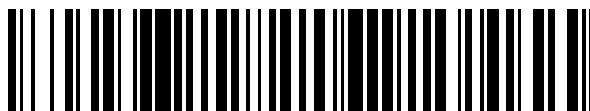


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 188**

51 Int. Cl.:

C23C 22/44	(2006.01)
B05D 3/04	(2006.01)
B05D 7/00	(2006.01)
B05D 1/40	(2006.01)
C09D 5/08	(2006.01)
C09D 175/04	(2006.01)
C09D 7/61	(2008.01)
C08K 3/16	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.04.2014 PCT/JP2014/061094**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014 WO14175194**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2014 E 14788206 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 2990505**

54 Título: **Composición de tratamiento de superficies para una lámina de acero revestida, lámina de acero chapada con tratamiento de superficies y método para su producción**

30 Prioridad:

22.04.2013 JP 2013089484

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

20.05.2019

73 Titular/es:

**NIHON PARKERIZING CO., LTD. (50.0%)
15-1 Nihonbashi 1-chome, Chuo-ku
Tokyo 103-0027 , JP y
NIPPON STEEL & SUMIKIN COATED SHEET
CORPORATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**YAMAMOTO, SHIGEKI;
IKO, TOMOHIRO;
KUDO, EISUKE;
NOMURA, HIROMASA y
OYOKAWA, HIROYUKI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 713 188 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 tratamiento de superficies para una lámina de acero revestida, lámina de acero chapada con tratamiento de superficies y método para su producción

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición acuosa de tratamiento de superficies para formar una capa de tratamiento de superficies que proporciona una excelente resistencia a la corrosión de las partes salientes en una lámina de acero revestida (también denominada "lámina de acero pre-revestida"), una lámina de acero chapada con tratamiento de superficie que tiene esa capa de tratamiento de superficies, un método de producción de la misma, lámina de acero chapada y revestida y método para su producción.

10 Antecedentes de la técnica

En el campo de los materiales de construcción para exteriores, las láminas de acero revestidas que tienen una película orgánica coloreada en su capa más externa son de amplia utilización. Una lámina de acero revestida típica está comprendida por una lámina de acero chapada tratada en su superficie con el fin de conferirle adhesión y cubierta por medio de una película orgánica de una estructura de dos capas comprendida por lacado de imprimación y una capa de revestimiento superior. La lámina de acero revestida tiene propiedades estéticas al mismo tiempo que tiene una capacidad de ser trabajada que la hace capaz de resistir una formación o pliegue en rodillos, etc. y se considera que adquiere una excelente resistencia a la corrosión que hace posible que resista una exposición en el exterior a largo plazo.

La lámina de acero revestida (lámina de acero pre-revestida) es una lámina de acero previamente revestida por el fabricante de láminas de acero para su uso como material que va a ser trabajo. Posteriormente es cortada y conformada por el usuario final. Por esta razón, se considera que requiere una elevada adhesión del lacado capaz de resistir el tratamiento posterior. Además, la lámina es usada a menudo con las partes de las caras finales cortadas expuestas como tales. En una lámina de acero revestida usada en el campo de los materiales de construcción de exteriores, el rendimiento particularmente importante es la resistencia a la corrosión en partes salientes. Las zonas bajo las partes salientes están impedidas de una limpieza por la lluvia, por lo que las partículas de sal marina y otros factores corrosivos portados por el aire se depositan y permanecen allí durante largos períodos sin ser lavados. Como consecuencia, el entorno corrosivo bajo las partes salientes es más grave que el habitual y es conocido que aumenta la corrosión bajo el revestimiento denominado "borde deslizante" que resulta de la corrosión de las partes de las caras de los extremos de corte de la lámina de acero revestida. Es decir, se ha considerado que es necesaria una resistencia a la corrosión de las partes salientes que evite esta corrosión.

Para conferir resistencia a la corrosión, se usó en el pasado una composición de revestimiento que contiene cromo hexavalente, denominada "tratamiento de cromato", excelente en adhesión y resistencia a la corrosión como tratamiento de superficies en una lámina de acero revestida y que contiene un pigmento antioxidante basado en cromo como imprimación, y continúa usándose ampliamente todavía incluso en la actualidad. Sin embargo, debido a la cuestión de la carga medioambiental del cromo hexavalente, en los últimos años, ha habido una fuerte demanda de una lámina de acero revestida exenta de cromato en el campo de los materiales de construcción en exteriores.

Como un agente de tratamiento de superficies para una lámina de acero revestida, por ejemplo, el documento PLT 1 describe un agente de tratamiento de superficies que contiene un agente de acoplamiento de silano y sus condensados hidrolizados, sílice dispersada acuosa, un compuesto de circonio, etc. en relaciones específicas. Además, el documento PLT 2 describe un agente de tratamiento de superficies que contiene un agente de acoplamiento de silano, resina de uretano catiónica, compuesto de Zr y/o compuesto de Ti y un compuesto inorgánico que contiene flúor en relaciones específicas. Sin embargo, estos agentes de tratamiento de superficies son aplicados a la lámina de acero revestida basada en una lámina de acero galvanizada por inmersión caliente en el campo de los aparatos electrodomésticos. Las relaciones de mezcla de los compuestos y los tipos o estructuras de las resinas usadas para obtener un nivel de resistencia a la corrosión exigido en el campo de los materiales de construcción de exteriores no han sido todavía establecidas, por lo que no se puede obtener una suficiente resistencia a la corrosión de las partes salientes mediante la sola aplicación de esta lámina de acero revestida en el campo de los materiales de construcción de exteriores.

El documento PLT 3 describe composiciones de tratamiento de superficies metálicas que contienen estructuras específicas de una resina de poliuretano, compuesto de ácido fosfórico, compuesto de vanadio, compuesto de circonio, compuesto de titanio, compuesto de cobalto, compuesto de níquel, agente de acoplamiento de silano, partículas de sílice, etc. Sin embargo, estas composiciones de tratamiento son usadas para características antioxidantes temporales de materiales metálicos antes de revestir o sin revestir. Cuando en lugar de ello se usan para el tratamiento de superficies de una lámina de acero revestida en la que el mecanismo de corrosión difiere, la acción de elución del agente antioxidante contenido se convierte inversamente en la causa de formación de ampollas de la capa de revestimiento, por lo que no se puede obtener una resistencia a la corrosión suficiente de la lámina de acero revestida. Además, la adhesión de esta composición de tratamiento es de un nivel que prevé el caso de un revestimiento después del tratamiento. Tampoco puede ser obtenido el nivel de adhesión funcional

exigido para la lámina de acero revestida.

El documento PLT 4 describe una lámina de acero chapada con aleación basada en Zn-Al y revestida que es excelente en resistencia a la corrosión, que tiene una capa de chapado de aleación basada Zn-Al sobre la cual se forma una sal de magnesio y se mezcla con una sal de ácido fosfórico a través de una película de conversión química que contiene un compuesto de titanio, compuesto de circonio, fluoruro, etc. Sin embargo, la película de conversión química en principalmente un compuesto flúor u otro ingrediente inorgánico. En un tratamiento exigente, la película de conversión química no puede seguir el tratamiento y no se puede obtener una suficiente adhesión del revestimiento. Incluso cuando esa película de conversión química contiene una resina orgánica, no se puede obtener una suficiente adhesión funcional.

10 Lista de citas

Bibliografía de patentes

PLT 1: publicación de patente japonesa nº 2001-240979A

PLT 2: publicación de patente japonesa nº 2006-328445A

PLT 3: publicación de patente japonesa nº 2009-127057A

15 PLT 4: publicación de patente japonesa nº 2005-169765A

Sumario de la invención

Problema técnico

La presente invención se hizo para resolver los problemas anteriores en la técnica anterior y tiene como objetivo la provisión de una composición acuosa de tratamiento de superficies para una lámina de acero revestida que asegure una suficiente adhesión funcional al mismo tiempo que provoque la formación de una capa de tratamiento de superficies que confiera una excelente resistencia a la corrosión de las partes salientes incluso sin contener cromo y la provisión de una lámina de acero chapada y revestida usando esa composición acuosa de tratamiento de superficies.

Solución al problema

Los inventores se implicaron en estudios intensivos para conseguir el objetivo anterior y, como consecuencia, descubrieron que en una composición de tratamiento de superficies que comprende un compuesto de silicio orgánico específico, ácido hexafluorometálico, resina de uretano que tiene grupos catiónicos específicos, compuesto de vanadio y medio acuoso, restringiendo los grupos catiónicos y el índice de amina total de la resina de uretano a intervalos específicos, se obtiene una capa de tratamiento de superficies que asegura una suficiente adhesión funcional al mismo tiempo que confiere una excelente resistencia a la corrosión de las partes salientes y, por lo tanto, se completó la presente invención.

Es decir, la presente invención es como se define en las reivindicaciones.

Efectos ventajosos de la invención

La lámina de acero chapada y revestida de la presente invención que tiene una capa de tratamiento de superficies formada usando la composición acuosa de tratamiento de superficies para una lámina de acero revestida de la presente invención es excelente en la resistencia a la corrosión de las partes salientes independientemente de que la capa de tratamiento de superficie no contenga cromo, por lo que hace posible que se aligere considerablemente la carga ambiental de la lámina de acero revestida usada en el campo de materiales de construcción. Por lo tanto, la presente invención tiene un valor industrial extremadamente grande.

40 **Breve descripción de los dibujos**

[FIG. 1] La fig. 1 muestra un marco de exposición usado para un ensayo de exposición de las partes salientes.

Descripción de realizaciones

Seguidamente, se explicarán detalles de la presente invención. La composición acuosa de tratamiento de superficies para una lámina de acero revestida de la presente invención comprende un compuesto de silicio orgánico (A), ácido hexafluorometálico (B), resina de uretano (C), compuesto de vanadio (D) y medio acuoso (E) como ingredientes esenciales.

El compuesto de silicio orgánico (A) usado en la presente invención tiene principalmente grupos amino. El compuesto de silicio orgánico (A) se selecciona entre productos hidrolizados y condensados hidrolizados de compuestos de aminosilano y sus mezclas. El compuesto de silicio orgánico (A) es el ingrediente formador de

película y contribuye a la adhesión de la capa de tratamiento de superficies con el material metálico y la adhesión con la capa superior.

Los grupos silanol (-Si-OH) producidos por la hidrólisis de un compuesto de aminosilano forman enlaces químicos fuertes de -Si-O-M a través del material metálico M y el átomo de oxígeno. Además, los grupos orgánicos terminales, es decir, los grupos amino primarios tienen una actividad elevada, por lo que se produce una acción de adsorción con el material metálico M, con lo cual se realiza una excelente adhesión con el material metálico M. Además, debido a la reacción mediante los grupos funcionales orgánicos y los grupos amino primarios de la resina (capa de imprimación) contenida en la capa superior o la acción de enlace de hidrógeno, se realiza una excelente adhesión con la capa superior. Estos acción y efecto del compuesto de silicio orgánico (A) no se producen con agentes de acoplamiento de epoxisilano que tienen grupos glicidilo en sus extremos o agentes de acoplamiento de vinilsilano que tienen grupos de vinilo y se obtienen solamente mediante agentes de acoplamiento de aminosilano que tienen grupos amino primarios.

