

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 305**

51 Int. Cl.:

B32B 15/08 (2006.01)

C09D 5/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.09.2015 PCT/JP2015/077845**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2016 WO16052661**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2015 E 15845812 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 3202569**

54 Título: **Placa de metal recubierta para automóvil con excelentes propiedades de resistencia a la formación de óxido en entornos de desplazamiento a bajas temperaturas**

30 Prioridad:

30.09.2014 JP 2014202174

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

28.04.2020

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL CORPORATION (100.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo, JP**

72 Inventor/es:

**YUASA, KENSEI;
MORI, YOICHIRO;
WADA, YUSUKE y
NAMBO, MITSUTAKA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 757 305 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

Placa de metal recubierta para automóvil con excelentes propiedades de resistencia a la formación de óxido en entornos de desplazamiento a bajas temperaturas

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una lámina de metal recubierta para automóvil que tiene resistencia al desconchado y que tiene una excelente resistencia a la formación de óxido en entornos de desplazamiento a bajas temperaturas.

Antecedentes de la técnica

Ahora se describirán los antecedentes de la técnica de la presente invención.

- 10 La mayoría de los componentes de la carrocería de un automóvil están formados por láminas de metal, tales como láminas de acero; y se producen al someterse a muchos procedimientos de [1] un procedimiento en bruto que corta una lámina de metal en un tamaño prescrito, [2] un procedimiento de limpieza con aceite que limpia la lámina de metal con aceite, [3] un procedimiento que moldea a presión el material bruto, [4] un procedimiento de unión que convierte el material moldeado en un componente con una forma deseada mediante soldadura por puntos, adhesión o similar, [5] un procedimiento que elimina el aceite de la superficie del componente para limpiarlo, [6] un procedimiento de tratamiento de conversión química, y [7] un procedimiento de recubrimiento por electrodeposición. Un componente de la carrocería de un automóvil utilizado como una lámina exterior generalmente se somete además a procedimientos de recubrimiento tales como [8] un procedimiento de recubrimiento intermedio y [9] un procedimiento de recubrimiento de acabado. Por lo tanto, en la industria del automóvil, las necesidades de reducción de costos al omitir o simplificar los procedimientos de producción, en particular el procedimiento de tratamiento de conversión química y el procedimiento de recubrimiento, son altas.

En respuesta a estas necesidades, se han realizado estudios sobre el uso de una lámina de metal recubierta (una lámina de metal pre-recubierta) para los componentes de las carrocerías de automóviles con el fin de omitir el procedimiento de tratamiento de conversión química, omitir o simplificar el procedimiento de recubrimiento por electrodeposición y omitir o reducir la cantidad de materiales subsidiarios durante la fabricación de automóviles.

- 25 Una de las prestaciones importantes requeridas por los componentes de las carrocerías de automóviles es la resistencia al desconchado. El desconchado se refiere a un fenómeno en el que las piedras y materiales similares salpicados durante el desplazamiento de un automóvil chocan con la carrocería del automóvil y en este momento la película de recubrimiento y la película de chapado se rompen y se despegan. El fenómeno es un problema importante en las zonas frías, y se llama fenómeno de desconchado a baja temperatura. En zonas frías, la película de revestimiento está expuesta a bajas temperaturas y se ve afectada por tensiones internas y es propensa a contraerse. Cuando se produce el impacto de salpicaduras de piedras o materiales similares en la película de recubrimiento, no solo se daña la película de recubrimiento, sino que también se daña la película de chapado subyacente, y además puede producirse grietas hasta la interfase entre la película de chapado y la lámina de acero. Se considera que esto es debido al hecho de que la tensión interna de la película de recubrimiento actúa sobre la película de chapado. La porción pelada de la película de chapado como ésta conduce inmediatamente a una reducción de la resistencia a la corrosión y constituye un grave problema con el sistema de revestimiento de carrocerías de automóviles.

- Una medida que se ha tomado para hacer frente al desconchado de los componentes de las carrocerías de automóviles es insertar una capa de imprimación de desconchado entre la película de recubrimiento por electrodeposición y la película de recubrimiento intermedia. El objetivo de la capa de imprimación de desconchado es mitigar el impacto sobre la película de recubrimiento en el momento de la colisión de una piedra por su función como capa de amortiguación. Por lo tanto, como propiedades de la capa de imprimación de desconchado se requieren una alta elasticidad de la película de recubrimiento, una gran tasa de extensión de la película de recubrimiento y una alta resistencia de la película de recubrimiento.

- 45 Como capa de imprimación de desconchado con una gran tasa de extensión de la película de recubrimiento, en la bibliografía de Patentes 1 (documento JP 2003-251272A) se describe una capa de imprimación de desconchado acuosa en la que la temperatura de transición vítrea (T_g) se ajusta de 0 a -75°C.

- Por otro lado, como se describió anteriormente, en la industria automotriz las necesidades de reducción de costos al omitir o simplificar los procedimientos de producción, en particular el procedimiento de recubrimiento, son altas, y se requiere un sistema de recubrimiento de carrocerías de automóviles mediante el cual se pueda omitir un procedimiento adjunto, tal como el recubrimiento con una capa de imprimación de desconchado.

- Por ejemplo, la Bibliografía de Patentes 2 (documento JP 2003-245605A) y la Bibliografía de Patentes 3 (JP 2005-15516A) describen un método para formar una película de recubrimiento estratificada en la cual se colocan partículas de caucho que absorben el impacto de desconchado en una película de recubrimiento intermedia para proporcionar resistencia al desconchado, y por lo tanto se omite la aplicación de una capa de imprimación de desconchado.

- 55 La Bibliografía de Patentes 4 (documento JP 2003-253211A) describe una composición acuosa de recubrimiento

intermedio que está compuesta de una resina moldeable por recubrimiento, un endurecedor, un pigmento colorante, talco y un agente de acoplamiento tipo silano y tiene resistencia al desconchado.

- 5 Todas las Bibliografías de Patentes 2 a 4 tienen como objetivo omitir una capa de imprimación de desconchado por un método en el que, después de aplicar un material de recubrimiento inferior, tal como un material de revestimiento por electrodeposición, a una lámina de acero para automóvil, se proporciona una capa de recubrimiento intermedia con resistencia al desconchado para ser estratificada. Por el contrario, todavía no existe un sistema de recubrimiento de carrocerías de automóviles en el que se use una lámina de metal recubierta para un componente de carrocerías de automóviles y la película de recubrimiento en sí de la lámina de metal recubierta esté provista de resistencia al desconchado, y por lo tanto se omite una capa de imprimación al desconchado.
- 10 La Bibliografía de Patentes 5 se refiere a un procedimiento para aplicar un recubrimiento de múltiples capas a al menos una porción de un sustrato ferroso formado, procedimiento que comprende las etapas de: (a) proporcionar un sustrato ferroso; (b) aplicar a al menos una porción del sustrato ferroso una composición formadora de película que contiene al menos uno de un pigmento inhibidor de la corrosión y un pigmento electroconductor; (c) curar la composición formadora de película que se aplicaba al sustrato ferroso en la etapa (b); (d) conformar el sustrato ferroso en una forma de uso final; (e) poner en contacto al menos una porción del sustrato ferroso conformado con una composición de tratamiento para producir un sustrato tratado; y (f) aplicar al menos una composición de recubrimiento a al menos una porción del sustrato tratado para formar un sustrato recubierto; en donde la composición de tratamiento aplicada en la etapa (e) comprende una solución acuosa de un polímero derivado de cloruro de vinilideno.
- 15 La Bibliografía de Patentes 6 se refiere a una composición de recubrimiento específica (I) para los procedimientos de recubrimiento de bobinas comprende: (a) un agente aglutinante que comprende al menos un poliéster alifático, aralifático y/o aromático que tiene un índice de acidez de menos que 10 mg de KOH/g, un índice de hidroxilo de 30-200 mg de KOH/g, y un peso molecular promedio en número de 1000 a 5000 Daltons y; (b) un agente de reticulación que comprende al menos dos resinas que contienen grupos amina de diferente reactividad.
- 20 La Bibliografía de Patentes 7 se refiere a una mezcla anticorrosiva específica que comprende: (A1) pigmentos anticorrosión, (A2) un dióxido de silicio amorfo que se modifica con iones metálicos y (A3) al menos un compuesto de la fórmula general: $M_n(X)_m$ en donde las variables y el índice se definen de la siguiente manera: M representa al menos un átomo central, seleccionado del grupo de aceptores de Lewis, X representa ligandos de Lewis donantes con al menos un átomo puente, seleccionados de los elementos del quinto y sexto grupo principal de la tabla periódica de los elementos, n es de 1 a 500 y m es de 3 a 2000.
- 25 La Bibliografía de Patentes 8 se refiere a una composición de recubrimiento curable que comprende: a) un aglutinante resinoso que comprende: i) un producto de reacción de un polímero que contiene grupos epoxi con un compuesto que contiene grupos de ácido de fósforo, producto de reacción que tiene grupos funcionales reactivos, ii) un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales de (i); b) un pigmento electroconductor dispersado en (a) tal que la relación en peso de b a (i) más (ii) esté dentro del intervalo de 0,5 a 9,0:1, caracterizándose la composición de recubrimiento curable de modo que cuando se deposita y se cura sobre un sustrato metálico, el recubrimiento curado es soldable.
- 30
- 35

Lista de citas

Bibliografía de patentes

- Bibliografía de Patentes 1: JP 2003-251272 A
- 40 Bibliografía de Patentes 2: JP 2003-245605 A
- Bibliografía de Patentes 3: JP 2005-15516 A
- Bibliografía de Patentes 4: JP 2003-253211 A
- Bibliografía de Patentes 5: WO 2005/069877 A2
- Bibliografía de Patentes 6: DE 102 36 349 A1
- 45 Bibliografía de Patentes 7: WO 03/062328 A1
- Bibliografía de Patentes 8: WO 02/062907 A2

Sumario de la invención

Problema técnico

- 50 La presente invención se ha realizado en vista del problema mencionado anteriormente, y se refiere a una lámina de metal recubierta para automóvil que tiene resistencia al desconchado y que tiene una excelente resistencia a la oxidación en entornos de desplazamiento a bajas temperaturas.

Solución del problema

Los presentes inventores han encontrado que puede omitirse una capa de imprimación de desconchado mediante un método en el que una resina orgánica utilizada para capas de imprimación de desconchado convencionales que tiene una alta tasa de extensión y una temperatura de transición vítrea Tg de 0°C o menos se utiliza como película de recubrimiento de una lámina de metal recubierta y así se proporciona resistencia al desconchado. Sin embargo, la película de recubrimiento formada de una resina orgánica con una temperatura de transición vítrea Tg de 0°C o menos tiene adhesividad a temperatura normal y tiene el problema de que, cuando las láminas de metal recubiertas se almacenan apiladas, las láminas de metal recubiertas supra y subyacentes se adhieren. Los presentes inventores realizaron estudios adicionales, y han resuelto el problema poniendo partículas que tienen una dureza específica en la película de recubrimiento y han sido capaces de obtener una lámina de metal recubierta para automóvil con resistencia al desconchado de la presente invención.

La presente invención se define en las reivindicaciones. Además se describe:

[1] Una lámina de metal recubierta para automóvil que comprende:

una lámina de metal; y

una película de recubrimiento (α) presente en al menos una superficie de la lámina de metal,

en donde la película de recubrimiento (α) contiene

una resina orgánica (A),

pigmentos conductores de la electricidad (B), y

pigmentos anticorrosión (C), y

la microdureza Martens HM a -20°C de la superficie de la película de recubrimiento (α) es de 10 a 200 (mg/mm²) en 20 puntos o más cuando se mide en 100 puntos, y la microdureza Martens HM a 40°C de la superficie de la película de recubrimiento (α) es de 200 a 200.000 (mg/mm²) en 5 puntos o más cuando se mide en 100 puntos.

[2] La lámina de metal recubierta para automóvil de acuerdo con [1], en la que la temperatura de transición vítrea Tg de la resina orgánica (A) es de -80°C a -20°C.

[3] La lámina de metal recubierta para automóvil de acuerdo con [1], en la que la resina orgánica (A) se selecciona del grupo que consiste en una resina de poliéster, una resina de poliuretano y una resina acrílica, y un producto modificado de las mismas.

[4] La lámina de metal recubierta para automóvil de acuerdo con [1], en donde los pigmentos eléctricamente conductores (B) son partículas cerámicas sin óxidos con una resistividad eléctrica a 25°C de $0,1 \times 10^{-6}$ a 185×10^{-6} Ω .cm, siendo los pigmentos eléctricamente conductores al menos uno seleccionado de un boruro, un carburo, un nitruro y un siliciuro.

[5] La lámina de metal recubierta para automóvil de acuerdo con [1], en donde la película de recubrimiento (α) contiene 0,5% en volumen a 65% en volumen de los pigmentos eléctricamente conductores (B).

[6] La lámina de metal recubierta para automóvil según [1], en donde los pigmentos anticorrosión (C) contienen uno o más seleccionados de un compuesto capaz de liberar un ion silicato, un ion fosfato, un ion vanadato, un ion wolframato, o un ion molibdato, una o más partículas que contienen un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en Si, Ti, Al y Zr, o ambos de los mismos.

[7] La lámina de metal recubierta para automóvil de acuerdo con [1], en donde la película de recubrimiento (α) contiene 1% en volumen a 40% en volumen de los pigmentos anticorrosión (C).

[8] La lámina de metal recubierta para automóvil de acuerdo con [1], que comprende, en la película de recubrimiento, partículas granulares (D) con una dureza Martens a 40°C de 200 mg/mm² a 200.000 mg/mm².

[9] Un componente para automóvil formado procesando y conformando la lámina de metal recubierta para automóvil de acuerdo con [1].

[10] Un componente para automóvil formado mediante la aplicación adicional al componente para automóvil de acuerdo con [9] de una o más de una capa de recubrimiento por electrodeposición, una capa de recubrimiento intermedia y una capa de recubrimiento de acabado.

