuesto a base de $MgO-V_2O_5$ amorfo.

20 Los compuestos basados en $MgO-V_2O_5$ amorfos que pueden utilizarse en la invención pueden obtenerse mediante un método de producción conocido y puede citarse a título de ejemplo el método de producción en el que se obtienen mediante la mezcla y reacción de compuestos que contienen magnesio y compuestos que contienen vanadio en agua. En este caso, el producto de reacción se somete a tratamientos tales como el lavado con agua, la deshidratación, el secado, la pulverización y similares.

25 Puede utilizarse el óxido de magnesio y diversas sales de magnesio para los compuestos que contienen magnesio que forman las materias primas para producir compuestos basados en $MgO-V_2O_5$ amorfos que pueden utilizarse en la presente invención. En términos más prácticos, entre los ejemplos se incluyen óxido de magnesio, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, cloruro de magnesio, nitrato de magnesio, acetato de magnesio, sulfato de magnesio y similares. De ellos, el óxido de magnesio y el carbonato de magnesio en particular resultan preferentes. Dichos compuestos que contienen magnesio pueden utilizarse individualmente y también pueden utilizarse combinaciones de dos o más tipos.

30 Puede utilizarse óxido de vanadio y diversas sales de vanadio para los compuestos que contienen vanadio que forman las materias primas para producir compuestos basados en $MgO-V_2O_5$ amorfos que pueden utilizarse en la presente invención. En términos más prácticos, entre los ejemplos se incluyen pentaóxido de vanadio, vanadato de potasio, vanadato sódico, vanadato amónico y similares. De ellos, el pentaóxido de vanadio en particular resulta preferente. Dichos compuestos que contienen vanadio pueden utilizarse individualmente y también pueden utilizarse combinaciones de dos o más tipos.

Mediante la selección de las materias primas apropiadas de entre dichos compuestos que contienen magnesio y compuestos que contienen vanadio resulta posible obtener los compuestos basados en $MgO-V_2O_5$ amorfos deseados. Se utiliza por lo menos un tipo de compuesto basado en $MgO-V_2O_5$ amorfo que se ha obtenido de esta manera a modo de pigmento antióxido (B) en una composición de pintura libre de cromo de la presente invención.

40 El pigmento antióxido (B) de la presente invención incluye vanadio y magnesio como elementos estructurales y la proporción molar de magnesio con respecto al vanadio es, desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, preferentemente de 1,7 a 5,0, más deseablemente de 2,0 a 5,0 y lo más deseablemente de 2,3 a 4,5.

45 Además, en aquellos casos en que se utilizan dos o más tipos de compuestos basados en $MgO-V_2O_5$ amorfos para el pigmento antióxido (B), se determina la proporción molar de magnesio con respecto a vanadio en el pigmento antióxido (B) basándose en las cantidades totales de vanadio y magnesio incluidas como elementos estructurales en cada uno de los compuestos basados en $MgO-V_2O_5$ amorfos. En términos del pigmento antióxido (B) de la presente invención, resulta posible obtener una película de pintura con la que puede mantenerse una resistencia a la corrosión elevada durante un periodo de tiempo prolongado mediante el mantenimiento del contenido total de iones eluidos de una solución acuosa al 10% en masa del pigmento antióxido (B) dentro de un intervalo determinado.

50 Se prepara una solución acuosa al 10% en masa del pigmento antióxido (B) mediante la adición de 10 g del pigmento antióxido (B) a 90 g de agua sometida a intercambio iónico y la preparación de una suspensión líquida seguida de la agitación vigorosa de la suspensión líquida durante 1 minuto y el reposo a temperatura ambiente durante 24 horas.

55 El contenido total de iones eluidos de la solución acuosa al 10% en masa del pigmento antióxido (B) en la presente invención es el valor obtenido mediante la extracción del líquido sobrenadante de la solución acuosa al 10% en masa del pigmento antióxido (B) preparado de la manera indicada de manera general anteriormente y la medición

con un aparato de análisis de emisión ICP (JY-238 Ultrace, producido por Horiba Seisakujo Co.).

5 El contenido total de iones eluidos de la solución acuosa al 10% en masa del pigmento antióxido (B) en la presente invención es de 10 a 100 ppm y, desde el punto de vista de la capacidad de mantener una resistencia a la corrosión elevada durante un periodo de tiempo prolongado, preferentemente es de 15 a 90 ppm y más deseablemente, de 20 a 80 ppm.

En el caso de que el contenido total de iones eluidos sea inferior a 10 ppm, existen casos en que cae la resistencia a la corrosión y, en el caso de que exceda 100 ppm, se produce una reducción de la resistencia al agua y existen casos en que cae la resistencia a la corrosión.

10 No se impone ninguna limitación particular sobre el tamaño de grano del pigmento antióxido (B) que comprende compuestos basados en $MgO-V_2O_5$ amorfos de la presente invención, aunque convenientemente se encuentra comprendido en el intervalo de 10 a 30 μm . Además, el tamaño de grano se expresa como diámetro de partícula con una frecuencia de 50% (tamaño de grano medio) en la distribución de tamaños de grano medida con un aparato de medición de la distribución de tamaños de grano de tipo difracción/dispersión láser (nombre comercial: LA-920, fabricado por Horiba Seisakujo Co.).

15 El pigmento antióxido (B) de la presente invención muestra propiedades de elución y solubilidad óptimas y por lo tanto puede mantenerse una resistencia a la corrosión elevada durante un periodo de tiempo prolongado incluso sin la utilización conjunta de otros pigmentos antióxido y, además, la corrosión no sólo de la superficie recubierta del objeto que ha sido pintado sino que también puede evitarse eficazmente de las partes superficiales finales.

20 Resulta posible obtener películas de pintura que presentan una resistencia a la corrosión incluso mejor mediante el mantenimiento del pH de una solución acuosa al 10% en masa del pigmento antióxido (B) de la presente invención dentro de un intervalo determinado.

25 El pH de una solución acuosa al 10% en masa del pigmento antióxido (B) en la presente invención es el valor medido con un medidor de pH (HM-20S, fabricado por Toa Denpa Kogyo Co.) al extraer el líquido sobrenadante de una solución acuosa al 10% en masa del pigmento antióxido (B) preparado siguiendo el método descrito anteriormente.

30 Desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, el pH de una solución acuosa al 10% en masa de un pigmento antióxido (B) de la presente invención preferiblemente es de 9,0 a 11,0, más deseablemente de 9,5 a 11,0 y lo más deseablemente de 10,0 a 11,0. Mediante la utilización de un pigmento antióxido (B) el pH de una solución acuosa al 10% en masa del cual se encuentra comprendido dentro del intervalo ideal, resulta posible obtener películas de pintura que muestran una resistencia a la corrosión elevada incluso en aquellos casos en que el objeto que se pinta es un lámina de acero recubierto que incluye cinc o aluminio, ya que, como resultado de la acción tamponadora del pH, es improbable que se dé un valor de pH en la región en que ocurre la reacción anódica del cinc (pH entre 6 y 8).