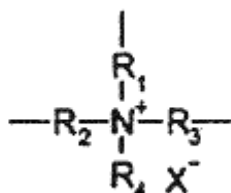
Como compuesto de silicio orgánico (A), se pueden mencionar 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropilmonometildietoxisilano, N-(2-aminoetil)aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)aminopropilmetil-dimetoxisilano, N-(2-aminoetil)aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil)-aminopropilmetil-dietoxisilano, etc. Entre estos, son preferidos 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano y 3-aminopropilmonometildietoxisilano. Estos compuestos pueden ser usados como tipos únicos solos o pueden ser usados como dos tipos o más combinados.

El ácido hexafluorometálico (B) usado en la presente invención contribuye a la adhesión de la capa de tratamiento de superficies con el material metálico y a la resistencia a ácidos, resistencia a álcalis y resistencia a la corrosión. En el procedimiento de formación de la película de la composición acuosa de tratamiento de superficies de la presente invención, la elevación en el pH que acompaña a la reacción de corrosión cerca de la superficie del material metálico provoca que el flúor del ácido hexafluorometálico (B) se disocie y se una al compuesto de silicio. (A) o la resina de uretano (C), con lo que se forma una película de compuesto de material compuesto denso mediante la precipitación en la superficie del material metálico. Esta película precipitada se cree que exhibe un excelente efecto de barrera contra factores corrosivos y contribuye a la resistencia química y la resistencia a la corrosión. Además, haciendo que el ácido hexafluorometálico (B) se aproxime a los grupos amino primarios del compuesto de silicio orgánico (A) en el medio acuoso mediante la fuerza de tipo iónico, en el momento de la formación de la película, los grupos amino primarios del compuesto de silicio orgánico son adsorbidos preferentemente en los ingredientes metálicos derivados del ácido hexafluorometálico (óxidos e hidróxidos metálicos), mientras que la condensación de los grupos silanol del compuesto de silicio orgánico tienen lugar bien y se forma una estructura de película densa. Como consecuencia, se suprime la disolución del compuesto de silicio orgánico (A) en un entorno ácido o alcali, con lo que se contribuye a que se mantenga la adhesión y mejore de la resistencia a la corrosión.

Como el ácido hexafluorometálico (B), se pueden mencionar ácido hexafluorocircónico, ácido hexafluorotitánico, ácido hexafluorosilícico, etc. Entre estos, son preferidos el ácido hexafluorocircónico y el ácido hexafluorotitánico. Estos compuestos pueden ser usados como tipos únicos solos o como dos tipos o más combinados.

En la composición de tratamiento de superficies de la presente invención, una relación $[MF_6/NH_2]$ del número de moles del ácido hexafluorometálico (MF_6) (B) respecto al número de moles de grupos amino primarios (NH_2) del compuesto de silicio (A) es preferentemente de 0,2 a 0,4, más preferentemente de 0,3 a 0,4. Si es menor que 0,2, la resistencia a ácidos y la resistencia a álcalis a veces disminuye, mientras que si está por encima de 0,4, a veces cae la adhesión funcional.

La resina de uretano (C) proporciona estabilidad de la miscibilidad con el compuesto de silicio orgánico (A). La resina de uretano (C) contiene grupos catiónicos representados por la siguiente fórmula general [I].



en la que, R_1 a R_3 , representan, de forma mutuamente independiente, grupos alquilo de C_1 a C_6 o grupos alquileo de C_2 a C_{10} , R_4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1 a C_6 , y X^- representa un contraión aniónico.

La resina de uretano (C) es el ingrediente formador de película de la capa de tratamiento de superficies y confiere flexibilidad y una fuerte dureza a la capa de tratamiento de superficies para realizar así una excelente adhesión funcional. Además, se entrelaza complejamente con el compuesto de silicio orgánico (A) y el ácido hexafluorometálico (B) para formar una película densa y realizar así una resistencia a ácidos, resistencia a álcalis y resistencia a la corrosión.

- La cantidad de los grupos catiónicos que contiene la resina de uretano (C) es de 0,03 a 0,15 mol/kg en intervalo mientras que el índice de amina totales de la resina de uretano (C) es de 1 a 10 mg de KOH/g. La cantidad de los grupos catiónicos y el índice de amina totales contribuyen a la estabilidad de la dispersión acuosa de la resina de uretano (C) y a la miscibilidad con otros ingredientes. Además, manteniendo la cantidad de grupos catiónicos y el índice de amina totales en los intervalos anteriores, es posible asegurar la estabilidad en almacenamiento en forma de una composición de tratamiento de superficies mientras se mejora la resistencia a ácidos y la resistencia a álcalis de la capa de tratamiento de superficies formada. Como consecuencia, se realiza una excelente resistencia a la corrosión de las partes salientes. Si los grupos catiónicos son menos que 0,03 mol/kg, disminuye la estabilidad en almacenamiento de la composición de tratamiento de superficies. Por otra parte, si los grupos catiónicos sobrepasan 0,15 moles/kg, no se puede obtener una suficiente resistencia a la corrosión de las partes salientes. El intervalo preferido de los grupos catiónicos es de 0,06 a 0,12 mol/kg. Si el índice de amina totales es de menos de 1 mg de KOH/g, disminuye la estabilidad en almacenamiento de la composición de tratamiento de superficies. Por otra parte, si el índice de amina totales sobrepasa 10 mg de KOH/g, no se puede obtener una suficiente resistencia a la corrosión de las partes salientes. El intervalo preferido del índice de amina totales es de 1 a 5 mg de KOH/g.
- En la resina de uretano que tiene los grupos catiónicos (C), los ingredientes monómeros formados, es decir, los poliols, poliisocianato y el método de polimerización no están particularmente limitados. Por ejemplo, es posible obtener esta resina seleccionando los materiales individuales y las relaciones de uso del poliéster-poliol, poliéter-poliol, policarbonato-poliol u otro poliol, diisocianato alifático, alicíclico o aromático u otro diisocianato y un compuesto que tenga dos o más grupos hidroxilo u grupos amino y una o más aminas terciarias y/o compuestos de amonio cuaternario habitualmente usados para la producción de una resina de uretano, de forma que el contenido de los grupos catiónicos de la resina de uretano (C) obtenida se sitúe en el intervalo predeterminado anterior y provoque así la policondensación en metiletil-cetona u otro disolvente orgánico inerte, para obtener un prepolímero de uretano y hacerlo reaccionar con ácido fórmico, ácido acético u otro ácido o ácido dimetilsulfúrico u otro agente de cationización para cuaternizar así parte de los grupos amino terciarios.
- Como el poliéster-poliol, se puede mencionar uno obtenido mediante una reacción de esterificación directa y/o reacción de intercambio de ésteres entre un poliol de bajo peso molecular y un ácido carboxílico polivalente o su éster, anhídrido, haluro, etc. o uno obtenido mediante polimerización por condensación de una lactona o un compuesto de ácido hidroxicarboxílico obtenido mediante hidrólisis y apertura del mismo.
- Como el poliol de bajo peso molecular usado para la producción del poliéster-poliol, por ejemplo, se pueden mencionar etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, neopentilglicol, 1,2-butilenglicol, 1,3 -butilenglicol, 1,4-butilenglicol, hexametilenglicol, bisfenol A, bisfenol A hidratado, trimetilol-propano, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 3-metil-2,4-pentanodiol, 2,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 2,4-dietil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 3,5-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 2-metil-1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,3-decanodiol y otros dioles alifáticos; trimetiloletano, trimetilopropano, hexitoles, pentitoles, glicerina, diglicerina, poliglicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol, tetrametilopropano y otros alcoholes trivalentes o alifáticos o alicíclicos, etc.
- Como el ácido carboxílico polivalente usado para la producción de los poliéster-poliols, por ejemplo, se pueden mencionar ácido oxálico, ácido málico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, diácido dodecanoico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-metiladípico, ácido 3-metiladípico, diácido 3-metilpentanoico, diácido 2-metiloctanoico, diácido 3,8-dimetildecanoico, diácido 3,7-dimetildecanoico, ácido dimérico, ácido dimérico hidrogenado y otros ácidos dicarboxílicos alifáticos; ácido ciclohexanodicarboxílico y otros ácidos dicarboxílicos alicíclicos; ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido naftalenodicarboxílico y otros ácidos dicarboxílicos aromáticos; ácido trimelítico, ácido trimésico, ácidos alifáticos trímeros de aceite de ricino y otros ácidos tricarboxílicos; ácido pimélico y otros ácidos tetracarboxílicos o ácidos policarboxílicos saturados. Como los derivados formadores de ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes, se pueden mencionar anhídridos de ácidos, haluros (cloruros, bromuros, etc.), ésteres que tienen alcoholes alifáticos inferiores (éster metílico, éster etílico, éster propílico, éster isopropílico, éster butílico, éster isobutílico, éster amílico, etc.) de estos ácidos carboxílicos polivalentes, etc.
- Como la lactona usada para la producción del poliéster-poliol, se puede citar γ -caprolactona, δ -caprolactona, ϵ -caprolactona, γ -valerolactona, δ -valerolactona, etc.
- Como el poliéter-poliol, por ejemplo, se pueden mencionar etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol y otros aductos de óxido de etileno, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y otros aductos de óxido de propileno, aductos de óxido de etileno y/o óxido propileno de los poliols anteriores, politetrametilenglicol, etc.
- Como el policarbonato-poliol, por ejemplo, se puede usar uno obtenido provocando que el ácido carbónico y un poliol de ácido graso reaccionen mediante esterificación, etc. Específicamente, se pueden mencionar unos obtenidos provocando que reaccionen 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, ciclohexanodimetanol y otros dioles y carbonato de dimetilo, o carbonato de difenilo, fosgeno, etc.
- Como el poliisocianato, por ejemplo, se pueden mencionar diisocianato de tetrametileno, diisocianato de

hexametileno, éster de diisocianato de lisina, diisocianato de xilileno hidrogenado, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano, diisocianato de 2,4'-diclohexilmetano, diisocianato de isoforona, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 1,5-tetrahidronaftaleno, diisocianato de 2, 4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de fenileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de tetrametilxilileno, etc. Entre estos, como los más preferidos, se pueden mencionar diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, éster de diisocianato de lisina, diisocianato de xilileno hidrogenado, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano, diisocianato de 2,4'-diclohexilmetano, diisocianato del isoforona, etc.

Como el compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo o grupos amino y uno o más grupos de amina terciaria y/o amonio cuaternario, por ejemplo, se puede mencionar N,N-dimetiletanolamina, N-metildietanolamina, N,N-dimetiletiletilendiamina, etc. Además, se puede usar también una N,N,N-trimetilolamina o N,N,N-trietanolamina que tenga aminas terciarias. Entre estas, es preferido un compuesto polihidroxilado que tenga un grupo amino terciario y que contenga dos o más hidrógenos activos que tengan reactividad con grupos isocianato.

La resina de uretano (C) tiene preferentemente unidades estructurales policarbonato y unidades estructurales poliéster. Si tiene ambas estructuras, es posible obtener la resistencia a la hidrólisis derivada de las estructuras de poliéster sin que se vea perjudicada la flexibilidad derivada de las unidades estructurales de policarbonato, con lo que es posible formar una película excelente en adhesión funcional y resistencia química.