Efectos ventajosos de la invención

En la lámina de metal recubierta para automóvil de la presente invención, dado que la película de recubrimiento en sí misma tiene resistencia al desconchado, el procedimiento de aplicar una imprimación al desconchado no necesita

proporcionarse en el procedimiento de recubrimiento después de que la lámina de metal recubierta sea procesada y moldeada en un componente para automóvil. Además, la resistencia al desconchado de la película de recubrimiento es efectiva, particularmente en ambientes de baja temperatura de -15°C o menos, y se puede proporcionar una lámina de metal recubierta para automóvil con excelente resistencia a la corrosión.

5 Breve descripción de los dibujos

LA FIG. 1 muestra un diagrama esquemático de una sección transversal de la configuración de una película convencional de recubrimiento para automóvil que comprende una capa de imprimación de desconchado.

10 LA FIG. 2 muestra un diagrama esquemático de una sección transversal de una película de recubrimiento en la ocasión en que un objeto volador colisiona con un componente de la carrocería de automóviles y se expone la superficie de una capa metálica.

15 LA FIG. 3 muestra un diagrama esquemático de una sección transversal de una película de recubrimiento en la ocasión en que un objeto volador colisiona con un componente de la carrocería de automóviles que usa una lámina de metal recubierta para automóvil de la presente invención y la lámina de metal está expuesta, y luego un componente antiforrnación de óxido, que se disuelve de una película de recubrimiento (α) debido a la humectación con agua y reacciona en la superficie expuesta del recubrimiento metálico para formar una película protectora.

20 LA FIG. 4 muestra un diagrama esquemático de una sección transversal de una película de recubrimiento en la ocasión en que un objeto volador colisiona con un componente de la carrocería de automóviles que usa una lámina de metal recubierta para automóvil de la cual las propiedades de una película de recubrimiento (α) no se ajustan al alcance de la presente invención, por lo tanto la película de cobertura suprayacente, que comprende una capa de chapado, se despega en gran medida debido a una gran tensión interna de la película de recubrimiento (α) y la superficie de la película de metal, incluso después de la subsiguiente humectación con agua, no está suficientemente cubierta con una película de cobertura protectora formada por un componente antiforrnación de óxido que se deriva de la película de recubrimiento (α), debido a la gran exposición de la superficie de la lámina de metal.

25 LA FIG. 5 muestra un diagrama esquemático de una sección transversal de una lámina de metal recubierta para automóvil de la presente invención en el caso en el que se realiza un tratamiento de la capa inferior.

LA FIG. 6 muestra un diagrama esquemático de una sección transversal de una lámina de metal recubierta para automóvil de la presente invención en el caso en el que no se realiza el tratamiento de la capa inferior.

30 LA FIG. 7 muestra un diagrama esquemático que muestra estados de distribución de partículas (P) en una sección transversal de una lámina de metal recubierta para automóvil de la presente invención.

Descripción de realizaciones

A continuación, la presente invención se describe en detalle.

Lámina de metal

35 Una lámina de metal recubierta para automóvil de la presente invención es, por ejemplo, una lámina de metal equipada con una película de chapado en la que al menos parte de la superficie está cubierta con una película de recubrimiento específica eléctricamente conductora. En la lámina de metal, dependiendo del uso, es posible que ambas superficies de la lámina de metal se cubran con la película de recubrimiento eléctricamente conductora, o que solo se cubra una superficie, y es posible que se cubra parte de la superficie o que se cubra toda la superficie. La parte cubierta con la película de recubrimiento eléctricamente conductora de la lámina de metal tiene excelentes soldabilidad por resistencia y resistencia a la corrosión.

40 Los ejemplos del metal constituyente de la lámina de metal equipada con película de chapado que se puede usar para la lámina de metal recubierta de la presente invención comprenden aluminio, titanio, zinc, cobre, níquel, acero y similares. Los componentes de estos metales no están particularmente limitados; por ejemplo, en el caso de usar acero, se puede usar acero común o acero que contenga un elemento aditivo tal como cromo. Sin embargo, dado que la lámina de metal de la presente invención se debe moldear a presión, en todos los casos de láminas de metal es preferible controlar adecuadamente el tipo y la cantidad de adición de elementos aditivos y la estructura metálica de modo que se proporcione seguimiento del procedimiento de conformación deseado.

45 En el caso de que se use una lámina de acero como lámina de metal, el tipo de película de chapado superficial no está particularmente limitado. Los ejemplos de la película de chapado utilizable incluyen chapado que contiene uno de zinc, aluminio, cobalto, estaño y níquel, chapado con aleaciones que contienen cualquiera de estos elementos metálicos y otro elemento metálico y/o un elemento no metálico, y similares. En particular, los ejemplos de la película de chapado basada en zinc incluyen chapado con zinc, chapado con aleación de zinc y al menos uno de aluminio, cobalto, estaño, níquel, hierro, cromo, titanio, magnesio y manganeso, y varios chapados con aleaciones basadas en zinc que contienen además otro elemento metálico y/o elemento no metálico (p. ej., chapado cuaternario con

aleaciones de zinc, aluminio, magnesio y silicio); y los componentes de aleaciones distintos del zinc no están particularmente limitados. Además, estas películas de chapado pueden contener, como una pequeña cantidad de un elemento metálico diferente o impureza, cobalto, molibdeno, wolframio, níquel, titanio, cromo, aluminio, manganeso, hierro, magnesio, plomo, bismuto, antimonio, estaño, cobre, cadmio, arsénico o similares, y puede contener un material en el que está dispersada una sustancia inorgánica como sílice, alúmina, o titania.

Los ejemplos de la película de chapado basada en aluminio incluyen chapado con aluminio, chapado con aleaciones de aluminio y al menos uno de silicio, zinc y magnesio (por ej., chapado con aleaciones de aluminio y silicio, chapado con aleaciones de aluminio y zinc, y chapado con aleaciones terciarias de aluminio, silicio y magnesio) y similares.

Además, también se puede usar el chapado con múltiples capas en el que se combinan el chapado mencionado anteriormente y otro tipo de chapado, tal como chapado con hierro, chapado con aleación de hierro y fósforo, chapado con níquel y chapado con cobalto.

El método para formar la película de chapado no está particularmente limitado. Los ejemplos incluyen electrochapado, chapado químico, inmersión en caliente, chapado por deposición de vapor, chapado por dispersión y similares. El método de tratamiento de chapado puede ser el sistema continuo o el sistema discontinuo. En el caso de usar una lámina de acero, el tratamiento después del chapado puede ser un tratamiento sin lentejuela que es un tratamiento de uniformidad de la apariencia externa después de la inmersión en caliente, tratamiento de recocido que es un tratamiento de modificación de la película de chapado, laminado en templado para ajustar el estado de la superficie o la calidad del material, etc.; pero en la presente invención el tratamiento no está particularmente limitado a éstos, y puede usarse cualquier tratamiento apropiado.

20 Película de recubrimiento (α)

Una película de recubrimiento (α) que cubre la lámina de metal de la presente invención como se define en las reivindicaciones contiene una resina orgánica (A), pigmentos eléctricamente conductores (B) y pigmentos anticorrosión (C). La microdureza Martens HM a -20°C de la superficie de la película de recubrimiento (α) es de 10 a 200 (mg/mm^2) medida en 20 puntos o más de 100 puntos, y la microdureza Martens HM a 40°C de la superficie de la película de recubrimiento (α) es de 200 a 200.000 (mg/mm^2) medida en 5 puntos o más de 100 puntos.

La microdureza Martens HM suele ser un indicador que indica la dureza y prescribe la dureza de la superficie de la película de recubrimiento (α) utilizada en la presente invención. La microdureza Martens HM se puede medir utilizando un aparato Nanoindenter HM 500 fabricado por Fischer Instruments K.K. y ajustando la profundidad de indentación en 5 μm o menos en una película de recubrimiento con un espesor de 10 μm o más. En una película de recubrimiento con un espesor de menos que 10 μm , la medición puede realizarse ajustando la profundidad de indentación a 1/5 del espesor de la película de recubrimiento; pero en este caso, dado que la variación en la medición es grande, el número de veces de medición se incrementa según corresponda, y el valor promedio de la misma se toma como el valor de medición. En la presente invención, una lámina que cae dentro de los dos casos siguientes se toma como la lámina de metal recubierta para automóvil de la presente invención: cuando la microdureza Martens HM a -20°C se mide en 100 puntos aleatorios de la superficie de la película de recubrimiento (α) de la lámina de metal recubierta, HM es de 10 a 200 (mg/mm^2) en 20 puntos o más de los 100 puntos; y cuando la microdureza Martens HM a 40°C se mide en 100 puntos aleatorios, HM es de 200 a 200.000 (mg/mm^2) en 5 puntos o más de los 100 puntos. Además, es preferible el caso en que la medición de la microdureza Martens HM a -20°C en 100 puntos aleatorios produzca una HM de 10 a 200 (mg/mm^2) en 40 puntos o más de los 100 puntos y, además, la medición de la microdureza Martens HM a 40°C en 100 puntos aleatorios produzca una HM de 200 a 200.000 (mg/mm^2) en 10 puntos o más de los 100 puntos, y es más preferible el caso donde la medición de la microdureza Martens HM a -20°C en 100 puntos aleatorios produzca una HM de 10 a 200 (mg/mm^2) en 60 puntos o más de los 100 puntos y, además, la medición de la microdureza Martens HM a 40°C en 100 puntos aleatorios produzca una HM de 200 a 200.000 (mg/mm^2) en 20 puntos o más de los 100 puntos.

En la presente memoria, "al azar (aleatorio)" se refiere a excluir, en la elección de 100 puntos que son puntos de medición, la arbitrariedad que conduce a un resultado de medición sesgado. Por ejemplo, se pueden establecer ciertos 2 puntos y se pueden elegir 100 puntos a intervalos iguales o intervalos aleatorios entre los puntos; y luego se puede medir la microdureza Martens HM a -20°C y la microdureza Martens HM a 40°C . En este caso, el intervalo entre puntos de medición adyacentes se establece preferiblemente de modo que los puntos de medición no se vean influenciados por la dureza de los otros. Aunque en lo anterior se eligen 100 puntos, se presume que, a medida que aumenta el número de puntos de medición, el valor de medición se promedia más y se mejora la precisión.

Los inventores han descubierto que, cuando una lámina de metal que comprende la película de recubrimiento (α) de la presente invención y está provista de un revestimiento por electrodeposición, un revestimiento intermedio y un revestimiento de acabado para automóvil recibe la salpicadura de una piedra voladora en un ambiente de baja temperatura, en el caso de que la película de recubrimiento (α) sea lo suficientemente flexible, incluso en un entorno de baja temperatura, en comparación con otros casos se suprimen las marcas significativas de desperfectos debido al impacto de las salpicaduras de piedras que conducirían al pelado de la capa de chapado. Además, los inventores han encontrado que se suprimen las marcas significativas de desperfectos en el caso en el que la microdureza Martens de la película de recubrimiento (α) en un entorno de baja temperatura esté en un intervalo bajo de 10 a 200 (mg/mm^2).

En el caso de que la película de recubrimiento (α) no sea lo suficientemente flexible a baja temperatura, la película de recubrimiento de acabado, la película de recubrimiento intermedia y la película de recubrimiento por electrodeposición se rompen por el impacto de las salpicaduras de piedras, y además la película de recubrimiento (α) se rompe. Se ha encontrado que, en este caso, la tensión de contracción de estas películas de recubrimiento liberada por la ruptura se transfiere como tensión que despega por pelado la capa de chapado y, en consecuencia, la capa de chapado se despega en gran medida por pelado. Por otro lado, se ha encontrado que, en el caso de que la película de recubrimiento (α) tenga suficiente flexibilidad a baja temperatura, incluso cuando la película de recubrimiento que se encuentra sobre la película de recubrimiento (α) se rompe por el impacto de las salpicaduras de piedras, la tensión de contracción es absorbida por la deformación de la película de recubrimiento (α) y no se transfiere a la capa de chapado, y en consecuencia se suprime el pelado de la capa de chapado. Por lo tanto, se ha encontrado que, en el caso en que se suprima el pelado de la capa de chapado incluso cuando la película de recubrimiento superpuesta es defectuosa, se suprime la corrosión de las superficies de la capa de chapado y la lámina de metal de la capa subyacente expuesta en la porción defectuosa por la acción de los pigmentos anticorrosión contenidos en la película de recubrimiento (α), y por lo tanto la resistencia al desconchado por corrosión es alta.

Según la investigación realizada por los inventores, se ha descubierto que la película de recubrimiento (α) era lo suficientemente flexible como para exhibir suficientemente el efecto descrito anteriormente en el caso en el que la microdureza Martens HM medida desde la superficie de la película de recubrimiento (α) era de 10 a 200 a -20°C en 20 puntos o más entre 100 puntos de medición aleatorios. Se ha encontrado que, si HM era mayor que 200, la película de recubrimiento (α) no era flexible, y el efecto de suprimir la transferencia de la tensión de contracción de la película de recubrimiento a la capa de chapado era insuficiente. El límite inferior de HM a -20°C no se especifica particularmente; pero dado que no puede obtenerse a costos industriales normales una resina que proporcione una película de recubrimiento (α) con una HM a -20°C de menos que 10, este valor sirve como el límite inferior práctico.