35 La proporción de contenido de masa del pigmento antióxido (B) es de 10 a 80% en masa con respecto a la suma de las masas de fracción sólida de resina de la resina formadora de película de pintura anteriormente mencionada (A) y el agente reticulante anteriormente mencionado (C) y, desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, es más deseablemente de 15 a 80% en masa y lo más deseablemente, de 20 a 80% en masa.

40 En el caso de que la proporción de contenido de masa del pigmento antióxido (B) sea inferior a 10% en masa, existirán casos en que la resistencia a la corrosión será insatisfactoria y en el caso de que exceda 80% en masa, existirán casos en que las propiedades mecánicas y la adhesión sobre el material base de lámina de acero disminuirán.

45 Con la inclusión de un pigmento antióxido (B) que comprende por lo menos un tipo de compuesto basado en $Mg-V_2O_5$ amorfo, una composición de pintura libre de cromo de la presente invención muestra una resistencia a la corrosión excelente con sólo el pigmento antióxido (B) sin la utilización conjunta de otros pigmentos antióxido aunque pueden utilizarse conjuntamente otros pigmentos antióxido de tipo libre de cromo, según se requiera. Entre los ejemplos de otros pigmentos antióxido de tipo libre de cromo se incluyen pigmentos de molibdato, pigmentos de fosfomolibdato, pigmentos a base de calcio-silice, pigmentos a base de fosfato, pigmentos a base de silicato y similares.

50 Los agentes reticulantes (C) que se utilizan en la presente invención reaccionan con la resina formadora de película de pintura (A) formando una película de pintura curada. Las resinas amino, los compuestos de poliisocianato, los compuestos de poliisocianato bloqueado y similares pueden citarse como ejemplos del agente reticulante (C), aunque desde los puntos de vista de la trabajabilidad y la generalidad, las resinas de melamina y compuestos de poliisocianato bloqueado resultan preferentes. Estos agentes reticulantes pueden utilizarse individualmente y también pueden utilizarse combinaciones de dos o más tipos.

55 La resina amino es una expresión general que se refiere a resinas en las que se ha añadido formaldehído a compuestos que incluyen grupos amino y se ha condensado, y en términos más prácticos, entre los ejemplos de

5 ellas se incluyen resinas de melamina, resinas de urea, resinas de guanamina y similares. De ellas resultan preferentes las resinas de melamina. Pueden citarse como ejemplos de resinas de melamina, las resinas de melamina parcial o totalmente metiloladas obtenidas haciendo reaccionar melamina y formaldehído, las resinas de melamina de tipo alquileterificado obtenidas mediante la eterificación parcial o completa de algunos o todos los grupos metilol de las resinas de melamina metilolada con un componente alcohol, la resinas de melamina que contienen grupos imino y las mezclas de dichos tipos de resina de melamina. Entre los ejemplos de resinas de melamina de tipo alquil éter se incluyen las resinas de melamina metilada, las resinas de melamina butilada, las resinas de melamina de tipo alquilo mixto metilo/butilo y similares.

10 Entre los ejemplos de los compuestos de poliisocianato se incluyen diisocianatos alifáticos, tales como diisocianato de hexametileno, diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de ácido dímero y similares, y también diisocianatos alifáticos cíclicos, tales como diisocianato de isoforona, diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de m-xilileno, XDI hidrogenado y similares y, además, diisocianatos aromáticos, tales como diisocianato de tolieno (TDI), diisocianato de 4,4-difenilmetano (MDI), TDI hidrogenado, MDI hidrogenado y similares, y aductos, formas biuret y formas isocianurato de los mismos. Pueden utilizarse dichos compuestos de poliisocianato individualmente y también pueden utilizarse combinaciones de dos o más tipos.

15 Entre los ejemplos de compuestos de poliisocianato bloqueados se incluyen aquellos en que los grupos isocianato de un compuesto de poliisocianato han sido bloqueados con, por ejemplo, un alcohol, tal como butanol o similar, una oxima, tal como metil-etil cetona oxima o similar, un lactamo, tal como ϵ -caprolactama o similar, una dicetona, tal como diéster de ácido acetoacético o similar, un imidazol, tal como imidazol, 2-etilimidazol o similar, o un fenol, tal como m-cresol o similar.

20 La proporción de contenido en masa de fracción sólida con respecto a la resina formadora de película de pintura (A) del agente reticulante (C) en una composición de pintura libre de cromo de la presente invención es, desde los puntos de vista de la resistencia a la corrosión y la trabajabilidad, preferentemente de 3 a 60% en masa, más deseablemente de 5 a 50% en masa y lo más deseablemente de 10 a 40% en masa.

25 Además de los componentes indicados anteriormente, pueden incluirse los diversos componentes conocidos que se utilizan generalmente en el campo de las pinturas, según se requiera, en una composición de pintura libre de cromo de la presente invención. En términos más prácticos, entre los ejemplos se incluyen diversos agentes de control de la superficie, tales como agentes igualadores, agentes antiespumantes y similares, diversos aditivos, tales como agentes dispersantes, inhibidores de la sedimentación, absorbentes de luz ultravioleta, estabilizadores de la luz y similares, diversos pigmentos, tales como pigmentos colorantes, pigmentos verdaderos y similares, materiales de purpurina, catalizadores de curado, disolventes orgánicos y similares.

30 Una composición de pintura de la presente invención puede ser una pintura de tipo disolvente orgánico o una pintura acuosa, aunque preferentemente es una pintura de tipo disolvente orgánico. Entre los disolventes orgánicos se incluyen un tipo, o una mezcla de dos o más tipos de, por ejemplo, los disolventes de base cetona, tales como ciclohexanona y similares, los disolventes aromáticos, tales como Solvesso 100 (nombre comercial, producido por Exxon Mobil Chemical Co.) y similares, y los disolventes a base de alcohol, tal como butanol y similares.

35 Entre los ejemplos de objetos que se van a recubrir con una composición de pintura libre de cromo de la presente invención se encuentran aquellos en los que se ha llevado a cabo un tratamiento con un agente formador químico libre de cromo o a base de cromato o similar en diversos tipos de lámina de acero cincado, tal como una lámina de acero recubierta en fundido con cinc, lámina de acero electrocincada, lámina de acero recubierta con aleación de cinc, lámina de acero recubierta con aluminio-cinc, lámina de acero recubierta con níquel-cinc, lámina de acero recubierta con magnesio-aluminio-cinc, lámina de acero recubierta con magnesio-aluminio-sílice-cinc y similares, lámina de acero inoxidable, lámina de aluminio y similares. Se prefiere la utilización de un agente de tratamiento de formación química libre de cromo en el momento del tratamiento de formación química.