Una relación en peso de contenido de sólidos [(A+B)/C] del total del compuesto de silicio orgánico (A) y el ácido hexafluorometálico (B) respecto a la resina de uretano (C) es preferentemente de 1,0 a 5,0, más preferentemente de 1,0 a 3,0. Si es menor que 1,0, la resistencia a los ácidos y la resistencia a los álcalis a veces disminuye, mientras que si está por encima de 5,0, a veces disminuye la adhesión funcional.

El compuesto de vanadio (D) contribuye a la resistencia a la corrosión como un inhibidor de la elución (sustancia supresora de la corrosión). En el deslizamiento de bordes, en las partes de las caras de los extremos de corte y bajo la capa de revestimiento, una acción de corrosión sacrificial provoca que se produzca una reacción de disolución del ánodo en la capa de chapado, pero al mismo momento, el compuesto de vanadio contenido en la capa de tratamiento de superficies es eluido, se forma un producto de corrosión con el cinc, el aluminio, etc., eluidos a partir de la capa de chapado y la capa de la superficie de chapado es pasivada, con lo que se suprime el progreso de la corrosión. Como el compuesto de vanadio (D), se pueden mencionar pentaóxido de vanadio, ácido metavanádico HVO_3 , metavanadato de amonio, oxitricloruro de vanadio VOCl_3 , trióxido de vanadio V_2O_3 , dióxido de vanadio, oxisulfato de vanadio VOSO_4 , oxiacetil-acetonato de vanadio $\text{VO}(\text{OC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{COCH}_3)_3$, acetil-acetonato de vanadio $\text{V}(\text{OC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{COCH}_3)_3$, tricloruro de vanadio VCl_3 , etc.

El contenido del compuesto de vanadio (D) es preferentemente de 0,01 a 5,0% en peso con respecto al contenido de sólidos total de la composición de tratamiento de superficies para una lámina de acero revestida, más preferentemente de 0,1 a 1,0% en peso. Si es de menos de 0,01% en peso, el efecto sobre la resistencia a la corrosión a veces se hace menor, mientras que si está por encima de 5,0% en peso, a veces disminuyen la resistencia a los ácidos y la resistencia a los álcalis.

El medio acuoso (E) es habitualmente agua pero, con el fin de mejorar la capacidad de secado de la capa de tratamiento de superficies obtenida, etc., se puede usar conjuntamente una cantidad pequeña (por ejemplo, 10% en volumen o menos del medio acuoso completo) de un alcohol, cetona o un disolvente orgánico soluble en agua basado de cellosolve. De este modo, la composición de tratamiento de superficies de la presente invención para una lámina de acero revestida es una composición acuosa de tratamiento de superficies que tiene un disolvente principal de agua.

La composición acuosa de tratamiento superficies de la presente invención puede contener además, como ingredientes opcionales, un agente tensioactivo para mejorar la humectabilidad, un agente desespumante para suprimir burbujas, etc., con el fin de formar una capa de tratamiento de superficies más uniforme dentro de una gama que no impida la estabilidad en almacenamiento de la composición acuosa de tratamiento de superficies o el efecto de la presente invención.

El pH de la composición acuosa de tratamiento de superficies de la presente invención no está particularmente limitado en la medida en que se pueda conseguir el efecto de la presente invención, pero está preferentemente en el intervalo de 4 a 10, más preferentemente de intervalo de 5 a 7. Si el pH es de menos de 4 o más de 10, tiende a disminuir la estabilidad en almacenamiento. Si es necesario el ajuste del pH, se puede añadir también amoníaco, dimetilamina, trietilamina u otro ingrediente alcalino o ácido acético, ácido fosfórico u otro ingrediente ácido.

La concentración de contenido de sólidos de la composición acuosa de tratamiento de superficies de la presente invención no está particularmente limitada en la medida en que se pueda conseguir el efecto de la presente invención, pero es preferido un intervalo de 1 a 20% en peso. Si la concentración de contenido de sólidos es de menos de 1%, se hace difícil de obtener la cantidad de película buscada, mientras que si está por encima e 20%, ya no se puede asegurar la estabilidad en almacenamiento de la composición acuosa de tratamiento de superficies.

La composición acuosa de tratamiento de superficies de la presente invención se produce añadiendo el compuesto de silicio orgánico (A), ácido hexafluorometálico (B), resina de uretano (C), compuesto de vanadio (D) y otros ingredientes opcionales en la medida necesaria al medio acuoso (E) y agitando la mezcla. El orden de adición de los ingredientes no está particularmente limitado, pero el orden de añadir sucesivamente el compuesto de silicio orgánico (A) y el ácido hexafluorometálico (B) para obtener una mezcla neutralizada, añadiendo seguidamente la resina de uretano (C) es preferido ya que no se provoca una caída de la miscibilidad debida a choque del pH.

La razón por la que se usa una composición acuosa de tratamiento de superficies de la presente invención es hacer posible una capa de tratamiento de superficies que asegure una adhesión funcional suficiente al mismo tiempo que confiera una excelente resistencia a la corrosión de las partes salientes que es como sigue, pero la presente invención y el efecto de la presente invención no debe ser interpretados de forma limitada basándose en estos supuestos.

La corrosión en las partes de las superficies finales de una lámina de acero chapada y revestida en una exposición en exteriores (incluidos entornos de las partes salientes) tiene lugar primero debido a la reacción de disolución anódica debida a la acción de corrosión sacrificial en la capa de chapado de las partes de la cara final de corte y la reacción catódica debida a la oxidación-reducción en el material metálico expuesto. Seguidamente, si el producto de reacción cubre las partes expuestas en las caras finales para inhibir así la corrosión, la parte del cátodo se desplaza hacia la superficie de la capa de chapado bajo la capa de revestimiento cerca de las partes de los bordes. Además, la humedad que penetra o los iones de oxígeno y corrosivos alcanzan la superficie de la capa de chapado, con lo que tiene lugar una reacción catódica y se produce una concentración de álcali. Debido a esto, la capa de chapado y la capa de tratamiento de superficies son invadidas. Los productos de corrosión de los ingredientes de chapado formados se acumularán en la superficie interfacial de capa de revestimiento/chapado dando lugar a la formación de ampollas en la capa de revestimiento. Al mismo tiempo, se forma una parte de ánodo nueva (entorno de ácido concentrado) cerca de las ampollas y aumenta en velocidad de corrosión. Un entorno de las partes salientes resulta un entorno corrosivo más energético que un entorno de exposición general a exteriores ya que las partículas de sal marina portadas en el aire y otros factores corrosivos permanecen durante un período de tiempo prolongado sin ser lavadas. En este entorno corrosivo de una lámina de acero chapada y revestida, se cree que se va a realizar la resistencia a la corrosión de la capa de tratamiento de superficies, ya que incluso en el entorno de ácido concentrado en la parte del ánodo y el entorno de álcali concentrado en la parte del cátodo, la adhesión con la capa de chapado o la capa de imprimación se puede mantener sin que sea invadida la capa de tratamiento de superficies, es decir, la película es fuerte en la resistencia a ácidos y resistencia a álcalis.

La composición acuosa de tratamiento de superficies de la presente invención incluye un compuesto de silicio orgánico, ácido hexafluorometálico, resina de uretano, compuesto de vanadio y medio acuoso. Las acciones de los diferentes ingredientes se explicaron con anterioridad. En la presente descripción, se explicará en detalle la acción de la resina de uretano (C) usada en la presente invención. Los inventores se implicaron en estudios repetidos con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión de la capa de tratamiento de superficies y, como consecuencia, descubrieron que la cantidad de grupos catiónicos y el índice de amina total de la resina de uretano están fuertemente implicados en la resistencia a ácidos y la resistencia a álcalis de la película formada y además en la resistencia a la corrosión de las partes salientes.

El índice de amina total de la resina de uretano se convierte en un indicador de la cantidad de grupos funcionales derivados de compuestos que tienen grupos de aminas terciarias y/o amonio cuaternario introducidos en la resina de uretano. Estos grupos funcionales confieren hidrofiliia a la película. Su presencia se convierte en un factor para la disolución de la película formada en un entorno ácido concentrado o un entorno álcali concentrado en corrosión bajo una capa de revestimiento. En la presente invención, los inventores descubrieron que controlando el índice de amina total de la resina de uretano para que sea muy inferior de 1 a 10 mg de KOH/g que en la técnica anterior, se puede realizar una resistencia a la corrosión más excelente.

Sin embargo, surgen otras cuestiones si se hace que el índice de amina total de la resina de uretano sea extremadamente bajo. Si el índice de amina total es bajo, se hace difícil la obtención de la dispersabilidad de la resina de uretano en un medio acuoso, la miscibilidad de los ingredientes esenciales de la presente invención constituidos por el compuesto de silicio orgánico (A) que tiene grupos amino primarios y el ácido hexafluorometálico (B) y la estabilidad en almacenamiento. Por lo tanto, la cantidad de grupos catiónicos de la resina de uretano de la presente invención tiene que ser controlada de 0,03 a 0,15 mol/kg. Al conferir una propiedad iónica a la amina terciaria introducida y/o los grupos amonio cuaternario, debido a la acción de repulsión electrostática de los iones, se obtienen la dispersabilidad acuosa y la miscibilidad con otros ingredientes. Si se confiere más de una propiedad iónica que la necesaria, disminuyen la resistencia química y la resistencia a la corrosión de la película formada, por lo que es un intervalo óptimo. Además, si el índice de amina total de la resina de uretano es bajo, los grupos polares contenidos en la resina se hacen pequeños, por lo que la adhesión funcional de la película formada tiende a disminuir. Por esta razón, la relación [(A+B)/C] del compuesto de silicio orgánico (A) y el ácido hexafluorometálico (B) respecto a la resina de uretano (C) de la presente invención es preferentemente optimizada y el contenido de grupos amino primarios derivados de un compuesto de silicio orgánico en la película formada preferentemente se eleva con el fin de asegurar la adhesión funcional. Mediante el uso de la composición acuosa de tratamiento de superficies así indicada, se cree que resulta posible formar una capa de tratamiento de superficies que proporcione una excelente resistencia a ácidos o resistencia a álcalis y además una resistencia a la corrosión de las partes

salientes que nunca existió con anterioridad.

Seguidamente se explicarán la lámina de acero chapada tratada en la superficie y la lámina de acero chapada y revestida que tiene la capa de tratamiento de superficies formada usando la composición acuosa de tratamiento de superficies de la presente invención.