En el caso de una película de recubrimiento (α) que es flexible a baja temperatura hasta el punto de tener una parte con una HM a -20°C de 200 o menos, cuando las láminas de metal equipadas con película de recubrimiento se sujetan para superponerse en una situación de almacenamiento, transporte, etc., a la que se denomina temperatura normal de aproximadamente 20 a 40°C , es probable que las películas de recubrimiento (α) se adhieran o fusionen mutuamente y se interfiera el manejo industrial. Según la investigación de los inventores, se ha encontrado que la adhesión o fusión mutua entre películas de recubrimiento (α) mencionado anteriormente se suprimió suficientemente en el caso en que la microdureza Martens HM medida desde la superficie de la película de recubrimiento (α) era de 200 a 200.000 a 40°C en 5 puntos o más entre 100 puntos de medición aleatorios. Se presume que, cuando las láminas de metal equipadas con película de recubrimiento se sostienen para superponerse en una situación de almacenamiento, transporte, etc., a la que se denomina temperatura normal de aproximadamente 20 a 40°C , el contacto de las piezas con una HM baja a -20°C de 10 a 200 descrito anteriormente se suprime por la presencia de una parte con una HM alta a 40°C en la superficie de la película de recubrimiento (α) como la anterior, y en consecuencia se impide la adhesión o fusión de películas de recubrimiento (α). El efecto descrito anteriormente se reduce en el caso en que el número de puntos en los cuales la microdureza Martens HM a 40°C es de 200 a 200.000 es menor que 5 entre 100 puntos de medición aleatorios.

La microdureza Martens HM a -20°C de la película de recubrimiento (α) generalmente se puede controlar seleccionando adecuadamente la resina orgánica (A) y un agente endurecedor de la composición para la película de recubrimiento. Los ejemplos específicos del método incluyen un método en el que se forma la estructura molecular de la resina para incluir una estructura flexible y fácil de deformar en la que el peso molecular de la parte entre puntos de reticulación es grande, un método en el que el tipo y la cantidad de adición del agente endurecedor se ajusta para mantener baja la densidad de reticulaciones entre las cadenas moleculares de la resina, y un método en el que se reduce la temperatura de cocción de la película de recubrimiento o se acorta el tiempo de cocción y, de este modo, se mitiga la reacción de reticulación producida por el endurecedor.

En lo sucesivo, la composición de recubrimiento para obtener la película de recubrimiento (α) utilizada en la presente invención se denomina composición de recubrimiento (β). Ejemplos de la composición de recubrimiento (β) incluyen una composición de recubrimiento basada en agua y una composición de recubrimiento basada en disolventes orgánicos.

En la presente invención, la "composición de recubrimiento basada en agua" se refiere a una composición compuesta que usa un "disolvente basado en agua" en el que el agua representa el 50% en masa o más del disolvente completo. Además, la "composición de recubrimiento basada en disolventes orgánicos" se refiere a una composición compuesta que usa un "disolvente basado en disolventes orgánicos" en el que un disolvente orgánico representa el 50% en masa o más del disolvente completo.

Los ejemplos del componente constituyente distinto del agua del "disolvente basado en agua" mencionado anteriormente incluyen un ácido inorgánico que se mezcla bien con el agua, tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido bórico y ácido fluorhídrico, y una sal inorgánica que sea soluble en agua, tal como sales metálicas y sales de amonio solubles en agua de los ácidos inorgánicos mencionados anteriormente, un compuesto inorgánico que sea soluble en agua, tal como silicatos, tiosulfatos, y tiocianatos, y un compuesto orgánico que se mezcle con agua. Además, se puede añadir un disolvente orgánico al "disolvente basado en agua" mencionado anteriormente cuando sea necesario. Sin embargo, en la "composición de recubrimiento basada en agua" utilizada en

la presente invención, desde el punto de vista de la higiene laboral es preferible que el tipo y la cantidad de adición del disolvente orgánico se ajusten para obtener una composición de recubrimiento que no caiga dentro de los disolventes orgánicos, etc. (disolventes orgánicos de clase 1, disolventes orgánicos de clase 2 o disolventes orgánicos de clase 3, o materiales que contienen más que 5% en masa del disolvente orgánico mencionados anteriormente) definidos en la Enforcement Ordinance of Industrial Safety and Health Law (Ordinance on the Prevention of Organic Solvent Poisoning, Capítulo 1, Sección 1).

Los ejemplos preferidos del método para producir una película sobre la lámina de metal en el caso de una composición de recubrimiento basada en agua o en disolventes incluyen un método en el que la composición de recubrimiento (β) se aplica sobre la lámina de metal mediante un método de recubrimiento conocido tal como el recubrimiento por rodillo, recubrimiento por rodillo de ranuras, recubrimiento por flujo de cortina, recubrimiento por cortina de rodillo, inmersión o exprimir con cuchilla de aire, y luego el agua o el disolvente de la película de recubrimiento húmeda se eliminan hasta sequedad. Los ejemplos preferidos del método para curar estas películas de recubrimiento secas incluyen el curado por polimerización calentando y horneando la resina orgánica de la película de recubrimiento; por ejemplo, la polimerización o curado por irradiación ultravioleta puede usarse cuando la resina de la película de recubrimiento puede polimerizarse con luz ultravioleta, y la polimerización o curado por irradiación con haz de electrones puede usarse cuando la resina en la película de recubrimiento puede polimerizarse mediante un haz de electrones.

Se puede proporcionar una película de cobertura por tratamiento de la capa inferior entre la película de recubrimiento (α) y la superficie de la lámina de metal con el fin de mejorar aún más la adhesividad a la capa metálica, la resistencia a la corrosión, etc. de la película de recubrimiento. En el caso de que se proporcione una película de cobertura por tratamiento de la capa inferior, el número y la composición de la capa no están limitados; pero para no perjudicar la capacidad de seguimiento del procedimiento y la resistencia a la corrosión de la película de recubrimiento (α) en el momento de procesar-conformar la lámina de metal, es necesario que la película de cobertura por tratamiento de la capa inferior tenga una excelente adhesividad a la lámina de metal y la película de recubrimiento (α) suprayacente. En vista de la compatibilidad con el medio ambiente, la película de cobertura por tratamiento de la capa inferior tiene preferiblemente una composición exenta de cromato. Además, para garantizar una conductividad eléctrica suficiente en la dirección del espesor de la película de cobertura, el espesor de la película de cobertura por tratamiento de la capa inferior se ajusta preferiblemente a 0,5 μm o menos.

En el caso de proporcionar la película de cobertura por tratamiento de la capa inferior, el método para producir la película de cobertura por tratamiento de la capa inferior no está limitado siempre que sea un método de producción de películas aplicable industrialmente. Los ejemplos del método para producir la película de cobertura por tratamiento de la capa inferior incluyen formar una película a partir de una composición para el tratamiento de la capa inferior mediante aplicación, deposición de vapor, pegado de película, etc.; desde el punto de vista del costo de producción de la película (productividad), versatilidad, etc., es preferible un método basado en la aplicación y secado de una composición basada en agua o disolventes para el tratamiento de la capa inferior. En el caso de usar una composición basada en agua o disolventes para el tratamiento de la capa inferior, se puede formar una película de recubrimiento de múltiples capas repitiendo la aplicación y el secado de cada capa desde la capa más baja hasta la capa más externa de una pluralidad de películas de recubrimiento que comprende la película de cobertura por tratamiento de la capa inferior (un método de recubrimiento sucesivo). Además, como método para formar la película de recubrimiento sobre la superficie de la lámina de metal de manera simple y eficiente, la producción de película puede realizarse mediante un método de estratificación que, en este orden, comprende los siguientes procedimientos: un procedimiento en el que se aplica una pluralidad de películas de recubrimiento de la capa más baja en contacto con la superficie de la lámina de metal a la capa más externa para cubrir sucesiva o simultáneamente en estado húmedo (el procedimiento de aplicación húmedo sobre húmedo o la aplicación simultánea de múltiples capas de una composición de recubrimiento); un procedimiento de secado en el que el agua o el disolvente de las películas de cobertura en estado húmedo se separan simultáneamente hasta sequedad; y un procedimiento de producción de películas en el que se cura la película de recubrimiento de múltiples capas mencionada anteriormente. En la presente memoria, el método de recubrimiento húmedo sobre húmedo es un método en el que se aplica un líquido de recubrimiento sobre la lámina de metal, luego se aplica otro líquido de recubrimiento sobre el líquido de recubrimiento en un estado que contiene disolvente, mientras que el líquido de recubrimiento anterior aún no está seco (está en estado húmedo), los disolventes del líquido de recubrimiento estratificado resultante se separan simultáneamente hasta sequedad para curar, y así se produce una película. El método de recubrimiento simultáneo de múltiples capas es un método en el cual, usando un equipo de cortina de tipo deslizante para recubrir múltiples capas, un equipo para recubrir de matriz ranurada o similar, se aplican simultáneamente una pluralidad de capas de líquidos de recubrimiento en estado estratificado sobre la lámina de metal. A continuación, los disolventes del líquido de recubrimiento estratificado se separan simultáneamente hasta sequedad para curar, y así se produce una película.

El espesor promedio de la película de recubrimiento (α) que cubre la lámina de metal de la presente invención está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 30 μm , y más preferiblemente en el intervalo de 1 a 15 μm . Con espesores inferiores a 0,5 μm , la película de recubrimiento es demasiado delgada para contener una cantidad suficiente de pigmentos anticorrosión y es posible que no se obtenga resistencia a la corrosión. Si el espesor de la película de recubrimiento es superior a 30 μm , la cantidad de composición de recubrimiento (β) utilizada aumenta y el costo de producción aumenta, y además la película de recubrimiento puede agregarse y romperse o despegarse durante el moldeo por prensado. Además, debido a la película gruesa, el aislamiento eléctrico en la dirección del espesor de la película aumenta y la soldadura por resistencia se torna difícil. Además, en el caso de que se use una composición de

recubrimiento basada en agua, es muy probable que ocurra un defecto de recubrimiento tal como la formación de espuma, y no es fácil obtener de forma estable el aspecto externo necesario como producto industrial.

El espesor de la película de recubrimiento (α) se puede medir mediante la observación de la sección transversal de la película de recubrimiento o procedimiento similar. Alternativamente es posible un método para realizar el cálculo simplemente usando el peso específico, basado en el hecho de que se espera que el valor de cálculo obtenido por un método en el que la masa de la película de recubrimiento unida al área unitaria de la lámina de metal se divide entre el peso específico de la película de recubrimiento o el peso específico después del secado de la composición de recubrimiento (β), sea un valor cercano al valor de medición obtenido por observación transversal. El método para determinar la masa de la película de recubrimiento unida puede seleccionarse adecuadamente de los métodos existentes, tales como medir la diferencia de masa entre antes y después del recubrimiento, medir la diferencia de masa entre antes y después del pelado de la película de recubrimiento después del recubrimiento, o realizar un análisis de fluorescencia de rayos X en la película de recubrimiento para medir la cantidad de un elemento cuya cantidad contenida en la película de recubrimiento se ha encontrado de antemano. El método para determinar el peso específico de la película de recubrimiento o el peso específico después del secado de la composición de recubrimiento (β) puede seleccionarse adecuadamente de los métodos existentes, tales como medir la capacidad y la masa de la película de recubrimiento aislada, medir el capacidad y masa de la composición de recubrimiento (β) seca obtenida colocando una cantidad adecuada en un recipiente y realizando el secado, o realizando el cálculo a partir de las cantidades de los componentes constituyentes mezclados de la película de recubrimiento y el peso específico conocido de cada componente.

20 Resina orgánica (A)

La resina orgánica (A) es un componente aglutinante de la película de recubrimiento (α); seleccionando ésta apropiadamente, se puede obtener la microdureza Martens HM a -20°C y la Tg necesarias para la película de recubrimiento de la lámina de metal recubierta para automóvil de la presente invención. La resina orgánica (A) puede ser una resina basada en agua y una resina basada en disolventes orgánicos, y es una resina (A1) como se describe más adelante. La resina orgánica (A) puede contener además un derivado de reacción (A2) de la resina (A1).

La resina orgánica (A) tiene una temperatura de transición vítrea Tg de -80°C a -20°C , como se describe en detalle a continuación.

La composición de recubrimiento (β) utilizada para formar la película de recubrimiento (α) en la presente invención puede ser una composición basada en agua y una composición basada en disolventes orgánicos, y contiene 50 a 100% en masa de una resina (A1) descrita más adelante en función de su contenido no volátil. La resina (A1) existe establemente en la composición de recubrimiento (β). Cuando dicha composición de recubrimiento (β) se aplica a la lámina de metal y se realiza el calentamiento, en muchos casos la resina (A1) no reacciona sino que se seca como está. En el caso de que en la composición de recubrimiento (β) esté contenido un agente de acoplamiento tipo silano, un agente endurecedor, un agente reticulante o similar, al menos parte de la resina (A1) reacciona con ellos para formar un derivado (A2) del resina (A1). Así, en este caso, el material que comprende la resina sin reaccionar (A1) y el derivado de reacción (A2) de la resina (A1) sirve como la resina orgánica (A) que es un componente aglutinante de la película de recubrimiento (α).

En la invención, el tipo de resina (A1) es una resina de poliuretano, una resina de poliéster, una resina epoxi, una resina (met)acrílica o una resina de poliolefina, y un producto modificado de la misma, siempre que tenga la microdureza Martens HM y la temperatura de transición vítrea Tg necesaria como se define en las reivindicaciones.

Como la resina (A1) puede usarse una o una mezcla de dos o más de éstas, o al menos puede modificarse una resina orgánica y una o una mezcla de dos o más de las resinas orgánicas resultantes puede ser utilizada como la resina (A1).