40 Generalmente se pinta la capa base con una pintura de acabado en la producción de las láminas de acero prerrecubiertas. Resulta posible proporcionar a una lámina de acero prerrecubierta una apariencia agradable mediante el recubrimiento con una pintura de acabado y, además, resulta posible elevar diversos aspectos de rendimiento, tales como la trabajabilidad, la resistencia a la intemperie, la resistencia al ataque químico, la resistencia a la tinción, la resistencia al agua, la resistencia a la corrosión y similares, los cuales resultan necesarios para una lámina de acero prerrecubierta.

45 No se impone ninguna limitación particular a la aplicación en la que se utiliza una composición de pintura libre de cromo de la presente invención, aunque preferentemente se utiliza como pintura base en la producción de láminas de acero prerrecubiertas.

50 Las pinturas a base de resina de poliéster, pinturas a base de silicio-resina de poliéster, pinturas a base de resina de poliuretano, pinturas a base de resina acrílica, pinturas a base de resina fluorada y similares pueden citarse como ejemplos de pinturas de acabado en el caso de que se utilice una composición de pintura libre de cromo de la presente invención como pintura base en la producción de una lámina de acero prerrecubierta.

Los métodos que se utilizan generalmente en la producción de láminas de acero prerrecubiertas, por ejemplo el

recubrimiento con recubridor de rodillo, el recubrimiento con recubridor de flujo de cortina y similares, pueden adoptarse como método de recubrimiento con una composición de pintura libre de cromo de la presente invención.

5 Las condiciones generales de recubrimiento para la producción de láminas de acero prerrecubiertas pueden adoptarse como condiciones de recubrimiento para una composición de pintura libre de cromo de la presente invención.

El grosor de la película recubierta de la pintura base en la producción de láminas de acero prerrecubiertas es, por ejemplo, de 1 a 30 μm , y las condiciones de calentamiento y curado de la película de pintura base son, por ejemplo, una temperatura máxima alcanzada de la lámina de 150 a 300°C y un tiempo de curado de 15 a 150 segundos.

10 El grosor de la película recubierta de la pintura de acabado en la producción de láminas de acero prerrecubiertas es, por ejemplo, de 10 a 25 μm y las condiciones de calentamiento y curado de la película de pintura de acabado son, por ejemplo, una temperatura máxima alcanzada de la lámina de 190 a 250°C y un tiempo de curado de 20 a 180 segundos.

Además, puede formarse una o más películas de pintura de capa intermedia entre la película de pintura base y la película de pintura de acabado de acuerdo con el rendimiento requerido de la lámina de acero prerrecubierta.

15 Una composición de pintura libre de cromo de la presente invención también puede utilizarse como pintura de acabado para el recubrimiento de la cara inversa de la lámina base de acero en la producción de láminas de acero prerrecubiertas. Resulta posible obtener láminas de metal recubiertas que presenten una excelente resistencia a la corrosión y que sean respetuosas con el medio ambiente, que no contienen pigmento antióxido a base de cromo, mediante la formación de películas de pintura mediante el recubrimiento con una composición de pintura libre de cromo de la presente invención sobre ambas caras de la lámina base de acero.
20

Ejemplos ilustrativos

La invención se describe en mayor detalle a continuación mediante ejemplos ilustrativos, aunque la invención no se encuentra limitada por los mismos. Además, a menos que se indique lo contrario, los términos "partes", "%" y "proporción" en los ejemplos significan "partes en masa", "% en masa" y "proporción en masa", respectivamente.

25 Ejemplo de producción 1-1: preparación de pigmento antióxido B1

Se añadieron óxido de magnesio (470 g) y 530 g de pentaóxido de vanadio a 10 l de agua desionizada y, después de incrementar la temperatura a 60°C, la mezcla se agitó durante 2 horas a la misma temperatura. El producto de reacción obtenido se deshidrató tras el lavado con agua y después se secó a 100°C y se pulverizó, proporcionando el compuesto 1 basado en $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ amorfo. Era el pigmento antióxido B1.

30 Ejemplo de producción 1-2: preparación de pigmento antióxido B2

Se cambiaron las cantidades de materias primas usadas a 530 g de óxido de magnesio y 470 g de pentaóxido de vanadio y se obtuvo el compuesto 2 basado en $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ amorfo con el mismo método que en el Ejemplo de producción 1-1. Era el pigmento antióxido B2.

Ejemplo de producción 1-3: preparación de pigmento antióxido B3

35 Se cambiaron las cantidades de materias primas usadas a 570 g de óxido de magnesio y 430 g de pentaóxido de vanadio y se obtuvo el compuesto 3 basado en $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ amorfo con el mismo método que en el Ejemplo de producción 1-1. Era el pigmento antióxido B3.

Ejemplo de producción 1-4: preparación de pigmento antióxido B4

40 Se cambiaron las cantidades de materias primas usadas a 640 g de óxido de magnesio y 360 g de pentaóxido de vanadio y se obtuvo el compuesto 4 basado en $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ amorfo con el mismo método que en el Ejemplo de producción 1-1. Era el pigmento antióxido B4.

Ejemplo de producción 1-5: preparación de pigmento antióxido B5

45 Se cambiaron las cantidades de materias primas usadas a 670 g de óxido de magnesio y 330 g de pentaóxido de vanadio y se obtuvo el compuesto 5 basado en $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ amorfo con el mismo método que en el Ejemplo de producción 1-1. Era el pigmento antióxido B5.

Ejemplo de producción 1-6: preparación de pigmento antióxido B6

Se cambiaron las cantidades de materias primas usadas a 400 g de óxido de magnesio y 600 g de pentaóxido de vanadio y se obtuvo el compuesto 6 basado en $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ amorfo con el mismo método que en el Ejemplo de producción 1-1. Era el pigmento antióxido B6.

50

Ejemplo de producción 1-7: preparación de pigmento antióxido B7

Se mezclaron uniformemente el compuesto 5 basado en MgO-V₂O₅ amorfo (500 g) y 500 g del compuesto 6 basado en MgO-V₂O₅ amorfo utilizando un mortero y mano de mortero y se obtuvo el pigmento antióxido B7.

Ejemplo de producción 1-8: preparación de pigmento antióxido B8

- 5 Se cambiaron las cantidades de materias primas usadas a 730 g de óxido de magnesio y 270 g de pentaóxido de vanadio y se obtuvo el compuesto 8 basado en MgO-V₂O₅ amorfo con el mismo método que en el Ejemplo de producción 1-1. Era el pigmento antióxido B8.