- 5 Como el material tratable de la lámina de acero chapada, se pueden usar una lámina de acero galvanizada sumergida en caliente, una lámina de acero galvanizada que contiene aluminio, una lámina de acero electrogalvanizada, una lámina de acero galvanorrecocida, una lámina de acero chapada con cinc-níquel, una lámina de acero chapada con cinc-cobalto, una lámina de acero galvanizada por depósito de vapor, una lámina de
10 acero chapada con níquel, una lámina de acero chapada con estaño y otras láminas de acero chapadas generalmente conocidas. Una lámina de acero chapada particularmente preferida incluye una lámina de acero chapada con aleación de Zn-55% Al-1,6% Al Si sumergida en caliente (nombre del producto: "lámina de acero Galvalume"), una lámina de acero chapada con aleación Zn-Al-Mg-Si-Cr-Ca (Sr) que tiene una capa de chapado comprendida, en % en peso, por Al: 25 a 75%, Mg: 0,1 a 10%, Si: 1 a 7,5%, Cr: 0,05 a 5,0% y al menos uno de Ca y Sr: 0,001 a 0,5% y tiene un resto de Zn e impurezas inevitables, y una lámina de acero chapada con aleación de Zn-
15 Al-Mg-Si que tiene una capa de chapado comprendida, en % en peso, por Al: 2 a 19%, Mg: 1 a 10% y Si: 0,01 a 2% y tiene un resto de Zn e impurezas inevitables. Cuando se usan estas láminas de acero galvanizadas que contienen aluminio, resulta más apreciable la acción de pasivación de los productos de corrosión formados por el ácido hexafluorometálico (B) y el compuesto de vanadio (D) contenidos en la capa de tratamiento de superficies y los ingredientes eluidos a partir de la capa de chapado. Aparte de esto, debido al efecto sinérgico con la elevada
20 resistencia a la corrosión de la propia capa de chapado, se puede realizar una excelente resistencia a la corrosión de las partes salientes.

Antes del tratamiento de superficies mediante la composición acuosa de tratamiento de superficies de la presente invención, aunque no es esencial, habitualmente pueden ser separados el aceite y la suciedad que están adheridos
25 al material metálico tratable lavando por medio de un agente desengrasante, lavando por medio de agua caliente, lavando por medio de un ácido, lavando por medio de un álcali, lavando por medio de un disolvente, etc., adecuadamente combinados. Además, antes del tratamiento mediante la composición acuosa de tratamiento de superficies de la presente invención, la superficie puede ser ajustada con la finalidad de mejorar adicionalmente la resistencia a la corrosión del material metálico y la adhesión de la película de tratamiento de superficies y el material metálico. El método para ajustar la superficie no está particularmente limitado, pero se puede mencionar un
30 tratamiento químico que provoque que el Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mn, Zr, Ti, V u otro metal se deposite en la superficie de la lámina de acero chapada, tratamiento químico mediante fosfato, etc. En el lavado de la superficie del material metálico, la superficie es preferentemente aclarada después del lavado con el fin de que el agente de lavado no permanezca en la superficie del material metálico.

La lámina de acero chapada tratada en la superficie de la presente invención es producida mediante un método de
35 preparación que incluye una etapa de revestimiento de la lámina de acero chapada con la composición acuosa de tratamiento de superficies de la presente invención, calentándola seguidamente para secarla sin aclarar para formar así una capa de tratamiento de superficies en la superficie.

El método de aplicación no está particularmente limitado. Por ejemplo, se puede mencionar el método de dispositivo de revestimiento de rodillos, método de inmersión, método de pulverización, método de aplicación de capas
40 mediante barras, etc. Además, la temperatura de la composición de tratamiento de superficies en el momento de la aplicación no está particularmente limitada, pero es preferido de 10 a 40 °C. El método de secado no está particularmente limitado. Se pueden mencionar secado mediante calentamiento usando aire caliente; secado mediante soplado de aire, un horno de aire caliente, un horno de calor por inducción, un horno eléctrico, etc., pero son preferidos el secado mediante calentamiento a través de un horno de aire caliente, horno de calentamiento de
45 inducción, horno eléctrico, etc. Además, la temperatura pico de la lámina de acero en el momento del secado no está particularmente limitada, pero es preferentemente de 70 a 150 °C.

El peso de la película de la capa de tratamiento de superficies formada en la lámina de acero chapada y tratada en la superficie de la presente invención tiene que ser de 0,01 a 0,5 g/m², preferentemente es de 0,01 a 0,2 g/m² y más preferentemente es de 0,01 a 0,1 g/m². Si el peso de la película es de menos de 0,01 g/m², el efecto de la capa de
50 tratamiento de superficies ya no puede ser obtenido, mientras que si está por encima de 0,5 g/m², la película formada adolece fácilmente de fallo cohesivo y disminuye la adhesión funcional.

La lámina de acero chapada y revestida de la presente invención es producida mediante un método de preparación que incluye, después de la etapa de tratamiento de superficies anterior, una etapa de revestimiento de aplicar un revestimiento adicional de una composición de imprimación y calentarlo hasta sequedad para formar una capa de
55 imprimación y una etapa de aplicar una composición de revestimiento superior sobre la capa de imprimación, calentándola seguidamente hasta sequedad hasta provocar la formación de una capa superior. Los métodos de aplicación de la composición de imprimación y la composición de revestimiento superior no están particularmente limitados. Por ejemplo, se puede mencionar el método del dispositivo de revestimiento por rodillos, método de inmersión, método de pulverización, método de aplicación de capas mediante barras, etc. Además, la temperatura de la composición de revestimiento en el momento de aplicación no está particularmente limitada, pero es preferida
60

de 10 a 40 °C. Además, las condiciones de secado no están particularmente limitadas. Se puede mencionar el secado mediante flujo de aire, secado mediante calentamiento usando un horno de aire caliente, horno de calentamiento por inducción, horno eléctrico, etc., pero son preferidos el secado mediante calentamiento a través de horno de aire caliente, horno de calentamiento por inducción, horno eléctrico, etc. Las condiciones de calentamiento y secado no están particularmente limitadas. Por ejemplo, se pueden hacer de 130 a 250 °C y en un tiempo de 10 segundos a 5 minutos. La temperatura pico de la lámina de acero en el momento del secado tampoco está limitada, pero es preferido de 170 a 250 °C.

La capa de imprimación formada en la lámina de acero chapada y revestida de la presente invención tiene preferentemente un grosor seco de 2 a 10 µm. Si es de menos de 2 µm, no puede ser obtenida una resistencia a la corrosión suficiente, mientras que si está por encima de 10 µm, la adhesión funcional tiende a disminuir. Además, la capa superior tiene preferentemente un grosor seco de 5 a 30 µm. Si es de menos de 5 µm, parece que es difícil obtener una apariencia coloreada uniforme y la resistencia a la corrosión tampoco puede ser obtenida de forma suficiente. Además, si está por encima de 30 µm, la adhesión funcional disminuye y el coste resulta desventajoso.

Como la composición de imprimación, se puede usar una resina que tenga grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos amino primarios del compuesto de silicio orgánico (A) contenido en la composición acuosa de tratamiento de superficies y una imprimación exenta de cromato que contenga un pigmento antioxidante distinto de un sistema basado en cromo. La resina anterior puede estar en cualquier forma como en una forma acuosa, una forma basada en disolventes, una forma basada en polvos, etc.

Los grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos amino primarios del compuesto de silicio orgánico (A) en la resina de la composición de imprimación reaccionan con los grupos amino primarios derivados del compuesto de silicio orgánico (A) incluido en la capa de tratamiento de superficie en la etapa de formación de la película de la composición de imprimación para provocar así que la capa de tratamiento de superficies y la capa de imprimación se unan fuertemente y contribuyan a la realización de una excelente adhesión entre la capa de tratamiento de superficies y la capa de imprimación. Los grupos funcionales anteriores se seleccionan entre grupos carboxilo, grupos epoxi, grupos aldehído y grupos cetona. Si tiene estos grupos funcionales, el tipo de resina no está limitado. Puede ser usada una resina basada en poliácido, resina basada en poliéster, resina basada en poliuretano, resina basada en epoxi, resina basada en poliéster, resina basada en polibutiral, resina basada en melamina, resina basada en flúor, etc. Estas pueden ser usadas solas o en forma de dos tipos o más combinados.

El pigmento antioxidante contenido en la composición de imprimación mejora la propiedad de barrera al entorno de la capa de imprimación y eluye también gradualmente en un entorno corrosivo para formar productos de corrosión insolubles con los ingredientes eluidos de la capa de chapado y los ingredientes eluidos desde la capa de tratamiento de superficies y para proteger las partes corroídas, por lo que exhibe un efecto inhibitorio de la corrosión a largo plazo. Como el pigmento antioxidante que antecede, se usan los exentos de cromato generalmente conocidos, por ejemplo, fosfato de cinc, fosfato de hierro, fosfato de aluminio, fosfato de magnesio y otros pigmentos resistentes a la oxidación basados en ácido fosfórico, molibdato de calcio, molibdato de aluminio, molibdato de bario y otros pigmentos preventivos basados en ácido molibdico, óxido de vanadio, vanadato de calcio u otros pigmentos antioxidantes basados en vanadio, sílice de dispersión acuosa, sílice de pirólisis u otra sílice en forma de partículas. Además, se puede mezclar adecuadamente un agente desespumante, adyuvante de dispersión, diluyentes para disminuir la viscosidad de la composición de revestimiento u otro aditivo.

La composición de revestimiento superior no está particularmente limitada en la medida en que contenga una resina y un pigmento colorante. Se puede usar cualquier composición de revestimiento superior habitual para revestimiento. Como el pigmento colorante, se pueden usar pigmentos colorantes inorgánicos y orgánicos conocidos. Por ejemplo, como pigmentos colorantes inorgánicos, se pueden mencionar óxido de titanio (TiO₂), óxido de cinc (ZnO), óxido de circonio (ZrO₂), carbonato de calcio (CaCO₃), sulfato de bario (BaSO₄), alúmina (Al₂O₃), arcilla de caolín, negro de carbón, óxido de hierro (Fe₂O₃, Fe₃O₄), etc., mientras que como pigmentos colorantes orgánicos se pueden mencionar amarillo hansa, naranja de pirazolona, pigmentos azoicos, etc.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se usarán para explicar la presente invención de forma más específica, pero la presente invención no está limitada a estos ejemplos.

Preparación de composición acuosa de tratamiento de superficies

1. Composición del tratamiento de superficies

Ejemplos n^{os} 1 a 35

De acuerdo con cada una de las combinaciones y relaciones de materiales mostradas en la tabla 1, se preparó una composición acuosa de tratamiento de superficies. Se añadió un compuesto de aminosilano a agua desionizada y la mezcla se agitó durante 5 minutos, seguidamente se añadió ácido hexafluorometálico y la mezcla se agitó durante 10 minutos para obtener un producto neutralizado. Seguidamente, se añadieron sucesivamente una resina de uretano y compuesto de vanadio y la mezcla se agitó durante 10 minutos para hacer posible una mezcladura

suficiente y obtener así una composición acuosa de tratamiento de superficies. Se añadió agua desionizada para ajustar la concentración de contenido de sólidos a 7% en peso.

Resina de uretano que tiene grupos catiónicos (C)

(1) Emulsión de resina de uretano basada en poliéter (C1)

- 5 Poliéter-poliol obtenido a partir de 1,4-ciclohexilglicol (a continuación, denominado "poliéter A"): 120 partes en peso, bismetilisocianato de 1,4-ciclohexano: 100 partes en peso, N-metildietanolamina: 10 partes en peso y trimetilolpropano : 5 partes en peso se mantuvieron en N-metil-2-pirrolidona: 100 partes en peso a 70 °C mientras se provocaba una reacción para obtener un prepolímero de uretano A esto se añadió sulfato de dimetilo: 3 partes en peso y la mezcla se hizo reaccionar a 50 °C durante 60 minutos para obtener un prepolímero de uretano catiónico.
10 Seguidamente, se añadió agua desionizada y la mezcla se hizo que se emulsionara y dispersara uniformemente, seguidamente se recuperó la N-metil-2-pirrolidona para obtener una emulsión de resina de poliuretano catiónica.