Los ejemplos preferidos de la resina (A1) incluyen una resina de poliuretano, un producto modificado con resina de poliuretano y un material compuesto de resina de poliuretano, una mezcla de éstos y otra resina, y similares. El grupo uretano ($-\text{NHCOO}-$) en una resina de poliuretano tiene una energía de agregación molecular más alta (8,74 kcal/mol) que muchos otros grupos orgánicos; por lo tanto, cuando una resina de poliuretano está contenida en la resina (A1), se aumenta la adhesividad de la película de recubrimiento, es menos probable que durante el moldeo a presión la película de recubrimiento se pele y desgaste por frotamiento, y además se exhibe el efecto de mejora de las propiedades (la densidad de la película de recubrimiento) que bloquean los factores de corrosión para mejorar la resistencia a la corrosión en virtud de la relativamente alta energía de agregación. Las energías de agregación molecular de grupos orgánicos distintos del grupo uretano, por ejemplo un grupo metileno ($-\text{CH}_2-$), un grupo éter ($-\text{O}-$), un grupo amino secundario (un grupo imino, $-\text{NH}-$), un grupo éster ($-\text{COO}-$), y un anillo de benceno, son 0,68 kcal/mol, 1,00 kcal/mol, 1,50 kcal/mol, 2,90 kcal/mol y 3,90 kcal/mol, respectivamente; por lo tanto, la energía de agregación molecular del grupo uretano ($-\text{NHCOO}-$) es mucho mayor que éstos. Por lo tanto, en muchos casos, una película de recubrimiento que contiene una resina de poliuretano tiene mayor adhesividad que una película de recubrimiento hecha de muchas otras resinas, tal como una resina de poliéster, una resina (met)acrílica y una resina de poliolefina, y tiene una alta resistencia a la corrosión.

En la invención, la resina se define en las reivindicaciones. Es preferible que la resina (A1) sea una resina que contenga, en su estructura, al menos un grupo funcional seleccionado de un grupo carboxilo (-COOH), un grupo carboxilato (-COO-M⁺; M⁺ representa un catión monovalente), un grupo ácido sulfónico (-SO₃H), un grupo sulfonato (-SO₃⁻; M⁺ representa un catión monovalente), un grupo amino primario (-NH₂), un grupo amino secundario (-NHR¹; R¹ representa un grupo hidrocarbonado), un grupo amino terciario ((-NR¹R²; R¹ y R² representan individualmente un grupo hidrocarbonado), un grupo de sal de amonio cuaternario (N⁺R¹R²R³X⁻; R¹, R², y R³ representan individualmente un grupo hidrocarbonado, y X⁻ representa un anión monovalente), un grupo sal de sulfonio (-S⁺R¹R²X⁻; R¹ y R² individualmente representan un grupo hidrocarbonado, y X⁻ representa un anión monovalente), y un grupo sal de fosfonio (-P⁺R¹R²R³X⁻; R¹, R², y R³ representan individualmente un grupo hidrocarbonado, y X⁻ representa un anión monovalente). Detalles y ejemplos específicos de estos se describen más adelante.

Los ejemplos de la resina utilizada para la composición de recubrimiento (β) para obtener la película de recubrimiento (α) utilizada en la presente invención pueden incluir una resina soluble en agua o soluble en disolventes que se disuelve completamente en agua o un disolvente orgánico, y una resina que se dispersa en agua o en un disolvente uniforme y finamente en forma de emulsión, suspensión o similar (una resina dispersable en agua o una resina dispersable en disolventes). En la presente memoria, la "resina (met)acrílica" se refiere a una resina acrílica y una resina metacrílica.

Entre los ejemplos de la resina (A1) mencionados anteriormente, los ejemplos de la resina de poliuretano incluyen un material obtenido haciendo reaccionar un compuesto tipo polioliol y un compuesto tipo poliisocianato juntos y realizando luego la extensión de la cadena usando un agente de extensión de la cadena y similares. El compuesto tipo polioliol no está particularmente limitado siempre que sea un compuesto que contenga dos o más grupos hidroxilo por molécula, y los ejemplos incluyen etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, trietilenglicol, glicerina, trimetilololletano, trimetilolpropano, un policarbonato polioliol, un poliéster polioliol, un poliéter polioliol tal como bisfenol hidroxipropil éter, una poliésteramida polioliol, un polioliol acrílico y un poliuretano polioliol, y una mezcla de los mismos. El compuesto tipo poliisocianato no está particularmente limitado siempre que sea un compuesto que contenga dos o más grupos isocianato por molécula. y ejemplos incluyen un isocianato alifático tal como hexametileno diisocianato (HDI), un diisocianato alicíclico tal como isoforona diisocianato (IPDI), un diisocianato aromático tal como tolieno diisocianato (TDI) y un diisocianato alifático aromático tal como difenilmetano diisocianato (MDI), y una mezcla de los mismos. El agente de extensión de la cadena no está particularmente limitado siempre que sea un compuesto que contenga uno o más átomos de hidrógeno activos en una molécula, y se puede usar agua o un compuesto de amina. Los ejemplos del compuesto tipo amina incluyen una poliamina alifática tal como etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, dietilentriamina, dipropilentriamina, trietilentetramina, y tetraetilenpentamina, una poliamina aromática tal como tolilendiamina, xililendiamina, y diaminodifenilmetano, una poliamina alicíclica tal como diaminociclohexilmetano, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, e isoforonadiamina, un compuesto basado en hidrazina tal como hidrazina, dihidrazida succinato, dihidrazida adipato, y dihidrazida ftalato, una alcanolamina tal como hidroxietildietilentriamina, 2-[(2-aminoetil)amino]etanol y 3-aminopropanodiol, y similares.

En el caso en que, por ejemplo, se desee obtener una resina de poliuretano basada en agua se puede usar un método en el que, durante la producción de la resina, al menos parte de los compuestos de polioliol mencionados anteriormente se reemplazan por un compuesto de polioliol que contiene grupos carboxilo, el compuesto polioliol que contiene grupos carboxilo se hace reaccionar con un compuesto tipo poliisocianato para introducir un grupo carboxilo en la cadena de la resina, y luego el grupo carboxilo se neutraliza con una base para producir una resina basada en agua. Alternativamente, se puede usar un método en el que, durante la producción de la resina, al menos parte de los compuestos tipo polioliol mencionados anteriormente se reemplazan por un compuesto tipo polioliol que tiene un grupo amino secundario o un grupo amino terciario en una molécula, el compuesto tipo polioliol se hace reaccionar con un compuesto tipo poliisocianato para introducir un grupo amino secundario o un grupo amino terciario en la cadena de resina, y luego se realiza la neutralización con un ácido para producir una resina basada en agua. En el caso de que esté presente un grupo amino terciario en la cadena de resina, se puede introducir un grupo alquilo en el grupo amino terciario para producir un grupo amino cuaternario, y de este modo se puede obtener una resina catiónica basada en agua que tiene un grupo sal de amonio cuaternario. Estos compuestos se pueden usar solos o en una mezcla de dos o más.

Como se mencionó anteriormente, la resina de poliuretano que puede usarse como resina (A1) es preferiblemente una resina de poliuretano que contiene una gran cantidad de anillos aromáticos en la estructura molecular. En dicha resina de poliuretano, la temperatura de transición vítrea es más alta que la de una resina de poliuretano que no tiene ningún anillo aromático o que tiene una cantidad limitada de anillos aromáticos en la estructura molecular, la cadena molecular es rígida y la resistencia a la deformación de la película de el recubrimiento es fuerte, y la tasa de deformación por extensión de la película de recubrimiento es baja; por lo tanto, la dureza y fragilidad de la película de recubrimiento (α) necesaria en la presente invención son mayores que en una resina de poliuretano que no tiene ningún anillo aromático o una cantidad limitada de anillos aromáticos. Por lo tanto, aunque no hay ningún límite particular para el compuesto tipo polioliol, el compuesto tipo poliisocianato y el agente de extensión de la cadena usados para la producción de resina, es preferible usar un compuesto alifático aromático o alicíclico aromático o similar que contenga una gran cantidad de anillos aromáticos.

Entre los ejemplos de la resina (A1) mencionados anteriormente, la resina de poliéster no está particularmente limitada siempre que tenga un valor HM necesario y una temperatura de transición vítrea Tg necesaria. Los ejemplos incluyen un material obtenido por la polimerización por condensación con deshidratación de un polioliol tal como etilenglicol, 1,3-

propanodiol, 1,2-propanodiol, propilenglicol, dietilenglicol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, trietilenglicol, bisfenol hidroxipropil éter, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-butyl-2-etil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2-metil-1,4-butanodiol, 2-metil-3-metil-1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,2-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, un diol dímero, 5 trimetiloletano, trimetilolpropano, glicerina y pentaeritritol, y un ácido carboxílico polivalente tal como ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, ácido metiltetraftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido fumárico, anhídrido hímico, ácido trimelítico, anhídrido trimelítico, ácido piromelítico, anhídrido piromelítico, ácido azelaico, ácido succínico, anhídrido 10 succínico, ácido láctico, ácido dodecenilsuccínico, anhídrido dodecenilsuccínico, ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico y un anhídrido de ácido en la forma endo. También se puede dar una resina basada en agua obtenida neutralizándolos con amoníaco, un compuesto tipo amina o similares, etc.

Entre los ejemplos de la resina (A1) mencionados anteriormente, la resina epoxi no está particularmente limitada siempre que tenga un valor HM necesario y una temperatura de transición vítrea Tg necesaria. Por ejemplo, se obtiene 15 haciendo reaccionar una resina epoxi tal como una resina epoxi de tipo bisfenol A, una resina epoxi de tipo bisfenol F, una resina epoxi de tipo resorcina, una resina epoxi tipo bisfenol A hidrogenado, una resina epoxi tipo bisfenol F hidrogenado, una resina epoxi de tipo resorcina, y una resina epoxi de tipo novolaca con un compuesto tipo amina tal como dietanolamina y N-metiletanolamina. Además, se puede dar una resina basada en agua obtenida neutralizando 20 éstas con un ácido orgánico o un ácido inorgánico, un material basado en agua obtenido al polimerizar por vía radical una resina acrílica de alto índice de acidez en presencia de la resina epoxi mencionada anteriormente y realizando luego la neutralización con amoníaco, un compuesto tipo amina, o similares, etc.

Entre los ejemplos de la resina (A1) mencionados anteriormente, la resina (met)acrílica no está particularmente limitada siempre que tenga el valor HM necesario y la temperatura de transición vítrea Tg necesaria. Los ejemplos 25 incluyen un material obtenido polimerizando por vía radical un (met)acrilato de alquilo tal como (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo y (met)acrilato de n-butilo, un (met)acrilato de hidroxialquilo tal como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, o un éster de ácido (met)acrílico tal como un (met)acrilato de alcoxisilano junto con ácido (met)acrílico en agua usando un iniciador de polimerización. El iniciador de la polimerización no está particularmente limitado, y los ejemplos incluyen un persulfato tal como persulfato de potasio y persulfato de amonio, un compuesto azo tal como 30 azobis(ácido cianovalérico) y azobisisobutironitrilo, y similares. En la presente memoria, el "(met)acrilato" se refiere a un acrilato y un metacrilato, y el "ácido (met)acrílico" se refiere a ácido acrílico y ácido metacrílico.

Entre los ejemplos de la resina (A1) mencionados anteriormente, la resina tipo poliolefina no está particularmente limitada siempre que tenga la temperatura de transición vítrea Tg necesaria. Los ejemplos incluyen un material 35 obtenido polimerizando por vía radical etileno y un ácido carboxílico insaturado tal como ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico o ácido crotonico a alta temperatura y alta presión. Además, se puede generar una resina basada en agua obtenida neutralizándolas con amoníaco, un compuesto tipo amina, un compuesto básico de un metal tal como KOH, NaOH o LiOH, amoníaco, un compuesto tipo amina o similares que contienen el compuesto de metal mencionado anteriormente, o similares, etc.

Los ejemplos anteriores de la resina (A1) se pueden usar solos o en una mezcla de dos o más. Además, como 40 componente principal de la composición de recubrimiento (β), puede usarse como la resina (A1) en su conjunto uno o más componentes de una resina compuesta que se obtiene modificando al menos parte de al menos uno de los ejemplos de la resina (A1) en presencia de la misma la resina (A1).

Temperatura de transición vítrea Tg de la resina orgánica (A)

La temperatura de transición vítrea Tg de la resina orgánica (A) es de -80°C a -20°C . La temperatura de transición 45 vítrea Tg se puede medir mediante un método en el que la resina orgánica que forma la película de recubrimiento se cura calentando a una temperatura máxima de calentamiento de 200°C para formar una película con un espesor de película de $15\ \mu\text{m}$, y como la temperatura de transición Tg se toma la temperatura máxima de calentamiento de un calorímetro diferencial de barrido (DSC) o la temperatura de transición en un aparato de medición de viscoelasticidad dinámica. La Tg no es inferior a -80°C ni superior a -20°C . Una resina con una Tg superior a -20°C tiene poca 50 flexibilidad y, por lo tanto, tiene una capacidad limitada para mitigar la transferencia a la capa de chapado de la tensión de contracción de la película de recubrimiento que se libera en asociación con las marcas de defectos de la película de recubrimiento debidas a la colisión de salpicaduras de piedras. El límite inferior de Tg es -80°C . Una resina orgánica que tiene una Tg inferior a -80°C es difícil de obtener industrialmente a bajo costo. La Tg es preferiblemente no menos que -60°C y no más que -30°C .

Pigmentos eléctricamente conductores (B)

55 Como los pigmentos eléctricamente conductores (B), se usan preferiblemente uno o más seleccionados de un metal, una aleación, carbono eléctricamente conductor, fosfuro de hierro, un carburo y un óxido semiconductor. Los ejemplos incluyen un metal tal como zinc, níquel, hierro, aluminio, cobalto, manganeso, cobre, estaño y cromo, un polvo de una aleación del mismo, carbono eléctricamente conductor, un polvo de carbono eléctricamente conductor tal como polvo de grafito, polvo de fosfuro de hierro, un polvo de un carburo tal como carburo de titanio y carburo de silicio, un polvo

semiconductor eléctricamente conductor, partículas cerámicas y similares. Entre éstos, en la lámina de metal recubierta de la presente invención son particularmente preferibles las partículas cerámicas sin óxidos.

En el caso de que se utilicen partículas de cerámica sin óxidos, incluso cuando la composición de recubrimiento (β) para obtener la película de recubrimiento (α) es una composición basada en agua, estas partículas de cerámica sin óxidos no se degradan en la composición, y mantienen permanentemente una alta conductividad eléctrica. Por lo tanto, se puede mantener una excelente soldabilidad por resistencia durante un período de tiempo muy largo en comparación con las partículas eléctricamente conductoras que se degradan debido al agua, tal como las partículas de metal base y las partículas de ferrosilicio.