Ejemplo de producción 1-9: preparación de pigmento antióxido B9

- 10 Se cambiaron las cantidades de materias primas usadas a 250 g de óxido de magnesio y 750 g de pentaóxido de vanadio y se obtuvo el compuesto 9 basado en MgO-V₂O₅ amorfo con el mismo método que en el Ejemplo de producción 1-1. Era el pigmento antióxido B9.

Ejemplo de producción 1-10: preparación de pigmento antióxido B10

- 15 Se cambiaron las cantidades de materias primas usadas a 740 g de óxido de magnesio y 260 g de pentaóxido de vanadio y se obtuvo el compuesto 10 basado en MgO-V₂O₅ amorfo con el mismo método que en el Ejemplo de producción 1-1. Era el pigmento antióxido B10.

Ejemplo de producción 1-11: preparación de pigmento antióxido B11

Se mezclaron uniformemente el compuesto 8 basado en MgO-V₂O₅ amorfo (600 g) y 400 g del compuesto basado en MgO-V₂O₅ amorfo 10 utilizando un mortero y mano de mortero y se obtuvo el pigmento antióxido B11.

- 20 Además, los tamaños de grano de los pigmentos antióxido B1 a B11 obtenidos en los ejemplos de producción descritos de manera general anteriormente se encontraban comprendidos en el intervalo de 10 a 30 µm.

Se preparó una solución acuosa al 10% en masa del pigmento antióxido con cada uno de los pigmentos antióxido B1 a B11 y se midieron los contenidos totales de iones eluidos y los valores de pH utilizando los métodos indicados a continuación.

Preparación de una solución acuosa al 10% en masa de un pigmento antióxido

- 25 Se añadieron el pigmento antióxido (10 g) y 90 g de agua sometida a intercambio iónico a una botella de cuello ancho de polietileno. Se tapó con el tapón y la suspensión líquida obtenida agitando vigorosamente durante 1 minuto, se dejó en reposo durante 24 horas a temperatura ambiente, obteniendo una solución acuosa al 10% en masa del pigmento antióxido.

Medición del contenido total de iones eluidos y pH

- 30 Se recolectó el líquido sobrenadante de cada una de las soluciones acuosas al 10% en masa del pigmento antióxido obtenido con el método descrito de manera general anteriormente y, utilizando a modo muestra el filtrado obtenido mediante filtración a través de un papel de filtro de rayón, se midió el contenido total de iones eluidos mediante la utilización del aparato de análisis espectral de emisión ICP (JY-328 Ultrace, fabricado por Horiba Seisakujo Co.). Además, se midió el pH con un medidor de pH (HM-20S, fabricado por Toa Denpa Kogyo Co.). Se resumen los resultados medidos en la Tabla 1.
- 35

Tabla 1

Pigmento antióxido (B)	Mg/V (proporción molar)	Contenido total de iones eluidos de una solución acuosa al 10% en masa (ppm)	pH de una solución acuosa al 10% en masa
B1	2,0	43,2	10,7
B2	2,5	39,6	10,8
B3	3,0	33,7	10,8
B4	4,0	20,1	10,9
B5	4,6	13,4	10,8
B6	1,5	70,6	10,5
B7	3,0	27,8	10,8

ES 2 676 554 T3

B8	6,1	6,2	11,8
B9	0,8	144	10,1
B11	4,9	12,3	11,2

Ejemplo 1: producción de composición de pintura libre de cromo CF1

5 Se calentó resina epoxi (nombre comercial: JER 1009, resina epoxi de tipo bisfenol-A, producida por Mitsubishi Kagaku Co., 80 partes) y se disolvió en 120 partes de un disolvente mixto (disolvente aromático (nombre comercial: Solvesso 100, producido por Exxon Mobil Chemical Co.)/ciclohexanona/n-butanol=55/27/18 (proporción en masa)) utilizando un matraz que había sido dotado de aparato de agitación, un condensador y un termómetro, y se obtuvo una solución de resina epoxi que formó un componente (A) formador de película de pintura. A continuación, se añadieron 30 partes de ciclohexanona y 30 partes de disolvente aromático (nombre comercial: Solvesso 150, producido por Exxon Mobil Chemical Co.) a 200 partes de dicha solución de resina epoxi, se añadieron 15 partes del pigmento antióxido B1 y se dispersaron en un molino triturador de arena hasta alcanzar el tamaño de grano entre 20 y 25 µm y se obtuvo una base de molienda. Se añadieron a dicha base de molienda un compuesto de isocianato bloqueado (nombre comercial: Desmodur BL-3175, producido por Sumika Beyer Urethane Co., 21 partes) y 0,3 partes de dilaurato de dibutilestano (DBTDL, por sus siglas en inglés) y se mezclaron uniformemente, obteniendo la composición de pintura libre de cromo CF1.

15 Ejemplos 2 a 34 y Ejemplos comparativos 1 a 11: producción de las composiciones de pintura libre de cromo CF2 a 45.

Se obtuvieron las composiciones de pintura libre de cromo CF2 a 45 utilizando el mismo método que en el Ejemplo 1 de acuerdo con las composiciones de mezcla mostradas en las Tablas 2 a 8.

Tabla 2

		Ej.1	Ej.2	Ej.3	Ej.4	Ej.5	Ej.6	Ej.7
Composición de pintura libre de cromo		CF1	CF2	CF3	CF4	CF5	CF6	CF7
(A) Resina formadora de película de pintura	Solución de resina epoxi (Nota 1)	200	200	200	200	200	200	200
	Resina epoxi modificada (Nota 2)							
	Resina de poliéster (Nota 3)							
(C) Agente reticulante	Compuesto de poliisocianato bloqueado (Nota 4)	21	21	21	21	21	21	21
	Resina de melamina (Nota 5)							
(B) Pigmento antióxido	B1				45			
	B2					45		
	B3	15	45	70				
	B4						45	
	B5							45
	B6							
	B7							
	B8							
	B9							
	B10							
	B11							
Pigmento	Dióxido de titanio (Nota 9)							