(2) Emulsión de resina de uretano a base de policarbonato (C2)

- 15 Excepto en cuanto al uso de un polioliol constituido por policarbonato-polioliol obtenido a partir de 1,4-ciclohexano-dimetanol y policarbonatodioliol obtenido a partir de carbonato de difenilo (a continuación, denominado " policarbonato A"): 120 partes en peso, sintetizado del mismo modo que en el apartado C1.

(3) Emulsión de resina de uretano basada en poliéster (C3)

Excepto en cuanto al uso de un polioliol constituido por un poliéster-polioliol obtenido a partir de 1,4-ciclohexilglicol y ácido adípico (a continuación, denominado "poliéster A"): 120 partes en peso, sintetizado del mismo que en el apartado C1.

- 20 (4) Emulsión de resina de uretano basada en poliéter/policarbonato (C4)

Excepto en cuanto al uso de un polioliol constituido por poliéter A: 84 partes en peso y policarbonato A: 36 partes en peso, sintetizado del mismo modo que en el apartado C1.

(5) Emulsión de resina de uretano basada en poliéter/policarbonato (C5)

- 25 Excepto en cuanto al uso de un polioliol constituido por un poliéter-polioliol obtenido a partir de tetrametilenglicol (a continuación, denominado "poliéter B"): 84 partes en peso y policarbonato A: 36 partes en peso, sintetizado del mismo modo que en el apartado C1.

(6) Emulsión de resina de uretano basada en poliéter/policarbonato (C6)

- 30 Excepto en cuanto al uso de un polioliol constituido por el poliéter A: 84 partes en peso y un policarbonato-polioliol obtenido a partir de 1,6-hexanodioliol y carbonato de difenilo (denominado, a continuación, "policarbonato B"): 36 partes en peso, sintetizado del mismo modo que en apartado C1.

(7) Emulsiones de resina de uretano basada en poliéter/policarbonato (C7 a 16)

- 35 Excepto en cuanto al uso de combinaciones y cantidades de los polioliol, isocianatos, aminas introducidas e ingredientes catiónicos mostrados en la tabla 2, sintetizados del mismo modo que en el apartado C1. C13 y C16 son escasas en el emulsionamiento y no consiguieron formar emulsiones, por lo que eran escasas en la capacidad de dispersión acuosa.

Propiedades de resina de uretano catiónico (C)

Cantidad de grupos catiónicos de resina de uretano catiónico (C)

- 40 El valor calculado mediante la siguiente fórmula de cálculo a partir de las cantidades de los materiales de los ingredientes introducidos cuando se sintetizó emulsión de resina de uretano se define como la cantidad de grupos catiónicos. Las cantidades de los grupos catiónicos de las emulsiones de resina de uretano obtenidas se muestran en la tabla 3.

Cantidad de grupos catiónicos

$$\text{mol/kg} = [(G_4)/(G_1 + G_2 + G_3 + G_4)]/H_4 \times 1000$$

en la cual:

- 45 G₁: cantidad de polioliol introducida (g)

G₂: cantidad de isocianato introducida (g)

G₃: cantidad de compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo o un grupo amino y uno o más grupos de amina terciaria y/o amonio cuaternario introducida (g)

G₄: cantidad de ácido neutralizante y/o agente de cationización introducida (g)

H₄: peso molecular de ácido neutralizante y/o agente de cationización introducido (g/mol)

5 Índice de amina total

El valor medido mediante el siguiente método de medición se definió como el "índice de amina total". El índice de amina total de cada emulsión de resina de uretano obtenida se muestra en la tabla 3 .

10 Se tomaron muestras de aproximadamente 3 g de la emulsión de resina de uretano convertida en contenido sólido y se disolvieron mediante la adición de dimetilformamida. Seguidamente, se añadieron varias gotas de un indicador de verde de Bromocresol. Esto fue titulado mediante el uso de solución de titulación de ácido clorhídrico de 0,1 mol/litro. El punto en el que el color cambió de azul a amarillo se estimó como el punto final. La cantidad de solución de titulación se leyó a partir de este punto. Se usó la siguiente fórmula de cálculo para calcular el índice de amina total (mg de KOH/g):

$$\text{Índice de amina total} = [(F_1 - F_2) \times f \times 5,611/S]$$

15 en la cual:

F₁: cantidad de solución de uso para titulación de ácido clorhídrico de 0,1 mol/litro requerida para el ensayo (ml)

F₂: cantidad de solución de uso para titulación de ácido clorhídrico de 0,1 mol/litro requerida para el ensayo en blanco (ml)

f: título de solución de uso para titulación de ácido clorhídrico de 0,1 mol/litro

20 S: cantidad de toma de muestras (g)

2. Composición del tratamiento de superficies (ejemplos comparativos n^{os} 36 a 39)

Se prepararon las siguientes composiciones acuosas de tratamiento de superficies descritas en los ejemplos de la PLT 1 a 4.

(1) Composición acuosa de tratamiento de superficies (n^o 36)

25 A agua pura s: 1 litro se añadió Sila-Ace S-330 (γ-aminopropiltriétoxissilano, preparado por la empresa Chisso Corporation): 1,5 g. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 5 minutos, seguidamente se añadió Snowtex N (sílice en dispersión acuosa: preparada por la entidad Nissan Chemical Industries): 0,5 g y la mezcla se agitó durante 5 minutos. Adicionalmente, se añadió Zircosol AC-7 (carbonato de circonil-amonio: preparado por la empresa Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo) en 0,02 g convertido en iones de circonio y la mezcla se agitó durante 5 minutos para obtener una composición acuosa de tratamiento de superficies (n^o 36).

(2) Composición acuosa de tratamiento de superficies (n^o 37)

Síntesis de resina de poliuretano

35 Un poliéter-poliol (ingredientes de síntesis: politetrametilenglicol y etilenglicol, peso molecular 1500): 150 partes en peso, trimetilolpropano: 6 partes en peso, N-metil-N, N-dietanolamina: 24 partes en peso, diisocianato de isoforona: 94 partes en peso y metiletilcetona: 135 partes en peso se introdujeron en un recipiente de reacción y se mantuvieron en el mismo de 70 a 75 °C mientras se provocaba una reacción para obtener un prepolímero de uretano. A esto, se añadió ácido dimetil-sulfúrico: 15 partes en peso y la mezcla se dejó reaccionar de 50 a 60 °C durante 30 a 60 minutos para obtener un prepolímero de uretano catiónico. Adicionalmente, se añadió agua: 576 partes en peso al prepolímero de uretano catiónico. La mezcla se emulsionó uniformemente, seguidamente se recuperó la metiletilcetona para obtener una dispersión acuosa de una resina de uretano basada en poliéter catiónico. La cantidad de grupos catiónicos de la resina de uretano fue de 0,42, mientras que el índice de amina total fue de 30.

40 En agua desionizada, se mezclaron sucesivamente la resina de poliuretano anterior: 50 partes en peso (en forma de peso de contenido sólido), γ-aminopropiltriétoxissilano: 100 partes en peso, ácido fluorhídrico-titanio: 21 partes en peso y octanoato de oxiacetilo-vanadio: 7 partes en peso para obtener una composición acuosa de tratamiento de superficies (n^o 37).

(3) Composición acuosa de tratamiento de superficies (n^o 38)

Síntesis de resina de poliuretano

Se añadieron "Jeffamine M-2070" (nombre de producto preparado por la empresa Huntsman): 200 partes en peso y

carbonato de glicerina: 11,8 partes en peso y se agitó a 100 °C durante 1 hora para obtener un carbonato de glicerina modificado con poliéter-amina. Seguidamente, "Bisol 3PN" (nombre de producto, preparado por la empresa Toho Chemical Industry): 59,5 partes en peso, "Bisol 6PN" (nombre de producto, preparado por la empresa Toho Chemical Industry): 85,7 partes en peso, metildietanolamina: 21,1 partes en peso y el carbonato de glicerina modificado con poliéter-amina anterior: 53,0 partes en peso se disolvieron en N-metil-pirrolidona: 66,2 g, seguidamente se añadió gota a gota diisocianato de hexametileno: 67,3 partes en peso durante 30 minutos y se provocó una reacción a 60 °C durante 1,5 horas. Después de eso, la temperatura se elevó a 80 °C y se realizó una reacción durante 2 horas, seguidamente se añadió diisocianato de isoforona: 44,4 g partes en peso y se realizó una reacción adicional a 80 °C durante 3 horas. Después de eso, se añadió metiletil-cetona: 154,4 partes en peso y la mezcla se enfrió a 40 °C para obtener un prepolímero. Seguidamente, el prepolímero anterior se neutralizó mediante solución acuosa de ácido fosfórico al 89%: 6,5 partes en peso, se dispersó mediante la adición de agua desionizada: 772,0 partes en peso, seguidamente se elevó la temperatura a 70 °C y se mantuvo en este valor durante 1 hora. Después de esto, a 60 °C, la metiletil-cetona se separó por destilación a vacío para obtener así una dispersión acuosa de resina de poliuretano. La cantidad de grupos catiónicos de la resina de uretano fue de 0,18 y el índice de amina total fue de 15.

En agua desionizada, la resina de poliuretano anterior: 100 partes en peso (en forma de peso de contenido sólido), ácido fosfórico: 30 partes en peso, ácido fluorhídrico-titanio: 10 partes en peso y γ -aminopropiltriethoxisilano: 30 partes en peso se mezclaron sucesivamente para obtener una composición acuosa de tratamiento de superficies (nº 38).

(4) Composición acuosa de tratamiento de superficies (nº 39)

En agua desionizada, ácido hexafluorotánico: 55 partes en peso, ácido hexafluorocircónico: 10 partes en peso y polivinilfenol sustituido con aminometilo: 72 partes en peso se mezclaron sucesivamente para obtener una composición acuosa de tratamiento de superficies (nº 39).

3. Tratamiento con cromato (ejemplo comparativo nº 40)

Se usó un producto químico de cromato de revestimiento ZM-1300AN (preparado por la empresa Nihon Parkerizing). Este ejemplo es un ejemplo de una composición de tratamiento de superficies de cromato de la técnica anterior.

Preparación de composición de imprimación

(1) Composición de imprimación (P1)

Una resina epoxídica: 70 partes en peso, resina de melamina: 10 partes en peso, pigmento resistente a la oxidación basado en fosfato de cinc: 5 partes en peso, pigmento resistente a la oxidación basado en fosfato de magnesio: 5 partes en peso, dihidrógeno-trifosfato de aluminio: 5 partes en peso y sílice modificada: 5 partes en peso se mezclaron para obtener la composición de imprimación P1.