La cerámica sin óxidos que forma la partícula de cerámica sin óxidos contenida en la película de recubrimiento (α) utilizada en la presente invención es una cerámica de boruro, una cerámica de carburo, una cerámica de nitruro o una cerámica de siliciuro cuya resistividad eléctrica (resistividad en volumen, resistencia específica) a 25°C está en el intervalo de $0,1 \times 10^{-6}$ a $185 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$. La cerámica sin óxidos de la presente memoria es una cerámica hecha de un elemento que no es oxígeno o un compuesto que no contiene oxígeno. En este documento, la cerámica de boruro, la cerámica de carburo, la cerámica de nitruro y la cerámica de siliciuro son cerámicas sin óxidos que contienen boro B, carbono C, nitrógeno N y silicio Si como elemento constituyente principal no metálico, respectivamente. Entre éstos, no se encuentra uno que tenga una resistividad eléctrica a 25°C de menos que $0,1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$. En el caso de que la resistividad eléctrica (resistividad en volumen, resistencia específica) a 25°C de la cerámica sin óxidos sea superior a $185 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, se necesita una gran cantidad de adición a la película de recubrimiento con el fin de proporcionar suficiente conductividad eléctrica a la película de recubrimiento de resina, y durante el moldeo a presión de la lámina de metal recubierta de la presente invención se produce un pelado y desgaste por frotamiento significativos de la película de recubrimiento y se reduce la resistencia a la corrosión; por lo tanto, esto no es adecuado.

Dado que la partícula de cerámica sin óxidos contenida en la película de recubrimiento (α) utilizada en la presente invención tiene una alta conductividad eléctrica, se permite que la cantidad de adición para proporcionar a la película de recubrimiento de resina una conductividad eléctrica suficiente sea más pequeña, y en consecuencia, se reduce la mala influencia sobre la resistencia a la corrosión y la capacidad de moldeo de la lámina de metal recubierta. Como referencia, la resistividad eléctrica de los metales puros está en el intervalo de $1,6 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ (sustancia simple Ag) a $185 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ (sustancia simple Mn), y se puede ver que la cerámica sin óxidos utilizada como la partícula eléctricamente conductora en la presente invención (resistividad eléctrica: $0,1 \times 10^{-6}$ a $185 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) tiene una excelente conductividad eléctrica a un nivel sustancialmente igual que el de los metales puros.

Los ejemplos de cerámica sin óxidos que se pueden usar en la presente invención incluyen los siguientes. Esto es, los ejemplos de la cerámica de boruro incluyen un boruro de cada metal de transición de los grupos IV (Ti, Zr y Hf), V (V, Nb y Ta) y VI (Cr, Mo y W) de la tabla periódica, Mn, Fe, Co, Ni, un elemento de las tierras raras y un metal alcalinotérreo (Ca, Sr y Ba) distinto de Be o Mg.

Algunos boruros de Be que tienen una resistividad eléctrica a 25°C de más que $185 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ (por ej., Be_2B , BeB_6 , etc.) no son adecuados para su uso en la presente invención porque la conductividad eléctrica no es suficiente. Además, los boruros de Mg (Mg_3B_2 , MgB_2 , etc.) no son adecuados para su uso en la presente invención porque son inestables en agua y ácidos.

Los ejemplos de la cerámica de carburo incluyen un carburo de cada metal de transición de los grupos IV, V y VI, Mn, Fe, Co y Ni. Los carburos de elementos de tierras raras y metales alcalinotérreos (p. ej., YC_2 , LaC_2 , CeC_2 , PrC_2 , Be_2C , Mg_2C_3 , SrC_2 , etc.) que pueden hidrolizarse en una atmósfera húmeda no son adecuados para su uso en la presente invención.

Los ejemplos de la cerámica de nitruro incluyen un nitruro de cada metal de transición de los grupos IV, V y VI, Mn, Fe, Co y Ni. Los nitruros de elementos de las tierras raras y metales alcalinotérreos (por ej., LaN , Mg_3N_2 , Ca_3N_2 , etc.) que pueden hidrolizarse en una atmósfera húmeda no son adecuados para su uso en la presente invención. Los ejemplos de la cerámica de siliciuro incluyen un siliciuro de cada metal de transición de los grupos IV, V y VI, Mn, Fe, Co y Ni. Los siliciuros de elementos de las tierras raras y metales alcalinotérreos (por ejemplo, LaSi , Mg_2Si , SrSi_2 , BaSi_2 , etc.) que pueden reaccionar con agua para producir hidrógeno en una atmósfera húmeda no son adecuados para su uso en la presente invención. Además, los ejemplos incluyen una mezcla de dos o más seleccionados de estos boruros, carburos, nitruros y siliciuros, un cermet obtenido mezclando estas cerámicas con un material metálico ligante y realizando una sinterización, y similares.

En el caso de producir la película de recubrimiento (α) a partir de una composición de recubrimiento basada en agua, el potencial estándar de electrodo del metal que constituye una parte del cermet es preferiblemente $-0,3 \text{ V}$ o más para proporcionar resistencia a la degradación en agua. Esto se debe a que, en el caso de que el potencial estándar de electrodo del metal que constituye una parte del cermet sea inferior a $-0,3 \text{ V}$, cuando la partícula de cermet existe en la composición de recubrimiento basada en agua durante un largo período de tiempo, se puede producir una capa de óxido o una capa aislante de óxido gruesa en la superficie de la partícula y se puede perder la conductividad eléctrica de la partícula. Los ejemplos de partículas de cermet resistentes a la degradación en agua incluyen WC-12Co, WC-12Ni, TiC-20TiN-15WC-10Mo₂C-5Ni y similares. Los potenciales estándar de electrodo de Co y Ni son $-0,28 \text{ V}$ y $-0,25 \text{ V}$, respectivamente, ambos de los cuales son más nobles que $-0,3 \text{ V}$, y ambos metales son resistentes a la degradación

en agua.

Entre las cerámicas sin óxidos mencionadas anteriormente, las cerámicas basadas en Cr (CrB, CrB₂, Cr₃C₂, Cr₂N, CrSi, etc.) despiertan preocupación por las cargas ambientales y las cerámicas basadas en Hf (HfB₂, HfC, HfN, etc.) y la mayoría de las cerámicas basadas en elementos de las tierras raras en el lado más pesado de las tierras raras que Tb son caras y no están disponibles comercialmente; por lo tanto, en la presente invención es preferible usar una cerámica sin óxidos distinta de éstas entre el grupo mencionado anteriormente, o una mezcla de dos o más seleccionadas de estas cerámicas escogidas.

Además, desde el punto de vista de la presencia o ausencia de productos industriales, distribución estable en los mercados nacionales e internacionales, precios, resistividad eléctrica, etc., las siguientes cerámicas sin óxidos son más preferibles. Es decir, es preferible usar BaB₆ (resistividad eléctrica: $77 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), CeB₆ (lo mismo: $30 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), Co₂B (lo mismo: $33 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), CoB (lo mismo: $76 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), FeB (lo mismo: $80 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), GdB₄ (lo mismo: $31 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), GdB₆ (lo mismo: $45 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), LaB₄ (lo mismo: $12 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), LaB₆ (lo mismo: $15 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), Mo₂B (lo mismo: $40 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), MoB (lo mismo: $35 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), MoB₂ (lo mismo: $45 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), Mo₂B₅ (lo mismo: $26 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), Nb₃B₂ (lo mismo: $45 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), NbB (lo mismo: $6,5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), Nb₃B₄ (lo mismo: $34 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), NbB₂ (lo mismo: $10 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), NdB₄ (lo mismo: $39 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), NdB₆ (lo mismo: $20 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), PrB₄ (lo mismo: $40 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), PrB₆ (lo mismo: $20 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), SrB₆ (lo mismo: $77 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), TaB (lo mismo: $100 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), TaB₂ (lo mismo: $100 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), TiB (lo mismo: $40 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), TiB₂ (lo mismo: $28 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), VB (lo mismo: $35 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), VB₂ (lo mismo: $150 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), W₂B₅ (lo mismo: $80 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), YB₄ (lo mismo: $29 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), YB₆ (lo mismo: $40 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), YB₁₂ (lo mismo: $95 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), ZrB₂ (lo mismo: $60 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), MoC (lo mismo: $97 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), Mo₂C (lo mismo: $100 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), Nb₂C (lo mismo: $144 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), NbC (lo mismo: $74 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), Ta₂C (lo mismo: $49 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), TaC (lo mismo: $30 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), TiC (lo mismo: $180 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), V₂C (lo mismo: $140 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), VC (lo mismo: $150 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), WC (lo mismo: $80 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), W₂C (lo mismo: $80 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), ZrC (lo mismo: $70 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), Mo₂N (lo mismo: $20 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), Nb₂N (lo mismo: $142 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), NbN (lo mismo: $54 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), ScN (lo mismo: $25 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), Ta₂N (lo mismo: $135 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), TiN (lo mismo: $22 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), ZrN (lo mismo: $14 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), CoSi₂ (lo mismo: $18 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), Mo₃Si (lo mismo: $22 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), Mo₅Si₃ (lo mismo: $46 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), MoSi₂ (lo mismo: $22 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), NbSi₂ (lo mismo: $6,3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), Ni₂Si (lo mismo: $20 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), Ta₂Si (lo mismo: $124 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), TaSi₂ (lo mismo: $8,5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), TiSi (lo mismo: $63 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), TiSi₂ (lo mismo: $123 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), V₅Si₃ (lo mismo: $115 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), VSi₂ (lo mismo: $9,5 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), W₃Si (lo mismo: $93 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), WSi₂ (lo mismo: $33 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), ZrSi (lo mismo: $49 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), or ZrSi₂ (lo mismo: $76 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), o una mezcla de dos o más seleccionados de éstos.

Entre éstas, son particularmente preferibles las cerámicas sin óxidos cuya resistividad eléctrica a 25°C está en el intervalo de $0,1 \times 10^{-6}$ a $100 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$. Esto se debe a que tienen una conductividad eléctrica más alta que las cerámicas sin óxidos que tienen una resistividad eléctrica a 25°C en el intervalo de más que $100 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ hasta $185 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$; por lo tanto, la cantidad de partículas agregadas para proporcionar a la película de recubrimiento de resina una conductividad eléctrica suficiente puede ser menor, por lo tanto, solo se forma un número limitado de caminos de conducción de corriente de corrosión que penetran a través de la película de recubrimiento y, en consecuencia, la resistencia a la corrosión apenas se reduce. Además, esto se debe a que, debido a la cantidad limitada de partículas agregadas, el pelado y el desgaste por frotamiento de la película de recubrimiento no se producen durante el moldeo por prensado y la capacidad de moldeo apenas se reduce.

Las resistividades eléctricas escritas adicionalmente entre paréntesis de las cerámicas sin óxidos mencionadas anteriormente son valores representativos (valores de la bibliografía) de aquellos en el mercado y en uso como materiales industriales. Estas resistividades eléctricas aumentan o disminuyen con el tipo y la cantidad de elementos impurezas que han entrado en la red cristalina de la cerámica sin óxidos; por lo tanto, en la presente invención, estos materiales pueden usarse después de verificar que la resistividad eléctrica está en el intervalo de $0,1 \times 10^{-6}$ a $185 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, por ejemplo, midiendo realmente la resistividad eléctrica a 25°C usando el método de cuatro sondas de cuatro terminales y el sistema de aplicación de corriente constante de acuerdo con la norma JIS K7194, utilizando un medidor de resistividad Loresta EP (tipo MCP-T360) y sondas ESP (diámetro de la porción de cabeza plana del terminal: 2 mm) fabricados por Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.

La forma de la partícula de los pigmentos eléctricamente conductores (B) es preferiblemente una forma cercana a una esfera, tal como una partícula esférica o una partícula cuasi esférica (por ej., una forma elipsoidal, una forma de huevo de gallina, una forma de pelota de rugby, etc.) y una partícula poliédrica (por ej., una forma de balón de fútbol, una forma de troquel, formas de corte brillante de varias joyas, etc.). Partículas de una forma larga y delgada (por ej., una forma de barra, una forma de aguja, una forma fibrosa, etc.) y una forma plana (por ej., una forma de escama, una forma de lámina plana, una forma de hoja delgada, etc.) no son adecuadas para su uso en la presente invención porque, en el procedimiento de recubrimiento, pueden disponerse paralelas a la superficie de la película de recubrimiento o depositarse cerca de la interfaz entre la lámina de metal (en el caso donde se realiza el tratamiento de la capa inferior en la superficie metálica, la capa de tratamiento de la capa inferior), que es el sustrato para recubrir y la película de recubrimiento, y esto hace que sea difícil formar una ruta de corriente efectiva que penetre en la dirección del espesor de la película de recubrimiento.

El diámetro promedio de partícula de los pigmentos eléctricamente conductores (B) no está particularmente limitado; pero los pigmentos están preferiblemente presentes en forma de partículas con un diámetro promedio en volumen de

0,2 a 20 μm , más preferiblemente presente en forma de partículas con un diámetro promedio en volumen de 0,5 a 12 μm , y particular y preferiblemente presente en forma de partículas con un diámetro promedio en volumen de 1 a 8 μm en la composición de recubrimiento (β) utilizada en el presente invención. La partícula dispersada que tiene un diámetro promedio en volumen en el intervalo anterior puede ser una partícula única o una partícula secundaria en la que una pluralidad de partículas individuales están fuertemente agregadas siempre que existan de manera estable en la composición de recubrimiento (β) durante el procedimiento de producción, almacenamiento y transporte de la composición de recubrimiento (β), en el procedimiento de aplicación a la lámina de metal que es el sustrato para el recubrimiento (en el caso de que el tratamiento de la capa inferior se realice sobre la superficie del metal, la capa de tratamiento de la capa inferior), o en otros eventos similares. En el procedimiento de aplicación de la composición de recubrimiento al sustrato, es posible que las partículas (B) se agreguen y que el diámetro promedio en volumen en la película de recubrimiento se incremente durante el secado de la película de recubrimiento y la producción de la película.