ES 2 676 554 T3

	Caolín (Nota 10)							
	Sulfato de bario precipitado (Nota 11)							
	Polvo fino de sílice (Nota 12)							
Catalizador de curado	DBTDL (Nota 13)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Disolvente orgánico	Disolvente aromático (Nota 14)	30	30	30	30	30	30	30
	Ciclohexanona	30	30	30	30	30	30	30
Componente(B) / {Componente (A) + Componente (C) } (% en masa)		16%	47%	73%	47%	47%	47%	47%
Componente (C) / Componente (A) (% en masa)		20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%
Pintura	Adhesión sobre la lámina base de acero	○	○	○	○	○	○	○
	Agua en ebullición	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
Evaluación del rendimiento de la película	Resistencia (anomalías de la película de pintura)							
	Resistencia al agua en ebullición (adhesión sobre lámina base de acero)	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
	Trabajabilidad de flexión (2T)	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
	Trabajabilidad de flexión (3T)	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
	Resistencia a la corrosión (4T parte tratada por flexión)	○	☉	☉	○	☉	☉	☉
	Resistencia a la corrosión (parte cortada en X)	○	☉	☉	☉	☉	☉	☉
	Resistencia a la corrosión (parte de borde)	○	☉	☉	☉	☉	☉	○

Tabla 3

	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14
Composición de pintura libre de cromo	CF8	CF9	CF10	CF11	CF12	CF13	CF14
(A) Resina formadora de película de pintura	Solución de resina epoxi (Nota 1)	200	200	200	200	200	200
	Resina epoxi modificada (Nota 2)						
	Resina de poliéster (Nota 3)						
(C) Agente reticulante	Compuesto de poliisocianato bloqueado (Nota 4)	21	21	21	21	21	16

ES 2 676 554 T3

	Resina de melamina (Nota 5)							5
(B) Pigmento antióxido	B1							
	B2							
	B3					45	45	45
	B4							
	B5							
	B6	45						
	B7		45					
	B8							
	B9							
	B10			45				
	B11				45			
Pigmento	Dióxido de titanio (Nota 9)					15	15	
	Caolín (Nota 10)					5	5	
	Sulfato de bario precipitado (Nota 11)					5		
	Polvos finos de sílice (Nota 12)						5	
Catalizador de curado	DBTDL (Nota 13)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Disolvente orgánico	Disolvente aromático (Nota 14)	30	30	30	30	30	30	30
	Ciclohexanona	30	30	30	30	30	30	30
Componente (B) /{Componente (A) + Componente (C)} (% en masa)		47%	47%	47%	47%	47%	47%	47%
Componente (C)/ Componente (A) (% en masa)		20%	20%	20%	20%	20%	20%	19%
Evaluación del rendimiento de la película de pintura	Adhesión sobre lámina base de acero	○	○	○	○	○	○	○
	Resistencia al agua en ebullición (anomalías de la película de pintura)	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
	Resistencia al agua en ebullición (adhesión sobre lámina base de acero)	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
	Trabajabilidad de flexión (2T)	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
	Trabajabilidad de flexión (3T)	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
	Resistencia a la corrosión (4T parte tratada por flexión)	○	☉	○	○	☉	☉	☉
	Resistencia a la corrosión (parte cortada en X)	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉

ES 2 676 554 T3

	Resistencia a la corrosión (parte de borde)	○	⊗	○	○	⊗	⊗	⊗

Tabla 4

		Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20	Ej. 21
Composición de pintura libre de cromo		CF15	CF16	CF17	CF18	CF19	CF20	CF21
(A) Resina formadora de película de pintura	Solución de resina epoxi (Nota 1)	200	200					
	Resina epoxi modificada (Nota 2)			200				
	Resina de poliéster (Nota 3)				145	145	145	145
(C) Agente reticulante	Compuesto de poliisocianato bloqueado (Nota 4)		50	60	21	21	21	21
	Resina de melamina (Nota 5)	10						
(B) Pigmento antióxido	B1							45
	B2							
	B3	45	45	45	15	45	70	
	B4							
	B5							
	B6							
	B7							
	B8							
	B9							
	B10							
	B11							
Pigmento	Dióxido de titanio (Nota 9)							
	Caolín (Nota 10)							
	Sulfato de bario precipitado (Nota 11)							
	Polvos finos de sílice (Nota 12)							
Catalizador de curado	DBTDL (Nota 13)	0	0,6	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Disolvente orgánico	Disolvente aromático (Nota 14)	30	30	30	30	30	30	30
	Ciclohexanona	30	30	30	30	30	30	30
Componente (B)/(Componente (A) + Componente (C)) (% en masa)		52%	38%	36%	16%	47%	73%	47%
(C) Componente/(A) Componente (% en masa)		8%	47%	56%	20%	20%	20%	20%

ES 2 676 554 T3

Evaluación del rendimiento de la película de pintura	Adhesión sobre lámina base de acero	○	○	○	○	○	○	○
	Resistencia al agua en ebullición (anomalías de la película de pintura)	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
	Resistencia al agua en ebullición (adhesión sobre lámina base de acero)	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
	Trabajabilidad de flexión (2T)	○	○	○	⊗	⊗	⊗	⊗
	Trabajabilidad de flexión (3T)	⊗	⊗	○	⊗	⊗	⊗	⊗
	Resistencia a la corrosión (4T parte sometida a flexión)	⊗	⊗	○	○	⊗	⊗	○
	Resistencia a la corrosión (parte cortada en X)	⊗	⊗	⊗	○	⊗	⊗	⊗
	Resistencia a la corrosión (parte de borde)	⊗	⊗	⊗	○	⊗	⊗	⊗

Tabla 5

		Ej. 22	Ej. 23	Ej. 24	Ej. 25	Ej. 26	Ej. 27	Ej. 28
Composición de pintura libre de cromo		CF22	CF23	CF24	CF25	CF26	CF27	CF28
(A) Resina formadora de película de pintura	Solución de resina epoxi (Nota 1)							
	Resina epoxi modificada (Nota 2)							
	Resina de poliéster (Nota 3)	145	145	145	145	145	145	145
(C) Agente reticulante	Compuesto de poliisocianato bloqueado (Nota 4)	21	21	21	21	21	21	21
	Resina de melamina (Nota 5)							
(B) Pigmento antióxido	B1							
	B2	45						
	B3							
	B4		45					
	B5			45				
	B6				45			
	B7					45		
	B8							

ES 2 676 554 T3

	B9							
	B10						45	
	B11							45
Pigmento	Dióxido de titanio (Nota 9)							
	Caolín (Nota 10)							
	Sulfato de bario precipitado (Nota 11)							
	Polvos finos de sílice (Nota 12)							
Catalizador de curado	DBTDL (Nota 13)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Disolvente orgánico	Disolvente aromático (Nota 14)	30	30	30	30	30	30	30
	Ciclohexanona	30	30	30	30	30	30	30
Componente (B)/{Componente (A) + Componente (C)} (% en masa)		47%	47%	47%	47%	47%	47%	47%
Componente (C)/Componente (A) (% en masa)		20%	20%	20%	20%	20%	20%	20%
Evaluación del rendimiento de la película de pintura	Adhesión sobre lámina base de acero	○	○	○	○	○	○	○
	Resistencia al agua en ebullición (anomalías de la película de pintura)	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
	Resistencia al agua en ebullición (adhesión sobre lámina base de acero)	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
	Trabajabilidad de flexión (2T)	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
	Trabajabilidad de flexión (3T)	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
	Resistencia a la corrosión (4T parte sometida a flexión)	⊗	⊗	⊗	○	⊗	○	○
	Resistencia a la corrosión (parte cortada en X)	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
	Resistencia a la corrosión (parte de borde)	⊗	⊗	○	○	⊗	○	○