(2) Composición de imprimación (P2)

Una resina de poliéster: 70 partes en peso, resina de melamina: 10 partes en peso, pigmento resistente a la oxidación basado en fosfato de cinc: 5 partes en peso, pigmento resistente a la oxidación basado en fosfato de magnesio: 5 partes en peso, dihidrógeno-trifosfato de aluminio: 5 partes en peso y sílice modificada: 5 partes en peso se mezclaron para obtener la composición de imprimación P2.

(3) Ejemplo comparativo de composición de imprimación (P3)

Una resina de uretano: 80 partes en peso, pigmento resistente a la oxidación basado en fosfato de cinc: 5 partes en peso, pigmento resistente a la oxidación basado en fosfato de magnesio: 5 partes en peso, dihidrógeno-trifosfato de aluminio: 5 partes en peso y sílice modificada: 5 partes en peso se mezclaron para obtener la composición de imprimación P3.

(4) Ejemplo comparativo de composición de imprimación (P4)

Una resina epoxídica: 70 partes en peso, resina de melamina: 10 partes en peso y óxido de titanio: 20 partes en peso se mezclaron para obtener la composición de imprimación P4.

(5) Ejemplo comparativo de composición de la imprimación (P5)

Haciendo referencia al documento PLT 3, una resina epoxídica: 55 partes en peso, pigmento resistente a la oxidación basado en fosfato de magnesio: 15 partes en peso, pigmento resistente a la oxidación basado en fosfato de cinc: 15 partes en peso, dihidrógeno-trifosfato de aluminio: 2 partes en peso, sílice modificada: 3 partes en peso, óxido de titanio: 5 partes en peso y sulfato de bario: 5 partes en peso se mezclaron para obtener la composición de imprimación P5.

(6) Ejemplo comparativo de composición de imprimación (Cr)

- Una resina epoxídica: 55 partes en peso, resina de melamina: 5 partes en peso, agente resistente a la oxidación basado en cromato de estroncio: 20 partes en peso, pigmento resistente a la oxidación basado en fosfato de cinc: 5 partes en peso, pigmento resistente a la oxidación basado en fosfato de magnesio: 5 partes en peso, dihidrógeno-trifosfato de aluminio: 5 partes en peso y sílice modificada: 5 partes en peso se mezclaron para obtener la composición de imprimación Cr.
- 5 Preparación de composición de revestimiento superior
- Resina de poliéster: 60 partes en peso, resina de melamina butilada: 15 partes en peso, óxido de titanio: 10 partes en peso y un pigmento colorante: 15 partes en peso se mezclaron para obtener una composición de revestimiento superior (T1).
- 10 Preparación de láminas del ensayo
1. Como láminas de acero chapadas, se usaron las láminas de acero chapadas mostradas a continuación.
- Lámina de acero chapada en aleación de Zn-55% Al-1,6% Si de inmersión en caliente (más adelante, símbolo: G1)
- Grosor de la lámina: 0,6 mm, depósito de chapado por superficie: 75 g/m² (chapado de dos lados)
- 15 Lámina de acero chapada en aleación de Zn-55% Al-2% Mg-1,6% Si-0,1% Cr-0,02% Ca de inmersión en caliente (más adelante, símbolo: G2)
- Grosor de la lámina: 0,6 mm, depósito de chapado por superficie: 50 g/m² (chapado de dos lados)
- Lámina de acero chapada de aleación de Zn-11% Al-3% Mg-0.2% Si por inmersión en caliente (más adelante, símbolo: G3)
- Grosor de la lámina: 0,6 mm, depósito de chapado por superficie: 50 g/m² (chapado de dos lados)
- 20 Lámina de acero galvanizado por inmersión en caliente (a continuación, símbolo: G4)
- Grosor de la lámina: 0,6 mm, depósito de chapado por superficie: 50 g/m² (chapado de dos lados)
2. Pretratamiento
- Se usó un agente de desengrasado alcalino FC-E6406 (preparado por la empresa Nihon Parkerizing) para crear un baño de una concentración de 20 g/litro y una temperatura de 60 °C. Cada material de ensayo fue pulverizado durante 10 segundos. Seguidamente, esto fue aclarado por medio de agua corriente, seguidamente se limpió por medio de un rodillo y se secó por medio de aire caliente.
- 25 3. Tratamiento de superficies
- (1) Tratamiento de superficies
- 30 De acuerdo con cada combinación mostrada en la tabla 4, la superficie de la lámina de acero chapada y pretratada fue revestida con una composición acuosa de tratamiento de superficies mediante un dispositivo de revestimiento de barras para proporcionar una cantidad de película seca mostrada en la tabla 4 ("Cr:" muestra la cantidad de depósito de Cr en g/m²). Seguidamente, se usó un secador de aire caliente para calentar esto hasta sequedad y proporcionar una temperatura pico de la lámina de 80 °C.
4. Aplicación de composición de revestimiento de imprimación
- 35 De acuerdo con cada combinación mostrada en la tabla 4, la lámina de acero chapada tratada en la superficie fue revestida con una composición de imprimación por medio de un dispositivo de revestimiento de barras para proporcionar un grosor seco de 5 µm. Seguidamente, se usó un secador de aire caliente para calentar esto hasta sequedad y proporcionar una temperatura pico de la lámina de 210 °C.
5. Aplicación de composición de revestimiento superior
- 40 De acuerdo con cada combinación mostrada en la tabla 4, después de formar la capa de imprimación, se aplicó una composición de revestimiento superior mediante un dispositivo de revestimiento de barras para proporcionar un grosor seco de 15 µm. A continuación, se usó un secador de aire caliente para calentar esto hasta sequedad y proporcionar una temperatura pico de la lámina de 220 °C.
- Ensayos de evaluación
- 45 1. Adhesión funcional.
- (1) Ensayo de adhesión primaria

ES 2 713 188 T3

Cada lámina de ensayo fue sometida a un ensayo de flexión 0T a 20 °C sin interposición de una placa de separación interior. La cinta se desprendió, seguidamente se observó a simple vista el estado de desprendimiento de la capa de revestimiento. La evaluación se realizó basada en los siguientes criterios de evaluación.

Criterios de evaluación

5 VG: desprendimiento nulo

G: área de desprendimiento menor que 10%

F: área de desprendimiento de 10% hasta menos de 50%

P: área de desprendimiento de 50% o más

(2) Ensayo de adhesión secundaria

10 Cada lámina de ensayo fue sumergida en agua en ebullición durante 2 horas, seguidamente se dejó en reposo durante 1 día y se evaluó de la misma manera que el ensayo de adhesión primaria.

2. Resistencia a la corrosión

(1) Ensayo de ciclo compuesto

15 Cada lámina de ensayo fue valorada en su película de revestimiento mediante un cortador hasta el material metálico. Se realizó un ensayo de ciclo compuesto establecido en la norma JASO M609-91 durante 200 ciclos. Se midieron la anchura de una ampolla de película de revestimiento desde la parte del corte (valor más elevado en un lado) y la anchura de una ampolla de película de revestimiento desde una parte de cara del extremo de corte (valor más elevado). La evaluación se realizó basada en los siguientes criterios de evaluación.

Criterios de evaluación - partes de corte

20 VG: menos de 2 mm

G: 2 mm a menos de 5 mm

F: 5 mm a menos de 10 mm

P: 10 mm o más

Criterios de evaluación - caras de los extremos

25 VG: menos de 2 mm

G: 2 mm a menos de 5 mm

F: 5 mm a menos de 10 mm

P: 10 mm o más

(2) Ensayo de exposición a exteriores

30 Cada lámina de ensayo fue valorada en su película de revestimiento mediante un dispositivo de corte hasta el material metálico. En un sitio de ensayo expuesto ubicado aproximadamente 5 m en el interior desde la costa del Pacífico de la ciudad Nanjo de la prefectura de Okinawa, se realizó un ensayo de exposición en exteriores durante aproximadamente 3 años. Se midió la anchura de una ampolla de película de revestimiento desde la parte de corte (valor más elevado en un lado) y la anchura de una ampolla de película de revestimiento desde una parte de la cara del extremo de corte (valor más elevado). La evaluación se realizó basada en los siguientes criterios de evaluación.

35

Criterios de evaluación - partes de corte

VG: menos de 1 mm

G: 1 mm a menos de 2 mm

F: 2 mm a menos de 3 mm

40 P: 3 mm o más

Criterios de evaluación - caras de los extremos

VG: menos de 1 mm

G: 1 mm a menos de 2 mm

F: 2 mm a menos de 3 mm

P: 3 mm o más

(3) Ensayo de exposición de las partes salientes

5 Cada lámina de ensayo fue valorada en su capa de revestimiento mediante un dispositivo de corte hasta el material metálico. En un sitio de ensayo de exposición ubicado aproximadamente 5 m en el interior desde la costa del Pacífico de la ciudad de Nanjo de la prefectura de Okinawa, la lámina de ensayo se colocó orientada a la tierra y el lado posterior del marco de exposición mostrado en la fig. 1, y se realizó un ensayo de exposición de las partes salientes durante aproximadamente 3 años. La evaluación se realizó del mismo modo que el ensayo de exposición en exteriores.

10

3. Resistencia química

(1) Ensayo de resistencia a álcalis

15 Cada lámina de ensayo se sumergió en una solución acuosa de hidróxido de sodio al 5% en peso a temperatura ambiente durante 24 horas, seguidamente se observaron a simple vista los tamaños y la densidad de formación de las ampollas. La resistencia a álcalis se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios de evaluación.

15

Criterios de evaluación

VG: no hay ampollas

G: una ampolla de menos de 1,0 mm y densidad de formación de F.

20

F: una ampolla de 1,0 mm o más y densidad de formación de F. Alternativamente, una ampolla de tamaño de menos de 1,0 mm y densidad de formación de M.

P: una ampolla de tamaño de 1 mm o más y una densidad de formación de M. Alternativamente, una densidad de formación de D independientemente del tamaño de las ampollas.

Las letras de códigos para la densidad de formación de ampollas tienen los siguientes significados (véase la norma ASTM D714-56)

25

F: número de ampollas formadas pequeñas

M: número de ampollas formadas grandes

D: número de ampollas formadas muy grandes

(2) Ensayo de resistencia a ácidos

30 Cada lámina de ensayo se sumergió en una solución acuosa de ácido sulfúrico al 5% en peso a temperatura ambiente durante 24 horas, seguidamente se observó a simple vista los tamaños y densidad de formación de las ampollas formadas. La evaluación se realizó mediante criterios de evaluación similares al ensayo de resistencia a álcalis.

30

4. Adhesión resistente a álcalis

35 Como un método para simular la corrosión debida al cátodo en exposición a exteriores y exposición en las partes salientes, se creó electroquímicamente un cátodo y se evaluó la adhesión de la película de tratamiento de superficies en un entorno de álcalis concentrado. Cada pieza de ensayo fue puntuada en su capa de revestimiento sobre una longitud de 8 mm mediante un cortador hasta el material metálico. Se aplicó una corriente constante a la parte puntuada de la pieza de ensayo en solución acuosa de NaCl al 5% en peso bajo condiciones de 1×10^{-4} -A y ese estado se mantuvo durante 72 horas. Después de eso, se usó el método de desprendimiento de cinta para medir la anchura de una ampolla de revestimiento a partir de la parte puntuada (el valor más elevado en un lado). La evaluación se realizó basada en los siguientes criterios de evaluación.