En la presente memoria, el diámetro promedio en volumen se refiere al diámetro promedio en base volumétrica encontrado a partir de los datos de distribución de los volúmenes de las partículas. Esto se puede encontrar usando cualquier método de medición de distribución de diámetros de partículas comúnmente conocido, y es preferible usar el valor promedio de una distribución de diámetros equivalente al volumen de una esfera medida por el método de Coulter (el método de la resistencia eléctrica a través de una apertura). Esto se debe a que el método Coulter tiene poca diferencia en el valor de medición entre fabricantes y tipos de aparatos de medición, y puede realizar mediciones exactas y de alta precisión en comparación con otros métodos de medición de distribución del diámetro de partículas (por ejemplo, (a) cálculo a partir de una distribución de volúmenes obtenida por el método de dispersión por difracción láser, (b) conversión de una distribución de diámetros equivalentes al área de un círculo obtenida por el método de análisis de imágenes en una distribución de volúmenes, (c) cálculo a partir de una distribución de masas obtenida por el método de sedimentación centrífuga, etc.). En el método Coulter, las partículas de ensayo se suspenden en una solución acuosa de electrolito, se pasa una corriente fija a través de una apertura de un tubo de vidrio y se establece una presión negativa para que las partículas pasen a través de la apertura. Cuando una partícula pasa a través de la apertura, la resistencia eléctrica de la apertura aumenta debido al volumen de la solución acuosa de electrolito que es expulsada por la partícula (= el volumen de la partícula). Cuando se aplica una corriente fija, el cambio de resistencia en el momento del paso de la partícula se refleja en el cambio de pulso de voltaje; así, el volumen de la partícula individual puede medirse directamente midiendo la altura del pulso de voltaje para cada partícula. Dado que las partículas tienen formas irregulares en muchos casos, se establece imaginariamente un cuerpo esférico con el mismo volumen que la partícula, y el tamaño de la partícula se convierte en el diámetro del cuerpo esférico (= diámetro equivalente al volumen de una esfera). Tal método para medir el diámetro equivalente al volumen de una esfera por el método de Coulter es bien conocido; por ejemplo, los detalles se describen en la bibliografía de una página web en el sitio oficial de Internet de Beckman Coulter, Inc., [<http://www.beckmancoulter.co.jp/product/product03/Multisizer3.html> (Multisizer 3, a precise particle size distribution measuring apparatus)].

Las partículas cerámicas sin óxidos con un diámetro promedio en volumen inferior a 0,2 μm son generalmente más caras que las partículas cerámicas con óxidos con un diámetro promedio en volumen superior a ese, y no se distribuyen mucho en los mercados como productos industriales. Además, dado que el área superficial específica es relativamente grande, cuando se prepara una composición de recubrimiento basada en agua o en un disolvente orgánico, es difícil dispersar las partículas mientras se humedece toda la superficie de la partícula, incluso usando un dispersante de humedad y en muchos casos se producen grumos sin disolver o grumos no mezclados no compatibles con agua o disolventes orgánicos; por lo tanto, es preferible no usar las partículas mencionadas anteriormente en la presente invención. Además, es probable que las partículas cerámicas sin óxidos con un diámetro promedio en volumen de más que 20 μm sedimenten más rápido en una composición de recubrimiento basada en agua o disolventes orgánicos que las partículas cerámicas con óxidos con un diámetro promedio en volumen menor que ese (como está claro a partir de la ecuación de Stokes). Por lo tanto, es difícil asegurar la estabilidad de la dispersión, incluso cuando el dispersante se modifica, y pueden producirse problemas como un suceso en el que las partículas no flotan sino que sedimentan en poco tiempo, se agregan y solidifican, y en consecuencia son difíciles de redispersarse; por lo tanto, es preferible no usar las partículas mencionadas anteriormente en la presente invención.

En general, la mayoría de los pigmentos eléctricamente conductores (B) disponibles se preparan con un diámetro de partícula prescrito pulverizando el material fuente y clasificando las partículas resultantes según sea necesario, y por lo tanto tienen una distribución de diámetros de partícula en la que se mezclan partículas con diferentes diámetros de partícula. Por lo tanto, incluso cuando el diámetro promedio en volumen está dentro del intervalo de diámetros de partícula descrito anteriormente, la capacidad de soldadura depende de la distribución de diámetros de partícula. Entre los ejemplos de los pigmentos eléctricamente conductores (B), particularmente (B1) en el que el diámetro de partícula en volumen de cada partícula es de 0,25 a 24 μm exhibe un efecto para una buena soldabilidad.

La cantidad de pigmentos eléctricamente conductores (B) contenidos en la película de recubrimiento (α) a 25°C es preferiblemente de 0,5 a 65% en volumen, más preferiblemente de 1 a 40% en volumen desde los puntos de vista de la capacidad de conducción eléctrica durante la soldadura por resistencia, el aseguramiento de la capacidad de moldeo y el aumento de los costos debido al aumento en la cantidad de pigmentos eléctricamente conductores, y aún más preferiblemente de 2 a 20% en volumen. El intervalo de 4 a 20% en volumen es particularmente preferible desde el punto de vista de asegurar suficiente resistencia a la corrosión y capacidad de moldeo, y además asegurar suficiente

soldabilidad por resistencia.

La razón por la cual la película de recubrimiento (α) exhibe una buena conductividad eléctrica en la lámina de metal recubierta de la presente invención es presumiblemente que, en la película de recubrimiento (α), los pigmentos eléctricamente conductores (B), que son partículas eléctricamente conductoras, apenas se agregan y se dispersan de manera suficientemente uniforme en toda la superficie de la película de recubrimiento, y las rutas de conducción eléctrica que conducen a la lámina de metal subyacente no existen localmente en la película de recubrimiento. Si se han agregado partículas conductoras de la electricidad en la película de recubrimiento, es menos probable que se formen vías de conducción eléctrica en un estado de dispersión uniforme en toda la superficie de la película de recubrimiento en la película de recubrimiento, y es probable que en la película de recubrimiento se produzca un área que no tenga rutas de conducción eléctrica e interfiera con la soldadura por resistencia. En tal caso, es necesario agregar una mayor cantidad de material de conductividad eléctrica con el fin de garantizar las rutas de conducción, y se incrementa la posibilidad de que no se pueda mantener una buena resistencia a la corrosión y capacidad de moldeo. En la lámina de metal recubierta de la presente invención, la posibilidad de que ocurra tal problema es muy baja.

Si la cantidad de pigmentos eléctricamente conductores (B) contenidos en la película de recubrimiento (α) es mayor que 65% en volumen, se puede mantener una conductividad eléctrica suficiente; pero es probable que se produzca el pelado y el desgaste por frotamiento de la película de recubrimiento durante el moldeo a presión, por lo que no se puede mantener una buena capacidad de moldeo y se puede reducir la resistencia a la corrosión de la parte donde se despega la película de recubrimiento. Además, si la cantidad es mayor que 65% en volumen, mientras que se satura el efecto de mejorar la soldabilidad, el costo de las partículas eléctricamente conductoras aumenta.

Cuando se añaden partículas eléctricamente conductoras en una cantidad de no menos que 0,5% en volumen y menos que 1% en volumen de la película de recubrimiento, la capacidad de conducción eléctrica durante la soldadura por resistencia puede ser insuficiente; y cuando se agregan partículas eléctricamente conductoras en una cantidad de no menos que 40% en volumen y no más que 65% en volumen de la película de recubrimiento, la capacidad de moldeo y la compatibilidad de costos pueden ser insuficientes; así, la relación en volumen de los pigmentos eléctricamente conductores (B) añadidos es más preferiblemente no menor que 1% en volumen y menor que 40% en volumen. Además, cuando se agregan partículas eléctricamente conductoras en una cantidad de no menos que 1% en volumen y menos que 2% en volumen de la película de recubrimiento, la capacidad de conducción eléctrica durante la soldadura por resistencia puede ser un poco insuficiente; además, también cuando se añaden partículas eléctricamente conductoras en una cantidad de no menos que 20% en volumen y menos que 40% en volumen de la película de recubrimiento, la capacidad de moldeo y la compatibilidad de costos pueden ser un poco insuficientes; por lo tanto, la adición en una cantidad de no menos que 2% en volumen y menos que 20% en volumen es aún más preferible. Sin embargo, cuando se agregan partículas eléctricamente conductoras en una cantidad de no menos que 2% en volumen y menos que 4% en volumen de la película de recubrimiento, existe la preocupación de que no se pueda asegurar constantemente una soldabilidad muy estable cuando las condiciones de soldadura por resistencia se cambian mucho; por lo tanto, es particularmente preferible la adición en una cantidad de no menos que 4% en volumen y menos que 20% en volumen.

En el caso de que la cantidad de pigmentos eléctricamente conductores (B) contenidos en la película de recubrimiento (α) sea menor que 0,5% en volumen, no se puede garantizar una buena conductividad eléctrica porque la cantidad de partículas de cerámica sin óxidos dispersas en la película de el recubrimiento es pequeña, y existe la preocupación de que la película de recubrimiento no pueda tener suficiente soldabilidad por resistencia, dependiendo del espesor de la película de recubrimiento (α).

Pigmentos anticorrosión (C)

El tipo de pigmentos anticorrosión (C) usados en la presente invención no está particularmente limitado, pero es preferiblemente uno que contiene uno o más seleccionados de un compuesto de silicato, un compuesto de fosfato, un compuesto de vanadato y partículas finas de óxidos metálicos.

Un compuesto de silicato, un compuesto de fosfato y un compuesto de vanadato pueden, en la composición de recubrimiento (β) o la película de recubrimiento (α), liberar un ion de silicato, un ion de fosfato y un ion de vanadato, y los contra-cationes de estos aniones (p. ej., un ion de metal alcalinotérreo, un ion Zn, un ion Al, etc.), respectivamente, de acuerdo con el cambio ambiental del agua en la composición o la película de recubrimiento, el contacto con una sustancia coexistente o la superficie del sustrato, pH, etc. Se presume que, de estos iones, los iones que ya se han disueltos en la composición de recubrimiento (β) se incorporan a la película de recubrimiento (α) durante la producción de la película; y de acuerdo con el aumento o disminución de la cantidad de agua en la película de recubrimiento, el contacto con una sustancia coexistente o la superficie del sustrato, el cambio de pH, etc., los iones forman una película de recubrimiento de una sal u óxido insoluble junto con otro átomo o grupo atómico coexistente, y así suprimen la corrosión. Similarmente, se presume que, de acuerdo con el cambio ambiental después de la formación de la película de recubrimiento, también el compuesto de silicato, el compuesto de fosfato y el compuesto de vanadato incorporados en la película de recubrimiento (α) liberan gradualmente el anión y el catión mencionados anteriormente y forman una película de cobertura de una sal u óxido insoluble y, por lo tanto, suprimen la corrosión. También en el caso de que la película de recubrimiento tenga defectos y la película de chapado de la lámina de metal o el metal de la capa inferior debajo del chapado esté expuesto, la acción mencionada anteriormente es llevada a cabo por iones de silicato, iones

de fosfato e iones de vanadato, y los contra-cationes de estos aniones que se liberan y llegan a la superficie expuesta de la película de chapado o el metal de la capa inferior. La acción se exhibe de manera más efectivamente en el caso en que el grado de defectos se suprima a un nivel bajo y el área expuesta de la película de chapado o el metal de la capa inferior se limita a un nivel bajo.

- 5 Los ejemplos del compuesto de silicato que se pueden usar en la presente invención incluyen un silicato de un metal alcalinotérreo tal como silicato de magnesio y silicato de calcio, un silicato de un metal alcalino tal como silicato de litio, silicato de sodio y silicato de potasio, silicato de aluminio, y similares. De éstos, ejemplos del silicato de litio, el silicato de sodio y el silicato de potasio incluyen un silicato de litio en el que la relación molar de la composición entre el óxido de silicio (SiO_2) y el óxido de litio (Li_2O) es $0,5 \leq (\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}) \leq 8$, un silicato de sodio en el que la relación molar de la composición entre el óxido de silicio (SiO_2) y el óxido de sodio (Na_2O) es $0,5 \leq (\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}) \leq 4$, y un silicato de potasio en el que la relación molar de la composición entre el óxido de silicio (SiO_2) y el óxido de potasio (K_2O) es $0,5 \leq (\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}) \leq 4$, y un hidrato de estos silicatos. Ejemplos específicos de éstos incluyen el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4 ; $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), diortosilicato de hexalio ($\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$; $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$), metasilicato de litio (Li_2SiO_3 ; $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), disilicato de litio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$), heptasilicato de tetralio ($2\text{Li}_2\text{O} \cdot 7\text{SiO}_2$), tetrasilicato de litio ($\text{Li}_2\text{Si}_4\text{O}_9$; $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$), nonasilicato de tetralio ($2\text{Li}_2\text{O} \cdot 9\text{SiO}_2$), pentadecasilicato de tetralio ($2\text{Li}_2\text{O} \cdot 15\text{SiO}_2$), ortosilicato de sodio (Na_4SiO_4 ; $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), metasilicato de sodio (Na_2SiO_3 ; $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), disilicato de sodio ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$), tetrasilicato de sodio ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$; $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$), ortosilicato de potasio (K_4SiO_4 ; $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), metasilicato de potasio (K_2SiO_3 ; $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$), disilicato de potasio ($\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$), y tetrasilicato de potasio ($\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$; $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$), y un hidrato de éstos silicatos. La mayoría de los hidratos de estos silicatos se convierten fácilmente en un gel en estado hidratado, ya que se debe al cambio ambiental del pH, la temperatura, etc., y parte de ellos puede convertirse en una macromolécula para formar un polisilicato. También dicho polisilicato está incluido en el compuesto de silicato que puede usarse en la presente invención.