Tabla 6

		Ej. 29	Ej. 30	Ej. 31	Ej. 32	Ej. 33	Ej. 34
Composición de pintura libre de cromo		CF29	CF30	CF31	CF32	CF33	CF34
(A) Resina formadora de película de pintura	Solución de resina epoxi (Nota 1)						
	Resina epoxi modificada (Nota 2)						

ES 2 676 554 T3

	Resina de poliéster (Nota 3)	145	145	145	145	145	145
(C) Agente reticulante	Compuesto de poliisocianato bloqueado (Nota 4)	21	21	16		50	60
	Resina de melamina (Nota 5)			5	10		
(B) Pigmento antióxido	B1						
	B2						
	B3	45	45	45	45	45	45
	B4						
	B5						
	B6						
	B7						
	B8						
	B9						
	B10						
	B11						
Pigmento	Dióxido de titanio (Nota 9)	15	15				
	Caolín (Nota 10)	5	5				
	Sulfato de bario precipitado (Nota 11)	5					
	Polvos finos de sílice (Nota 12)		5				
Catalizador de curado	DBTDL (Nota 13)	0,3	0,3	0,3	0	0,6	0,6
Disolvente orgánico	Disolvente aromático (Nota 14)	30	30	30	30	30	30
	Ciclohexanona	30	30	30	30	30	30
Componente (B)/{Componente (A) + Componente (C)} (% en masa)		47%	47%	47%	52%	38%	36%
Componente (C)/Componente (A) (% en masa)		20%	20%	19%	8%	47%	56%
	Adhesión sobre lámina base de acero	○	○	○	○	○	○
Evaluación del rendimiento de la película de pintura	Resistencia al agua en ebullición (anomalías de la película de pintura)	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
	Resistencia al agua en ebullición (adhesión sobre lámina base de acero)	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
	Trabajabilidad de flexión (2T)	⊗	⊗	⊗	○	○	○
	Trabajabilidad de flexión (3T)	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	○
	Resistencia a la corrosión (4T parte sometida a flexión)	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	○

ES 2 676 554 T3

	Resistencia a la corrosión (parte cortada en X)	☉	☉	☉	☉	☉	☉
	Resistencia a la corrosión (parte de borde)	☉	☉	☉	☉	☉	☉

Tabla 7

		Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6
Composición de pintura libre de cromo		CF35	CF36	CF37	CF38	CF39	CF40
(A) Resina formadora de película de pintura	Solución de resina epoxi (Nota 1)	200	200	200	200	200	200
	Resina epoxi modificada (Nota 2)						
	Resina de poliéster (Nota 3)						
(C) Agente reticulante	Compuesto de poliisocianato bloqueado (Nota 4)	21	21	21	21	21	21
	Resina de melamina (Nota 5)						
(B) Pigmento antióxido	B1						
	B2						
	B3						8
	B4						
	B5						
	B6						
	B7						
	B8				45		
	B9					45	
	B10						
	B11						
Otros pigmentos antióxido	Pentaóxido de vanadio (Nota 6)	45	20				
	Óxido de magnesio (Nota 7)		25				
	Vanadato de calcio (Nota 8)			45			
Pigmento	Dióxido de titanio (Nota 9)						
	Caolín (Nota 10)						
	Sulfato de bario precipitado (Nota 11)						
	Polvos finos de sílice (Nota 12)						
Catalizador de	DBTDL (Nota 13)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

ES 2 676 554 T3

curado							
Disolvente orgánico	Disolvente aromático (Nota 14)	30	30	30	30	30	30
	Ciclohexanona	30	30	30	30	30	30
Componente (B)/{Componente (A) + Componente (C)} (% en masa)		0%	0%	0%	47%	47%	8%
(C) Componente/(A) Componente (% en masa)		20%	20%	20%	20%	20%	20%
Evaluación del rendimiento de la película de pintura	Adhesión sobre lámina base de acero	○	○	○	○	○	○
	Resistencia al agua en ebullición (anomalías de la película de pintura)	⊗	X	⊗	⊗	○	⊗
	Resistencia al agua en ebullición (adhesión sobre lámina base de acero)	⊗	X	⊗	⊗	X	⊗
	Trabajabilidad de flexión (2T)	⊗	○	○	○	○	⊗
	Trabajabilidad de flexión (3T)	⊗	⊗	○	○	○	⊗
	Resistencia a la corrosión (4T parte sometida a flexión)	X	X	X	○	X	⊗
	Resistencia a la corrosión (parte cortada en X)	○	X	○	○	X	○
	Resistencia a la corrosión (parte de borde)	X	X	X	X	X	X

Tabla 8

		Ej. comp. 7	Ej. comp. 8	Ej. comp. 9	Ej. comp. 10	Ej. comp. 11
Composición de pintura libre de cromo		CF41	CF42	CF43	CF44	CF45
(A) Resina formadora de película de pintura	Solución de resina epoxi (Nota 1)	200				
	Resina epoxi modificada (Nota 2)					
	Resina de poliéster (Nota 3)		145	145	145	145
(C) Agente reticulante	Compuesto de poliisocianato bloqueado (Nota 4)	21	21	21	21	21
	Resina de melamina (Nota 5)					
	B1					
	B2					
	B3	90			8	90
	B4					