40

Criterios de evaluación - partes de corte

VG: menos de 1,0 mm

G: 1,0 mm a menos de 2 mm

45

F: 2 mm a menos de 3 mm

P: 3 mm o más

5. Estabilidad en almacenamiento de composición acuosa de tratamiento de superficies

5 La composición acuosa de tratamiento de superficies se almacenó en un aparato a una temperatura constante de 40 °C durante 3 meses, seguidamente se observó a simple vista en cuanto al estado de gelificación o precipitación. La estabilidad en almacenamiento se evaluó basada en los siguientes criterios.

Criterios de evaluación

G: sin cambios

F: más viscosa o ligeros precipitados formados

P: gelificación o precipitados formados

10 Resultados de la evaluación

15 La tabla 4 muestra los resultados del ensayo. A partir de la tabla 4, los ejemplos 1 a 32 de láminas de acero chapadas y revestidas que tienen capas de tratamiento de superficies formadas usando las composiciones acuosas de tratamiento de superficies de la presente invención se encontró que exhibían excelentes resultados en todos los aspectos del rendimiento de la adhesión funcional primaria, adhesión funcional secundaria, resistencia a la corrosión en ensayo de ciclo compuesto, resistencia a la corrosión por exposición a exteriores, resistencia a la corrosión de las partes salientes, resistencia a ácidos, resistencia a álcalis y adhesión resistente a álcalis y exhibían rendimientos iguales a los ejemplos comparativos basados en cromatos 17, 22 y 27. Por otra parte, el ejemplo comparativo 1 en el que el índice de amina total de la resina de uretano (C) está por encima del intervalo establecido y el ejemplo comparativo 2 en el que la cantidad de grupos catiónicos está por encima del intervalo establecido se encontró que eran insuficientes a la resistencia a la corrosión de las partes salientes y la adhesión resistente a álcalis.

20 El ejemplo comparativo 3 que no contiene un compuesto de silicio orgánico (A) y el ejemplo comparativo 4 que contiene un compuesto de silicio orgánico distinto de un compuesto de aminosilano que tiene grupos amino primarios se encontró que era considerablemente inferior en la adhesión funcional, resistencia a la corrosión de las partes salientes y resistencia a álcalis.

25 El ejemplo comparativo 5 que no contiene un ácido hexafluorometálico (B) y los ejemplos comparativos 6 y 7 que contienen en su lugar otros ingredientes ácidos se encontró que eran insuficientes en la resistencia a la corrosión de las partes salientes y la adhesión resistente a álcalis.

El ejemplo comparativo 8 que no contiene una resina de uretano (C) se encontró que era insuficiente en adhesión funcional, resistencia a la corrosión de las partes salientes y la adhesión resistente a álcalis.

30 El ejemplo comparativo 9 que no contiene un compuesto de vanadio (D) se encontró que era insuficiente en la resistencia a la corrosión de las partes salientes y adhesión resistente a álcalis.

El ejemplo comparativo 10 que tiene una cantidad de película de la capa de tratamiento de superficies por encima del intervalo establecido se encontró que era insuficiente en adhesión funcional, resistencia a la corrosión de las partes salientes y adhesión resistente a álcalis.

35 El ejemplo comparativo 11 en el que la resina contenida en la composición de imprimación es una resina que no tenía grupos funcionales capaces de reaccionar con los grupos amino primarios del compuesto de silicio orgánico (A) y el ejemplo comparativo 12 que no contiene un pigmento resistente a la oxidación se encontró que eran considerablemente inferiores en resistencia a la corrosión de las partes salientes y adhesión resistente a álcalis.

40 Además, en los ejemplos comparativos 13 a 16, basados en la bibliografía de patentes que forma el estado de la técnica, al menos un aspecto del rendimiento de la adhesión funcional, resistencia a la corrosión de las partes salientes y adhesión resistente a álcalis es insuficiente. Lo mismo es cierto para los ejemplos comparativos 18 a 21 y ejemplos comparativos 23 a 26 aplicados a diferentes láminas de acero chapadas.

Tabla 1

Nº	Contenido					Relación		
	Compuesto de silicio orgánico (A)	Ácido hexafluoro-metalico (B)	Resina de uretano (C)	Compuesto de vanadio (D)	MF ₆ /NH ₂	(A+B)/(C)	(D)/sólidos totales	
1	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C1	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	1,0	
2	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C2	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	1,0	
3	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C3	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	1,0	
4	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C4	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	1,0	
5	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C5	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	1,0	
6	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C6	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	1,0	
7	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C7	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	1,0	
8	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C8	Metavanadato de amonio	0,3	0,3	1,0	
9	3-aminopropil-trimetoxisilano	ácido hexafluoro-cirónico	C9	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	1,0	
10	3-aminopropil-trimetoxisilano	ácido hexafluoro-circónico	C10	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	1,0	
11	3-aminopropil-trimetoxisilano	ácido hexafluoro-circónico	C11	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	1,0	
12	3-aminopropil-trimetoxisilano	ácido hexafluoro-circónico	C12	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	1,0	
13	N-2-(aminoetil)-3-aminopropil-trietoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C4	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	1,0	
14	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C4	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	1,0	
15	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C4	Metavanadato de amonio	0,1	3,0	1,0	
16	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C4	Metavanadato de amonio	0,2	3,0	1,0	
17	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C4	Metavanadato de amonio	0,4	3,0	1,0	
18	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C4	Metavanadato de amonio	0,5	3,0	1,0	
19	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C4	Metavanadato de amonio	0,3	0,5	1,0	

Ej.

Nº	Contenido					Relación		
	Compuesto de silicio orgánico (A)	Ácido hexafluoro-metálico (B)	Resina de uretano (C)	Compuesto de vanadio (D)	MF ₆ /NH ₂	(A+B)/(C)	(D)/sólidos totales	
20	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C4	Metavanadato de amonio	0,3	1,0	1,0	
21	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C4	Metavanadato de amonio	0,3	5,0	1,0	
22	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C4	Metavanadato de amonio	0,3	7,0	1,0	
23	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C4	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	0,01	
24	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C4	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	0,1	
25	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C4	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	5,0	
26	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C4	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	10,0	
27	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C14	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	1,0	
28	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C15	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	1,0	
29	-	Ácido hexafluoro-circónico	C4	Metavanadato de amonio	—	3,0	1,0	
30	γ-glicidoxipropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C4	Metavanadato de amonio	0,3	3,0	1,0	
31	3-aminopropil-trimetoxisilano	—	C4	Metavanadato de amonio	—	3,0	1,0	
32	3-aminopropil-trimetoxisilano	ácido fluorhídrico	C4	Metavanadato de amonio	—	3,0	1,0	
33	3-aminopropil-trimetoxisilano	ácido fosfórico	C4	Metavanadato de amonio	—	3,0	1,0	
34	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	-	Metavanadato de amonio	0,3		1,0	
35	3-aminopropil-trimetoxisilano	Ácido hexafluoro-circónico	C4	—	—	0,3	3,0	

Ej.
Comp.

Tabla 2

	Poliol 1		Poliol 2		Isocianato		amina introducida		ingrediente catiónico	
	Contenido	Cant.	Contenido	Cant.	Contenido	Cant.	Contenido	Cant.	Contenido	Cant.
C1	Poliéter A	120		0	bismetilisocianato de 1,4-ciclohexano	100	N-metildietanol-amina	10	Sulfato de dimetilo	3
C2	Policarbonato A	120		0	bismetilisocianato de 1,4-ciclohexano	100	N-metildietanol-amina	10	Sulfato de dimetilo	3
C3	Poliéter A	120		0	bismetilisocianato de 1,4-ciclohexano	100	N-metildietanol-amina	10	Sulfato de dimetilo	3
C4	Poliéter A	84	Policarbonato A	36	bismetilisocianato de 1,4-ciclohexano	100	N-metildietanol-amina	10	Sulfato de dimetilo	3
C5	Poliéter B	84	Policarbonato A	36	bismetilisocianato de 1,4-ciclohexano	100	N-metildietanol-amina	10	Sulfato de dimetilo	3
C6	Poliéter A	84	Policarbonato A	36	bismetilisocianato de 1,4-ciclohexano	100	N-metildietanol-amina	10	Sulfato de dimetilo	3
C7	Poliéter A	84	Policarbonato A	36	Diisocianato de hexametileno	100	N-metildietanol-amina	10	Sulfato de dimetilo	3
C8	Poliéter A	84	Policarbonato A	36	bismetilisocianato de 1,4-ciclohexano	100	N-metildietanol-amina	10	Ácido acético	1,5
C9	Poliéter A	36	Policarbonato A	84	bismetilisocianato de 1,4-ciclohexano	100	N-metildietanol-amina	10	Sulfato de dimetilo	3
C10	Poliéter A	84	Policarbonato A	36	bismetilisocianato de 1,4-ciclohexano	100	N-metildietanol-amina	5	Sulfato de dimetilo	3
C11	Poliéter A	84	Policarbonato A	36	bismetilisocianato de 1,4-ciclohexano	100	N-metildietanol-amina	10	Sulfato de dimetilo	4,4
C12	Poliéter A	84	Policarbonato A	36	bismetilisocianato de 1,4-ciclohexano	100	N-metildietanol-amina	30	Sulfato de dimetilo	1
C13	Poliéter A	84	Policarbonato A	36	bismetilisocianato de 1,4-ciclohexano	100	N-metildietanol-amina	1	Sulfato de dimetilo	3
C14	Poliéter A	84	Policarbonato A	36	bismetilisocianato de 1,4-ciclohexano	100	N-metildietanol-amina	50	Sulfato de dimetilo	3
C15	Poliéter A	84	Policarbonato A	36	bismetilisocianato de 1,4-ciclohexano	100	N-metildietanol-amina	10	Sulfato de dimetilo	6
C16	Poliéter A	84	Policarbonato A	36	bismetilisocianato de 1,4-ciclohexano	100	N-metildietanol-amina	10	Sulfato de dimetilo	0,5

Ej.

Comp.
Ej.