- Los ejemplos del compuesto de fosfato que se pueden usar en la presente invención incluyen una sal metálica de ácido ortofosfórico, ácido polifosfórico (las sustancias simples de polímeros lineales en los que el grado de polimerización del ácido ortofosfórico es de hasta 6, o una mezcla de dos o más de estos), ácido metafosfórico (las sustancias simples de los polímeros cíclicos en los que el grado de polimerización del ácido ortofosfórico es de 3 a 6, o una mezcla de dos o más de éstos), ácido tetrametafosfórico, ácido hexametafosfórico y similares, un mineral de fosfato, como pentóxido de fósforo, monetita, trífilita, whitlockita, xenotima, estercorita, estruvita y vivianita, pigmentos de fosfatos compuestos comercialmente disponibles, tal como el polifosfato de sílice y un tripolifosfato, y una sal metálica de ácido fítico, ácido fosfónico (ácido fosforoso), ácido fosfínico (ácido hipofosfórico) y similares, una mezcla de dos o más de éstos, y similares. El ortofosfato de la presente memoria incluye una sal monohídrica (HPO_4^{2-}) y una sal dihídrica (H_2PO_4^-) de ácido ortofosfórico. Además, el polifosfato incluye una sal hídrica. El tipo de catión para formar el fosfato no está particularmente limitado; los ejemplos incluyen un ion metálico de Co, Cu, Fe, Mn, Nb, Ni, Sn, Ti, V, Y, Zr, Al, Ba, Ca, Mg, Sr, Zn y similares, y un oxocación tal como vanadilo, titanilo y zirconilo; y preferiblemente se usan Al, Ca, Mg, Mn y Ni. Los compuestos de fosfato mencionados anteriormente se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

- Como el tipo del catión para formar el fosfato no es preferible usar una gran cantidad de un metal alcalino. En el caso de que se utilice un fosfato de un metal alcalino, un producto obtenido mediante cocción en un procedimiento de producción industrial tiende a disolverse en agua excesivamente. Sin embargo, se puede usar un fosfato de un metal alcalino en una cantidad ligeramente mayor cuando se puede controlar la solubilidad en agua durante la producción de los pigmentos anticorrosión, la producción de la composición de recubrimiento, la producción de una película sobre la lámina de metal, el uso de la lámina de metal recubierta, etc. Los ejemplos de dicho control incluyen un método en el que los pigmentos anticorrosión se hacen coexistir con otro aditivo que restringe la solubilidad en agua o se hacen coexistir con una macromolécula basada en una resina o en un compuesto inorgánico que se reticula en gran extensión, y se controla la velocidad de disolución en agua, y similares.

- El compuesto de vanadato que se puede usar en la presente invención es un compuesto en el que la valencia del vanadio es una de 0, 2, 3, 4 y 5 o un compuesto de material compuesto que tiene dos o más de estas valencias, y los ejemplos incluyen un óxido, un hidróxido, una sal de oxiacido de varios metales, un compuesto de vanadilo, un haluro, un sulfato, un polvo metálico, etc., de vanadio que tiene las valencias anteriores. Estos se descomponen durante el calentamiento o en presencia de agua, y reaccionan con el oxígeno coexistente. Por ejemplo, un polvo metálico o un compuesto divalente de vanadio cambia a un compuesto con una valencia de 3, 4 y 5 al final. Se puede usar un compuesto de valencia cero, por ejemplo, polvo de metal vanadio, por la razón mencionada anteriormente, pero tiene un problema tal como que la reacción de oxidación es insuficiente y, por lo tanto, no es preferible en términos prácticos. Un compuesto de vanadio pentavalente tiene un ion vanadato, y es probable que reaccione con un ion fosfato calentándose para formar un heteropolímero que contribuya a la resistencia al óxido; por lo tanto, es preferible que contenga un compuesto de vanadio pentavalente como componente. Los ejemplos específicos del compuesto de vanadio incluyen un compuesto de vanadio (II) tal como óxido de vanadio (II) e hidróxido de vanadio (II), un compuesto de vanadio (III) tal como óxido de vanadio (III), un compuesto de vanadio (IV) tal como óxido de vanadio (IV) y un haluro de vanadilo, y un compuesto de vanadio (V) tal como óxido de vanadio (V) y un vanadato (un ortovanadato, un metavanadato y un pirovanadato de varios metales, etc.), y una mezcla de los mismos. El tipo de metal preferido para formar el vanadato es el mismo que los metales descritos para el fosfato.

En el caso de que se use un vanadato de un metal alcalino, un producto obtenido por horneado en un procedimiento

de producción industrial tiende a disolverse en agua excesivamente; así, como en el caso del fosfato, no es preferible usar una gran cantidad de vanadato de un metal alcalino. Sin embargo, éstos pueden usarse cuando se puede controlar la solubilidad en agua, como en el caso en que se usa un fosfato de un metal alcalino. Esto se aplica de manera similar a los casos de un haluro y un sulfato de vanadio.

- 5 En la lámina de metal recubierta de la presente invención, la cantidad total del compuesto de silicato, el compuesto de fosfato y el compuesto de vanadato mencionados anteriormente es de 1 a 40% en volumen, preferiblemente de 1 a 20% en volumen, y más preferiblemente de 2 a 15% en volumen de la película de recubrimiento (α). Si la cantidad total es inferior al 1% en volumen, la acción del compuesto de silicato, el compuesto de fosfato y el compuesto de vanadato es insuficiente y, por lo tanto, puede reducirse la resistencia a la corrosión. Si la cantidad total es superior al 20% en volumen, la película de recubrimiento se vuelve frágil; por lo tanto, por la falla de cohesión de la película de recubrimiento, la adhesividad y la capacidad de seguimiento de la película de recubrimiento durante la conformación pueden reducirse y la soldabilidad puede reducirse.

15 Los pigmentos anticorrosión (C) contienen preferiblemente uno o más de un compuesto de silicato, un compuesto de fosfato y un compuesto de vanadato, y más preferiblemente tienen una composición en la que coexisten un compuesto de fosfato (una fuente de iones fosfato) y al menos uno del compuesto de silicato (una fuente de iones silicato) y un compuesto de vanadato (una fuente de iones vanadato), en términos de potenciar el efecto antioxidante. La relación de mezcla entre la cantidad de la fuente de iones fosfato y la cantidad total de la fuente de iones de silicato y la fuente de iones vanadato se establece preferiblemente en [el número de moles de P_2O_5]:[el número total de moles de SiO_2 y V_2O_5] es 25:75 a 99:1. Si la relación molar de la cantidad total de la fuente de iones silicato y la fuente de iones vanadato a la cantidad total de la fuente de iones fosfato, la fuente de iones silicato y la fuente de iones vanadato es más que 75%, el efecto antioxidante de los iones fosfato puede reducirse; y si la relación molar de la cantidad total de la fuente de iones silicato y la fuente de iones vanadato es menor que 1%, el efecto de oxidación y fijación de los componentes químicos vecinos por los iones silicato (o iones vanadato) puede ser insuficiente.

25 Aparte de lo anterior, las partículas finas de óxidos metálicos hechas de uno o más elementos metálicos seleccionados del grupo que consiste en Si, Ti, Al y Zr pueden usarse como pigmentos anticorrosión (C) usados en la presente invención. Estas partículas finas de óxidos metálicos pueden usarse individualmente o pueden mezclarse junto con un compuesto de silicato, un compuesto de fosfato y un compuesto de vanadato; por lo tanto, la resistencia a la corrosión se puede mejorar aún más. Cuando un compuesto de silicato, un compuesto de fosfato y un compuesto de vanadato y sílice coexisten, la resistencia a la corrosión mejora aún más; por lo tanto, esto es preferible. Los ejemplos de sílice incluyen sílice pirógena, sílice coloidal, sílice agregada, etc. También se puede usar sílice calcárea.

30 Los ejemplos de las partículas finas de óxidos metálicos mencionadas anteriormente que se pueden usar en la presente invención incluyen partículas finas de sílice, partículas finas de alúmina, partículas finas de titania, partículas finas de zirconia y similares en las que el diámetro promedio en volumen es de aproximadamente 0,2 a 10 μm ; y las nanopartículas finas de óxidos metálicos en las que el diámetro promedio en volumen es de aproximadamente 0,5 a 30 nm son más preferibles. Éstas pueden usarse solas, o pueden usarse en combinación de dos o más. Entre éstos, se pueden agregar nanopartículas finas de sílice en el caso de que se necesiten tanto la mejora de la resistencia a la corrosión como el endurecimiento de la película de recubrimiento.

35 Como nanopartículas finas de óxidos metálicos con un diámetro de partícula de no menos que 0,5 nm y menos que 30 nm se pueden usar, por ejemplo, sílice coloidal, titania coloidal y zirconia coloidal. Éstas se producen por un método diferente del óxido metálico mencionado anteriormente que se prepara en forma de partículas finas por pulverización y, por lo tanto, se dispersa fácilmente en el material de recubrimiento y en la película de recubrimiento del componente de metal recubierto después del recubrimiento, mientras que tienen un diámetro de partícula de partículas primarias finas (0,5 nm a 30 nm) tal como están. Estas nanopartículas finas de óxidos metálicos tienen un mayor efecto antioxidante que las partículas finas de óxidos metálicos de la misma composición que tienen un diámetro de partícula mayor. Sin embargo, tales nanopartículas finas de óxidos metálicos pueden inhibir la soldabilidad en la soldadura por resistencia a la energización en la que se pasa una corriente mientras se aplica una carga con electrodos, y el calor de Joule resultante se utiliza para realizar la soldadura, tal como la soldadura por puntos.

40 Para la cantidad de nanopartículas finas de óxidos metálicos, es preferible que la relación entre el volumen total de las nanopartículas finas de óxidos metálicos en la película de recubrimiento y el volumen total de las partículas cerámicas (B) sin óxidos (nanopartículas finas de óxidos metálicos/B) sea 20 o menos. En el caso en el que se dé importancia a la soldabilidad, la relación es más preferiblemente 10 o menos. El límite inferior de (nanopartículas finas de óxidos metálicos/B) es preferiblemente 0,1 o más. El caso en el que (nanopartículas finas de óxidos metálicos/B) sea inferior a 0,1 es un estado en el que la cantidad de partículas cerámicas (B) sin óxidos en la película de recubrimiento es demasiado grande, o la cantidad de nanopartículas finas de óxidos metálicos es demasiado pequeña.

45 En el primero, dado que la cantidad de partículas de cerámica (B) sin óxidos en la película de recubrimiento es demasiado grande, la película de recubrimiento se vuelve frágil y pueden producirse grietas y desprendimientos de la película de recubrimiento durante la conformación. Las grietas y desprendimientos de la película de recubrimiento conducen a una reducción de la resistencia a la corrosión proporcionada por la película de recubrimiento y a una apariencia externa defectuosa de la lámina de metal recubierta. En la última, dado que la cantidad de nanopartículas finas de óxidos metálicos en la película de recubrimiento es insuficiente, puede no obtenerse suficientemente el efecto de mejorar la resistencia a la corrosión. La resistencia a la oxidación que se reduce al suprimir la cantidad de

nanopartículas finas de óxidos metálicos para garantizar la soldabilidad se puede compensar agregando pigmentos anticorrosión (C) con un diámetro de partículas de 100 nm o más. Es menos probable que los pigmentos anticorrosión (C) con un diámetro de partícula de 100 nm o más se interpongan entre un electrodo y (B), entre (B) y (B), o entre (B) y la lámina de metal en un estado donde la película de recubrimiento se aplica sobre la lámina de metal o un estado donde la película de recubrimiento se deforma por la carga aplicada por los electrodos de soldadura, y por lo tanto tiene poca influencia negativa en la soldadura por resistencia a la energización en comparación con las nanopartículas finas de óxidos metálicos.

Es preferible que la cantidad de pigmentos anticorrosión (C) sea del 1 al 40% en volumen de la película de recubrimiento (α) y que la cantidad total de pigmentos anticorrosión (C) y los pigmentos eléctricamente conductores (B) no exceda del 80% en volumen. En el caso en que se conceda importancia a la resistencia a la corrosión de la lámina de metal recubierta, la cantidad de pigmentos anticorrosión (C) es más preferiblemente de 3 a 40% en volumen, y aún más preferiblemente de 7,5 a 40% en volumen. En el caso en que se conceda importancia a lograr aún más resistencia a la corrosión de la lámina de metal recubierta, la cantidad de pigmentos anticorrosión (C) es más preferiblemente de 13 a 40% en volumen. Si la cantidad es inferior al 1% en volumen, la cantidad de pigmentos anticorrosión (C) es insuficiente y, por lo tanto, puede no obtenerse suficientemente el efecto de mejorar la resistencia a la corrosión. Si la cantidad es superior al 40% en volumen, la película de recubrimiento puede fragilizarse y la adhesividad de la película de recubrimiento a la lámina de metal puede reducirse; en consecuencia, la lámina de metal puede quedar expuesta debido a la rotura y pelado de la película de recubrimiento durante la conformación, y la apariencia externa de la lámina de metal recubierta puede degradarse y el efecto de mejorar la resistencia a la corrosión proporcionada por la película de recubrimiento puede ser reducido.