ES 2 676 554 T3

(B) Pigmento antióxido	B5					
	B6					
	B7					
	B8		45			
	B9			45		
	B10					
	B11					
Otros pigmentos antióxido	Pentaóxido de vanadio (Nota 6)					
	Óxido de magnesio (Nota 7)					
	Vanadato de calcio (Nota 8)					
Pigmento	Dióxido de titanio (Nota 9)					
	Caolín (Nota 10)					
	Sulfato de bario precipitado (Nota 11)					
	Polvos finos de sílice (Nota 12)					
Catalizador de curado	DBTDL (Nota 13)	0,3	0,3	0,3	0,6	0,3
Disolvente orgánico	Disolvente aromático (Nota 14)	30	30	30	30	30
	Ciclohexanona	30	30	30	30	30
Componente (B)/{Componente (A) + Componente (C)} (% en masa)		94%	47%	47%	8%	94%
Componente (C)/Componente (A) (% en masa)		20%	27%	27%	27%	27%
Evaluación del rendimiento de la película de pintura	Adhesión sobre lámina base de acero	x	o	o	o	x
	Resistencia al agua en ebullición (anomalías de la película de pintura)	o	⊗	o	⊗	o
	Resistencia al agua en ebullición (adhesión sobre lámina base de acero)	x	⊗	X	⊗	X
	Trabajabilidad de flexión (2T)	o	o	o	⊗	o
	Trabajabilidad de flexión (3T)	o	⊗	o	⊗	o
	Resistencia a la corrosión (4T parte sometida a flexión)	X	o	X	⊗	X
	Resistencia a la corrosión (parte cortada en X)	⊗	o	X	o	⊗
	Resistencia a la corrosión (parte de borde)	X	X	X	X	X

ES 2 676 554 T3

Se indican a continuación los datos de cada uno de los componentes mezclados que se muestran en las Tablas 2 a 8.

5 (Nota 1) Se obtuvo la solución de resina epoxi mediante calentamiento y disolución de 80 partes de resina epoxi (nombre comercial: jER 1009, producido por Mitsubishi Kagaku Co., resina epoxi de tipo bisfenol-A, fracción sólida de resina 100% en masa, equivalente epoxi: 2.500 a 3.500, peso molecular medio en número: 3.800) en 120 partes de disolvente mixto (disolvente aromático (nombre comercial: Solvesso 100, producido por Exxon Mobil Chemicals Co.)/ciclohexanona/n-butanol)=55/27/18).

(Nota 2) Resina epoxi modificada (nombre comercial: Epiclón H-304-40, producido por DIC Co., resina epoxi modificada con dietanolamina, fracción sólida de resina: 40% en masa, peso molecular medio en número: 3.500)

10 (Nota 3) Resina de poliéster (nombre comercial: LH-822, producido por Ebonik Degussa Co., fracción sólida de resina: 55% en masa, peso molecular medio en número: 5.000, valor de grupo hidroxilo: 50 mg de KOH/g)

(Nota 4) Compuesto de poliisocianato bloqueado (nombre comercial: Desmodur BL-3175, producido por Sumika Beyer Urethane Co., compuesto de poliisocianato de tipo isocianurato de HDI bloqueado con oxima de metil etil cetona, fracción sólida de resina: 75% en masa, NCO: aproximadamente 11,1% en masa).

15 (Nota 5) Resina de melamina n-butilada (nombre comercial: Yuban 122, producida por Mitsui Kagaku Co., fracción sólida de resina: 60% en masa).

(Nota 6) Pentaóxido de vanadio: reactivo comercial.

(Nota 7) Óxido de magnesio: reactivo comercial.

(Nota 8) Vanadato de calcio: reactivo comercial.

20 (Nota 9) Dióxido de titanio (nombre comercial: R-960, producido por DuPont Co.).

(Nota 10) Caolín (nombre comercial Hydrite MS, producido por Imerys Minerals Co.).

(Nota 11) Sulfato de bario precipitado (nombre comercial: SS-50, producido por Sakai Kagaku Kogyo Co.).

(Nota 12) Polvos finos de sílice (nombre comercial Nipsil E-200A, producido por Toso Silica Co.).

(Nota 13) DBTDL (producido por Nitto Kase Co., fracción no volátil 100%).

25 (Nota 14) Disolvente aromático (nombre comercial: Solvesso 150, producido por Exxon Mobil Chemical Co.).

Las probetas sobre las que se utilizó una composición de pintura libre de cromo de la presente invención a modo de pintura base se prepararon utilizando el método descrito de manera general a continuación con cada una de las composiciones de pintura libre de cromo CF1 a CF45 y se llevaron a cabo evaluaciones de rendimiento de las películas de pintura.

30 Preparación de las probetas

Se utilizó una composición de pintura libre de cromo de la presente invención para el recubrimiento con un recubridor de barra, de manera que proporcionase un grosor de película seca de 5 μm sobre una lámina de acero recubierta con aleación de aluminio/cinc de 0,35 mm de grosor que había sido sometida a un tratamiento de formación química y se homeó en un secador por corriente de aire caliente durante 40 segundos con una temperatura máxima alcanzada por la lámina de 210°C y se formó una película de pintura base. Se utilizó una pintura de acabado a base de resina de poliéster (nombre comercial: Precolor HD0030, producida por BASF Coatings Japan Co. Ltd., color marrón) para recubrir la película de pintura base utilizando un recubridor de barra, de manera que proporcionase un grosor de película seca de 15 μm y se homeó en un secador por corriente de aire caliente durante 40 segundos con una temperatura máxima alcanzada por la lámina de 220°C, se formó una película de pintura de acabado y se obtuvo una probeta.

35 La probeta obtenida se sometió a las evaluaciones de rendimiento de la película de pintura indicadas a continuación y los resultados se han mostrado en las Tablas 2 a 8.

Adhesión sobre la lámina base de acero

45 Se formó un patrón enrejado de cien cuadrados de 1 mm x 1 mm en la película de pintura de una probeta utilizando una cuchilla. La parte de la película de pintura sobre la que se había formado el patrón se sacó de la cara inversa de la probeta con un punzón de manera que la distancia entre la superficie sacada de la probeta y la punta del punzón fuese de 6 mm según la máquina de ensayo Erichsen. A continuación, se enganchó una cinta de celofán y se adhirió firmemente sobre la parte enrejada de la película de pintura sacada y se desprendió en una acción con el final de la cinta en ángulo de 45°, se observó el estado del patrón y se realizó una evaluación basándose en los criterios siguientes:

50

○: no se observó pelado de la película de pintura.

X: se observó pelado de la película de pintura.

Resistencia al agua en ebullición

5 Se sumergió una probeta durante 2 horas en agua en ebullición y se dejó enfriar durante 2 horas a temperatura ambiente de acuerdo con la norma JIS K 5600-6-2 y después se evaluó la probeta utilizando los métodos (1) y (2), a continuación.

(1) Anormalidades de la película de pintura

Se observó la película de pintura de la probeta respecto de anomalías y se evaluaron basándose en los criterios siguientes:

10 ☉: no se observó ninguna anomalía de la película de pintura.

○: se observó un ligero abultamiento de la película de pintura.

X: se observó un claro abultamiento de la película de pintura.

(2) Adhesión sobre la lámina base de metal

15 Se formó un patrón enrejado de cien cuadrados de 1 mm x 1 mm con una cuchilla en la película de pintura de una probeta, se enganchó firmemente una cinta de celofán sobre la parte enrejada y se desprendió con el final de la cinta en ángulo de 45° de acuerdo con la norma JIS-K 5600-5-6, se observó el estado del patrón y se realizó una evaluación de acuerdo con "Tabla 1. Clasificación de los resultados de ensayo", de la norma JIS K 5600-5-6.