Tabla 3

	Grupos catiónicos (mol/kg)	Índice de amina total (mg KOH/g)	Capacidad de dispersión acuosa
C1	0,10	5	G
C2	0,10	5	G
C3	0,10	5	G
C4	0,10	5	G
C5	0,10	5	G
C6	0,10	5	G
C7	0,10	5	G
C8	0,11	5	G
C9	0,10	5	G
C10	0,11	1	G
C11	0,15	5	G
C12	0,03	10	G
C13	0,11	0,5	P
C14	0,09	15	G
C15	0,21	5	G
C16	0,02	5	P

Tabla 4

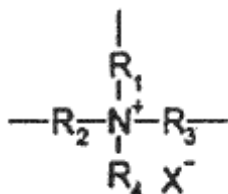
Nivel	Material	Capa de película de tratamiento de superficies		Capa de revestimiento de imprimación		Capa de revestimiento superior		Adhesión funcional		Resistencia a la corrosión						Resistencia química		Adhesión resistente a álcalis	Resistencia en almacenamiento
		Composición de tratamiento de superficies	Cant. de revestimiento (g/m)	Composición de imprimación	Grosor (µm)	Capa Superior	Grosor (µm)	Ciclo compuesto	Exposición a exteriores	Exposición de partes salientes	Corte	Cara del extremo	Corte	Cara del extremo	Alcalis	Ácidos			
Ej. 1	G1	Nº 1	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 2	G1	Nº 2	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 3	G1	Nº 3	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 4	G1	Nº 4	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 5	G1	Nº 5	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 6	G1	Nº 6	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 7	G1	Nº 7	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 8	G1	Nº 8	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 9	G1	Nº 9	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 10	G1	Nº 10	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 11	G1	Nº 11	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 12	G1	Nº 12	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 13	G1	Nº 13	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 14	G1	Nº 14	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 15	G1	Nº 15	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 16	G1	Nº 16	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 17	G1	Nº 17	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 18	G1	Nº 18	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 19	G1	Nº 19	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 20	G1	Nº 20	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 21	G1	Nº 21	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 22	G1	Nº 22	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 23	G1	Nº 23	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 24	G1	Nº 24	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. 25	G1	Nº 25	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	

Nivel nº	Material	Capa de película de tratamiento de superficies		Capa de revestimiento de imprimación		Capa de revestimiento superior		Adhesión funcional		Resistencia a la corrosión						Resistencia química		Resistencia en almacenamiento	
		Composición de tratamiento de superficies	Cant. de revestimiento (g/m)	Composición de imprimación	Grosor (µm)	Capa Superior	Grosor (µm)	Primaria	Secundaria	Ciclo compuesto		Exposición a exteriores		Exposición de partes salientes		Alcalis	Ácidos		
										Corte	Cara del extremo	Corte	Cara del extremo	Corte	Cara del extremo				
Ej. 26	G1	Nº 26	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	G	G	G	G	G
Ej. 27	G1	Nº 4	0,01	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG
Ej. 28	G1	Nº 4	0,5	P1	5	T1	15	G	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG
Ej. 29	G1	Nº 4	0,05	P2	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	G	VG	VG	VG	VG
Ej. 30	G2	Nº 4	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG
Ej. 31	G3	Nº 4	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG
Ej. 32	G4	Nº 4	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG
Ej. comp. 1	G1	Nº 27	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	G	G	F	F	F	F	F	G	F	G
Ej. comp. 2	G1	Nº 28	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	G	G	G	F	F	F	F	G	F	G
Ej. comp. 3	G1	Nº 29	0,05	P1	5	T1	15	P	P	F	P	F	P	F	P	F	F	F	P
Ej. comp. 4	G1	Nº 30	0,05	P1	5	T1	15	P	P	F	F	F	F	F	P	F	F	F	P
Ej. comp. 5	G1	Nº 31	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	G	G	G	F	F	F	F	F	F	F
Ej. comp. 6	G1	Nº 32	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	G	G	G	F	F	F	F	F	F	G
Ej. comp. 7	G1	Nº 33	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	G	G	G	F	F	P	F	P	F	G
Ej. comp. 8	G1	Nº 34	0,05	P1	5	T1	15	P	P	F	F	F	F	F	P	F	F	P	G
Ej. comp. 9	G1	Nº 35	0,05	P1	5	T1	15	VG	VG	VG	VG	G	G	F	F	VG	VG	VG	G
Ej. comp. 10	G1	Nº 4	1,0	P1	5	T1	15	P	F	G	G	F	F	F	F	F	F	F	G
Ej. comp. 11	G1	Nº 4	0,05	P3	5	T1	15	F	F	G	G	F	F	G	F	G	G	F	G
Ej. comp. 12	G1	Nº 4	0,05	P4	5	T1	15	VG	VG	P	P	P	P	P	P	F	F	F	G

Nivel nº	Material	Capa de película de tratamiento de superficies		Capa de revestimiento de imprimación		Capa de revestimiento superior		Adhesión funcional		Resistencia a la corrosión						Resistencia química		Resistencia en almacenamiento
		Composición de tratamiento de superficies	Cant. de revestimiento (g/m)	Composición de imprimación	Grosor (µm)	Capa Superior	Grosor (µm)	Ciclo compuesto	Exposición a exteriores	Exposición de partes salientes	Álcalis	Ácidos	Adhesión resistente a					
							Corte	Cara del extremo	Corte	Cara del extremo	Corte	Cara del extremo	Corte	Cara del extremo				
Ej. comp. 13	G1	Nº 36	0,05	P1	5	T1	G	G	G	F	F	F	F	F	F	F	F	
Ej. comp. 14	G1	Nº 37	0,05	P1	5	T1	G	G	G	F	F	F	F	F	G	F	F	
Ej. comp. 15	G1	Nº 38	0,05	P1	5	T1	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	
Ej. comp. 16	G1	Nº 38	0,05	P5	5	T1	VG	VG	G	G	G	G	G	G	G	G	G	
Ej. comp. 17	G1	Cromato	Cr: 0,03	Cr	5	T1	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. comp. 18	G2	Nº 36	0,05	P1	5	T1	G	G	G	F	F	F	F	F	F	F	F	
Ej. comp. 19	G2	Nº 37	0,05	P1	5	T1	G	G	G	F	F	F	F	F	G	F	F	
Ej. comp. 20	G2	Nº 38	0,05	P1	5	T1	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	
Ej. comp. 21	G2	Nº 39	0,05	P5	5	T1	VG	VG	G	G	G	G	G	G	G	G	G	
Ej. comp. 22	G2	cromato	Cr:0,03	Cr	5	T1	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	
Ej. comp. 23	G3	Nº 36	0,05	P1	5	T1	G	G	G	F	F	F	F	F	F	F	F	
Ej. comp. 24	G3	Nº 37	0,05	P1	5	T1	G	G	G	F	F	F	F	F	G	F	F	
Ej. comp. 25	G3	Nº 38	0,05	P1	5	T1	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	
Ej. comp. 26	G3	Nº 39	0,05	P5	5	T1	VG	VG	G	G	G	G	G	G	G	G	G	
Ej. comp. 27	G3	cromo	Cr: 0,03	Cr	5	T1	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG	

REIVINDICACIONES

1. Una composición de tratamiento de superficies para una lámina de acero revestida, que comprende:
 un compuesto de silicio orgánico (A),
 un ácido hexafluorometálico (B),
- 5 una resina de uretano que tiene uno o más grupos catiónicos (C),
 un compuesto de vanadio (D), y
 un medio acuoso (E),
 en la cual,
- 10 el compuesto de silicio orgánico (A) se selecciona entre un producto hidrolizado y un condensado hidrolizado de un compuesto de aminosilano que tiene uno o más grupos amino primarios, así como sus mezclas,
 los grupos catiónicos de la resina de uretano (C) son grupos catiónicos representados por la siguiente fórmula general [I]:



- 15 en la que, cada uno de R_1 a R_3 , representan, de forma mutuamente independiente, grupos alquilo de C_1 a C_6 o grupos alquilenos de C_2 a C_{10} , R_4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C_1 a C_6 y X^- representa un contraión aniónico.
- los grupos catiónicos están incluidos en la resina de uretano (C) en el intervalo de 0,03 a 0,15 mol/kg, y
 un índice de amina total de dicha resina de uretano (C) es de 1 a 10 mg de KOH/g.
- 20 2. La composición de tratamiento de superficies para una lámina de acero revestida según la reivindicación 1, en la cual
- una relación $[MF_6/NH_2]$ del número de moles del ácido hexafluorometálico (MF_6) (B) respecto a un número de moles de grupos amino primarios (NH_2) del compuesto de silicio orgánico (A) es de 0,2 a 0,4,
- 25 una relación en peso de contenido de sólidos $[(A+B)/C]$ del compuesto de silicio orgánico (A) y el ácido hexafluorometálico (B) respecto a la resina de uretano (C) es de 1,0 a 5,0, y
- un contenido del compuesto de vanadio (D) es de 0,01 a 5,0% en peso con respecto a un contenido de sólidos total de la composición de tratamiento de superficies para la lámina de acero revestida.
3. La composición de tratamiento de superficies para una lámina de acero revestida según la reivindicación 1 o 2, en la que la resina de uretano (C) tiene unidades estructurales de policarbonato y unidades estructurales de poliéter.
- 30 4. La composición de tratamiento de superficies para una lámina de acero revestida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicho ácido hexafluorometálico (B) se selecciona entre ácido hexafluorocircónico, ácido hexafluorotitanico y sus mezclas.
5. Una lámina de acero chapada y revestida, que comprende una lámina de acero chapada en la que sobre al menos una superficie se proporcionan, por orden,
- 35 una capa de tratamiento de superficies que tiene un peso de película de 0,01 a 0,5 g/m^2 formada a partir de la composición de tratamiento de superficies para una lámina de acero revestida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
- una capa de imprimación, y
- una capa superior que contiene un pigmento coloreado,

en la cual,

- 5 la capa de imprimación contiene una resina que tiene uno o más grupos funcionales seleccionados entre el grupo que consiste en grupos carboxilo, grupos epoxi, grupos aldehído y grupos cetona, que pueden reaccionar con los grupos amino primarios del compuesto de silicio orgánico (A) y tiene un pigmento resistente a la oxidación seleccionado entre el grupo que consiste en pigmentos resistentes a la oxidación basados en ácido fosfórico, pigmentos preventivos basados en ácido molíbdico, pigmentos resistentes a la oxidación basados en vanadio y sílice en forma de partículas.
- 10 6. La lámina de acero chapada y revestida según la reivindicación 5, en que la lámina de acero chapada se selecciona entre una lámina de acero chapada con aleación de cinc mediante inmersión en caliente que contiene 55% de Al y 1,6% de Si; una lámina de acero chapada con aleación de Zn-Al-Mg-Si-Cr-Ca(Sr) con una capa de chapado comprendida, en % en peso, por Al: 25 a 75%, Mg: 0,1 a 10%, Si: 1 a 7,5%, Cr: 0,05 a 5,0%, y al menos uno de Ca y Sr: 0,001 a 0,5%, y que tiene un resto de Zn e impurezas inevitables; y una lámina de acero chapada con aleación de Zn-Al-Mg-Si con una capa de chapado comprendida, en % en peso, por Al: 2 a 19%, Mg: 1 a 10% y Si: 0,01 a 2%, y que tiene un resto de Zn e impurezas inevitables.
- 15 7. Un método para producir una lámina de acero chapada tratada en la superficie, comprendiendo el método una etapa de tratamiento de superficies;
- revestir la composición de tratamiento de superficies para una lámina de acero revestida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 sobre al menos una superficie de la lámina de acero chapada, y
- 20 calentar y secar la composición de tratamiento de superficies para formar una capa de tratamiento de superficies que incluye grupos amino primarios derivados del compuesto de silicio orgánico (A) sobre la superficie de la lámina de acero chapado, sin aclarar.
8. Un método para producir una lámina de acero chapada y revestida, comprendiendo adicionalmente el método, después de la etapa de tratamiento de superficies según la reivindicación 7,
- 25 una etapa de revestir una composición de imprimación sobre la lámina de acero chapada tratada en la superficie y calentar y secar la composición de imprimación para formar una capa de imprimación, y
- una etapa de aplicar una composición de revestimiento superior sobre la capa de imprimación, calentando y secando seguidamente la composición de revestimiento superior para formar una capa superior.

FIG. 1