☉: clase 0

○: clase 1

20 X: clases 2 a 5

Trabajabilidad de flexión

25 Se flexó una probeta en 180° de manera que se insertasen láminas similares a la probeta. En este ensayo, el número de láminas similares a la probeta en la probeta se indica como 0T, 2T, etc. Por ejemplo, 0T indica que la probeta se dobló sin inserción de ninguna lámina similar a la probeta y 2T indica que la probeta se flexó de manera que se insertaron dos láminas similares a la probeta. En la evaluación del rendimiento de la presente invención se llevaron a cabo ensayos 2T y 3T y se enganchó firmemente cinta de celofán sobre la parte distal después de la flexión, se desprendió la cinta en una acción con el final de la cinta en ángulo de 45° y se realizó una evaluación basada en los criterios siguientes dependientes del estado de pelado de la película de pintura:

☉: no se observó pelado de la película de pintura.

30 ○: se observó un ligero pelado de la película de pintura.

X: se observó pelado de la película de pintura.

Resistencia a la corrosión

Se prepararon probetas de resistencia a la corrosión de acuerdo con (1) a (3), a continuación.

35 (1) Se cortó una probeta de 70 mm x 150 mm de manera que la parte de borde de la probeta presentase una rebaba orientada frente a la cara sobre la que se había formado la película de pintura (rebaba hacia arriba) y una rebaba orientada frente a la cara opuesta a la cara sobre la que se había formado la película de pintura (rebaba hacia abajo).

(2) La probeta se sometió a flexión 4T.

40 (3) Se realizó un corte en X de una profundidad suficiente para alcanzar la superficie del material base en la parte intermedia de la película de pintura sobre la cara sobre la que se había formado la película de pintura de manera que no se extendiese sobre la parte flexada 4T de (2).

45 La probeta de resistencia a la corrosión preparada se sometió a un ensayo de salpicadura de agua salada (SST, por sus siglas en inglés) de 500 horas de duración de acuerdo con la norma JIS K5600-7-1 y se evaluó el estado de la parte de borde, de la parte flexada 4T y de la parte cortada en X de la probeta de resistencia a la corrosión después del ensayo basándose en los criterios siguientes:

Parte de borde

Se midieron las anchuras de fluencia del borde de la rebaba hacia arriba y de la rebaba hacia abajo y se evaluaron basándose en los criterios siguientes:

☉: el valor medio de la fluencia del borde de la rebaba hacia arriba y de la rebaba hacia abajo fue inferior a 4 mm.

- 5 ○: el valor medio de la anchura de la fluencia del borde de la rebaba hacia arriba y de la rebaba hacia abajo fue de por lo menos 4 mm pero inferior a 10 mm.

X: el valor medio de la anchura de la fluencia del borde de la rebaba hacia arriba y de la rebaba hacia abajo fue de 10 mm o superior.

Probeta de flexión 4T

- 10 Se evaluó el estado de incidencia de óxido blanco en la parte distal, en donde se había realizado la flexión, basándose en los criterios siguientes:

☉: no se observó prácticamente óxido blanco.

○: se observó una pequeña cantidad de óxido blanco.

X: se observó óxido blanco.

- 15 Probeta de corte en X

Se observó el estado de incidencia de óxido blanco de la parte cortada en X y se midió la anchura de la película de pintura hinchada y se evaluó basándose en los criterios siguientes:

☉: no se observó prácticamente óxido blanco y la anchura de la película de pintura abultada es inferior a 2 mm.

- 20 ○: se observó cierta cantidad de óxido blanco y la anchura de la película de pintura abultada fue de por lo menos 2 mm aunque inferior a 5 mm.

X: se observó óxido blanco y la anchura de la película de pintura abultada fue de 5 mm o superior.

REIVINDICACIONES

1. Composición de pintura libre de cromo que incluye resina formadora de película de pintura (A), pigmento antióxido (B), que comprende por lo menos un tipo de compuesto basado en $MgO-V_2O_5$ amorfo y agente reticulante (C), caracterizada por que la proporción de contenido en masa del pigmento antióxido anteriormente indicado (B) es de 10 a 80% en masa con respecto a la suma de la masa de fracción sólida de resina de la resina formadora de película de pintura (A) anteriormente indicada y el agente reticulante (C) anteriormente indicado, y el contenido total de iones eluidos en una solución acuosa al 10% del pigmento antióxido (B) anteriormente indicado, que se prepara mediante la adición de 10 g del pigmento antióxido (B) a 90 g de agua sometida a intercambio iónico y la preparación de una suspensión líquida y seguido de la agitación vigorosa de la suspensión líquida durante 1 minuto, y dejando en reposo a temperatura ambiente durante 24 horas, es de 10 ppm a 100 ppm, el contenido total de iones eluidos de la solución acuosa al 10% en masa del pigmento antióxido (B) en la presente invención es el valor obtenido mediante la extracción del líquido sobrenadante de la solución acuosa al 10% en masa del pigmento antióxido (B) y la medición utilizando un aparato de análisis de emisión ICP, y en la que el pH de una solución acuosa al 10% en masa del pigmento antióxido (B) anteriormente indicada es de 9,0 a 11,0.
2. Composición de pintura libre de cromo, según la reivindicación 1, en la que el pigmento antióxido (B) anteriormente indicado incluye vanadio y magnesio como elementos estructurales y la proporción molar del magnesio anteriormente indicado con respecto al vanadio anteriormente indicado es de 1,7 a 5,0.
3. Composición de pintura libre de cromo, según la reivindicación 1 o 2, en la que la resina formadora de película de pintura (A) anteriormente indicada es por lo menos un tipo de resina formadora de película de pintura seleccionado de entre las resinas epoxi que contienen grupos hidroxilo, de peso molecular medio en número de 400 a 10.000, y de entre las resinas de poliéster que contienen grupos hidroxilo, de peso molecular medio en número de 500 a 20.000.
4. Composición de pintura libre de cromo, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el agente reticulante (C) anteriormente indicado es por lo menos un tipo de agente reticulante seleccionado de entre los compuestos de poliisocianato bloqueado y resinas de amino, y la proporción de contenido en masa de fracción sólida del agente reticulante (C) anteriormente indicado es de 3% a 60% en masa con respecto a la masa de fracción sólida de la resina formadora de película de pintura (A) anteriormente indicada.
5. Película de pintura que ha sido obtenida mediante recubrimiento con la composición de pintura libre de cromo anteriormente indicada que se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.