La cantidad de pigmentos eléctricamente conductores (B) y la cantidad de pigmentos anticorrosión (C) se pueden calcular observando una sección transversal de la película de recubrimiento con un microscopio electrónico para identificar cada partícula, contando el número de partículas por sección transversal, y convirtiendo el número resultante al número por volumen de la película de recubrimiento. En este caso, cada partícula puede identificarse usando un espectrómetro EDX o similar, según sea necesario. También es posible calcular la cantidad de partículas en la película de recubrimiento a partir de las cantidades de (B) y (C) contenidas en el material de recubrimiento antes del recubrimiento y la cantidad de película de recubrimiento unida a la capa metálica. Cuando se han encontrado las cantidades de (B) y (C) incorporadas en el material de recubrimiento antes del recubrimiento, la cantidad de partículas en la película de recubrimiento se puede calcular a partir de las cantidades de incorporación y la cantidad de material de recubrimiento unido a la lámina de metal. Cuando se desconocen las cantidades de incorporación, el cálculo se puede hacer, por ejemplo, identificando y contando partículas individuales en un material de recubrimiento que se ha diluido a una concentración apropiada, usando análisis de imágenes con un aparato tal como Morphologi G3, un analizador de imágenes de partículas fabricado por Malvern Instruments Ltd. Este método también se puede utilizar en el caso de que la película de recubrimiento unida a la lámina de metal se disuelva y se cuente el número de partículas. Sin embargo, en función del hecho de que los valores de cálculo de la cantidad de pigmentos eléctricamente conductores (B) y la cantidad de pigmentos anticorrosión (C) en la película de recubrimiento (α) obtenidos mediante el cálculo basado en la relación de mezcla entre la resina orgánica (A), los pigmentos eléctricamente conductores (B) y los pigmentos anticorrosión (C) y los pesos específicos de los mismos después del secado, sean valores cercanos a los valores de medición obtenidos por observación transversal también es posible un método para realizar el cálculo simplemente a partir de la relación de mezcla.

Los diversos pigmentos anticorrosión mencionados anteriormente se introducen en la resina orgánica (A) en la película de recubrimiento (α) preferiblemente disolviendo o dispersando y estabilizando una cantidad adecuada de los pigmentos anticorrosión en la composición de recubrimiento (β) por adelantado.

Partículas (D)

Además de los pigmentos eléctricamente conductores (B) y los anticorrosión (C), en la película de recubrimiento utilizada en la presente invención pueden estar contenidas como partículas, partículas (D) tales como cera granular o perlas de resina en las que la dureza Martens a 40°C sea de 200 mg/mm² a 200.000 mg/mm². La cera granular y las perlas de resina con una dureza Martens a 40°C de 200 mg/mm² a 200.000 mg/mm² pueden seleccionarse arbitrariamente en vista de la facilidad de adición al material de recubrimiento, etc. Los ejemplos incluyen cera de poliolefina, cera de polietileno, cera de polipropileno, cera de polibutileno, cera de poliolefina modificada, partículas de resinas acrílicas, partículas de resinas de silicio, partículas de resinas de flúor, una resina de poliacrilonitrilo y similares.

En el caso de que la dureza Martens a 40°C de las partículas (D) sea inferior a 200 mg/mm², cuando las superficies de las láminas de metal recubiertas de la presente invención entren en contacto entre sí o la superficie de la lámina de metal recubierta entra en contacto con otro material, instrumento o herramienta, el efecto de las partículas (D), que entran en contacto de manera más preferencial que la resina (A) y, que de este modo evitan que la película de recubrimiento (α) se adhiera o se derrita con ellas, es pequeño. Es difícil encontrar industrialmente partículas (D) con una dureza Martens a 40°C de más que 200.000 mg/mm², y este valor prácticamente sirve como el límite superior de HM. El rango de dureza Martens es más preferiblemente no menos que 300 mg/m² y no más que 2000 mg/m².

Las partículas que se seleccionan entre los pigmentos eléctricamente conductores (B), los pigmentos anticorrosión (C) y las partículas (D) mencionadas anteriormente y tienen un diámetro de la partícula primaria de 1 μ m a 10 μ m se

definen como partículas (P). Las partículas (P) están compuestas de al menos uno de los pigmentos eléctricamente conductores (B) y los pigmentos anticorrosión (C), y pueden incluir partículas (D) según sea necesario.

5 El estado de exposición y el diámetro de partícula de las partículas (P) se pueden encontrar mediante observación microscópica desde arriba de la lámina de metal recubierta o la observación microscópica de una sección transversal de la lámina de metal recubierta. También se puede encontrar la densidad de partículas (P) expuestas mediante la observación desde arriba de la lámina de metal recubierta. Alternativamente, cuando se conocen el diámetro de partícula y el número de partículas del material fuente de las partículas (P), la densidad se puede calcular a partir de la cantidad de mezcla en el material de recubrimiento. Las partículas (P) expuestas en la superficie de la película de recubrimiento (α) tienen una microdureza Martens HM a 40°C de 200 a 200.000 (mg/mm²), y constituyen al menos parte de la superficie de la película de recubrimiento (α). Según la investigación de los inventores, las partículas (P) expuestas en la superficie de la película de recubrimiento (α) tienen menos probabilidades de deformarse que la resina (A) que forma la película de recubrimiento (α); por lo tanto, cuando las superficies de láminas de metal recubiertas de la presente invención entran en contacto entre sí o la superficie de la lámina de metal recubierta entra en contacto con otro material, instrumento o herramienta, las partículas (P) entran en contacto más preferentemente que la película de recubrimiento (α), y de este modo puede evitarse que la película de recubrimiento (α) se adhiera o se derrita con ellas.

15 La Fig. 7 muestra como un diagrama esquemático un estado donde las partículas (P) están expuestas en la película de recubrimiento (α). Con el fin de que las partículas (P) entren en contacto con otro material más preferentemente que la película de recubrimiento (α), es preferible que la relación entre el espesor (T) de la película de recubrimiento después del secado y el diámetro de partícula (R) de la partícula (P) satisfaga la siguiente fórmula:

$$20 \quad T/R = 0,6 \text{ a } 2,5$$

(donde R representa el diámetro (μm) de partícula promedio en volumen de la partícula P). Si T/R es menor que 0,6, la mayor parte de la partícula individual (P) sobresale de la película de recubrimiento (α); por lo tanto, es probable que las partículas (P) se caigan y las partículas (P) no exhiban el efecto suficientemente, o las partículas (P) que se hayan caído probablemente se mezclen en el procedimiento y causen un problema de calidad; por lo tanto, esto no es preferible. Si T/R es más que 2,5, la exposición de partículas (P) de la película de recubrimiento (α) es insuficiente, y el efecto de impedir la adhesión o la fusión es bajo; por lo tanto, esto no es preferible.

25 Se encontró que el efecto era significativo en el caso en que el diámetro de la partícula primaria de las partículas (P) era de 1 μm a 10 μm y la densidad de exposición era de 100 a $2,0 \times 10^6/\text{mm}^2$. El caso donde la densidad de exposición es $1,0 \times 10^3$ a $2,0 \times 10^5/\text{mm}^2$ es preferible, y el caso donde la densidad de exposición es $5,0 \times 10^3$ to $2,0 \times 10^4/\text{mm}^2$ es más preferible. En el caso de que el diámetro de la partícula primaria sea inferior a 1 μm , las partículas (P) están enterradas en la película de recubrimiento (α) y, por lo tanto, es difícil resaltar la acción de las partículas (P) que entran en contacto preferentemente. En el caso de que el diámetro de la partícula primaria sea superior a 10 μm , es difícil que las partículas (P) existan de manera estable en el material de recubrimiento para formar la película de recubrimiento (α), y la eficiencia económica del almacenamiento del material de recubrimiento y el recubrimiento es mala. En el caso de que la densidad de exposición de las partículas (P) sea inferior a 100/mm², la densidad es demasiado baja y, por lo tanto, es difícil resaltar la acción de las partículas (P) que entran en contacto preferentemente. En el caso de que la cantidad sea lo suficientemente grande como para que la densidad de exposición sea mayor que $2,0 \times 10^6/\text{mm}^2$, la cantidad de partículas (P) en la película de recubrimiento (α) es demasiado grande y, por lo tanto, los aumentan problemas de que la película de recubrimiento es probable que se desprege y de que el recubrimiento sea difícil, etc.

Preparación de la composición de recubrimiento (β)

45 El método para producir la composición de recubrimiento (β) usado para formar la película de recubrimiento (α) usada en la presente invención no está particularmente limitado. Los ejemplos incluyen un método en el cual los componentes para formar la película de recubrimiento (α) se agregan en agua o en un disolvente orgánico, y la agitación se realiza con una máquina de dispersión tal como un dispersador para realizar la disolución, dispersión o dispersión de pulverización. En el caso de una composición de recubrimiento basada en agua, se puede agregar un disolvente hidrófilo conocido o similar con el fin de mejorar la solubilidad o dispersabilidad de los componentes para formar la película de recubrimiento (α) según sea necesario.

50 En particular, en el caso de una composición de recubrimiento (β) basada en agua, además de las partículas (D), se pueden agregar, según sea necesario, diversos aditivos solubles en agua o dispersables en agua a la resina (A1), los pigmentos eléctricamente conductores (B), y los pigmentos anticorrosión (C) en la medida en que la naturaleza acuosa y la capacidad de recubrimiento del material de recubrimiento no se vean afectadas. Por ejemplo, se pueden agregar varios agentes antioxidantes solubles en agua o dispersables en agua que no tienen la forma de pigmentos, un tensioactivo tal como un agente antiespumante, un agente antiaglomerante, un agente nivelador y un dispersante de humedad, un espesante, un modificador de la viscosidad, etc. Además, a los efectos de la estabilización de los componentes constituyentes de la composición de recubrimiento (β) tal como una resina u otro compuesto orgánico, etc., se puede agregar una pequeña cantidad de un disolvente orgánico en la medida en que no caiga bajo los disolventes orgánicos, etc. (disolventes orgánicos de clase I, disolventes orgánicos de clase 2 o disolventes orgánicos de clase 3, o materiales que contienen más que 5% en masa del disolvente orgánico mencionado anteriormente)

definidos en la Enforcement Ordinance of Industrial Safety and Health Law (Ordinance on the Prevention of Organic Solvent Poisoning, Capítulo 1, Sección 1).

En el caso en el que la película de recubrimiento (α) utilizada en la presente invención está formada por una composición de recubrimiento (β) basada en agua, debido a las propiedades basadas en agua, la tensión superficial es alta en comparación con las composiciones de recubrimiento basadas en disolventes orgánicos; así, la humectabilidad a la lámina de metal que es el sustrato (en el caso de que se realice el tratamiento de la capa inferior, la capa de tratamiento de la capa inferior), los pigmentos eléctricamente conductores (B), los pigmentos anticorrosión (C), las partículas (D), etc. es mala, y puede que no se obtengan la capacidad de recubrimiento uniforme y la dispersabilidad de las partículas cuando se realiza una cantidad prescrita de recubrimiento sobre el sustrato. En tal caso, se puede agregar el dispersante de humedad y el espesante mencionados anteriormente. Como dispersante de humedad, se puede usar un tensioactivo que reduce la tensión superficial, y se usa preferiblemente un tensioactivo macromolecular con un peso molecular de 2000 o más (un dispersante macromolecular). Un tensioactivo de bajo peso molecular puede moverse a través de la película de recubrimiento basada en una resina que contiene humedad con relativa facilidad y, por lo tanto, es probable que lleve a la superficie metálica agua adsorbida en un grupo polar del tensioactivo y factores de corrosión tales como oxígeno disuelto y sales disueltas que vienen con el agua, y además es probable que se exuden por sí mismos y se disuelvan; consecuentemente, a menudo degrada la resistencia al óxido de la película de recubrimiento. Por el contrario, un tensioactivo macromolecular puede adsorberse en la superficie de un metal, una partícula de cerámica y un pigmento por adsorción multipunto, y por lo tanto apenas se desprende una vez que se adsorbe; por lo tanto, es eficaz en la mejora de la humectabilidad incluso a baja concentración. Además, las moléculas son voluminosas y, por lo tanto, tienen menos probabilidades de moverse a través de la película de recubrimiento basada en una resina y menos probabilidades de llevar factores de corrosión a la superficie del metal. Algunas de las resinas acrílicas cuya adición se recomienda a la resina orgánica (A) en la sección Resina orgánica (A) mencionada anteriormente tienen la función de un tensioactivo macromolecular como el anterior, y tienen los efectos de restringir la sedimentación de los pigmentos eléctricamente conductores (B), los pigmentos anticorrosión (C), las partículas (D), etc., y la uniformidad dispersándolos en la composición de recubrimiento basada en agua.

Se puede agregar un espesante como medida en el caso de que un dispersante de humedad por sí solo no pueda prestar la porción repulsiva de la superficie del sustrato con suficiente cobertura de la superficie o en el caso de que la viscosidad de la composición de recubrimiento basada en agua sea demasiado baja para asegurar el espesor necesario de la película de recubrimiento. Muchos espesantes tienen un peso molecular de varios miles a varias decenas de miles; y las moléculas de un espesante se adsorben en la superficie de un pigmento, etc., por adsorción multipunto y se asocian entre sí para formar una estructura de red débil, y así pueden mejorar la viscosidad de la composición de recubrimiento.

En el caso en que la composición de recubrimiento (β) basada en agua contenga pigmentos eléctricamente conductores (B), pigmentos anticorrosión (C) y partículas (D) con un alto peso específico, se puede agregar al material de recubrimiento un modificador de la viscosidad que puede proporcionar propiedades tixotrópicas (tixotropía), cuando sea necesario. Como en el caso del espesante mencionado anteriormente, las moléculas de un agente modificador de la viscosidad se adsorben en la superficie de un pigmento, etc., por adsorción multipunto en la composición de recubrimiento basada en agua, y forman una estructura de red. El peso molecular de dicho agente modificador de la viscosidad es de varios cientos de miles a varios millones, que es muy alto, y por lo tanto el agente modificador de la viscosidad forma una estructura de red fuerte que tiene un alto valor de módulo en la composición de recubrimiento (β) basada en agua; por lo tanto, es menos probable que la composición de recubrimiento (β) se deforme a una velocidad de cizallamiento baja, y tiene una alta viscosidad. Cuando se aplica a la composición de recubrimiento (β) un esfuerzo cortante mayor que el valor del módulo, la estructura de la red colapsa y la viscosidad disminuye rápidamente. Por lo tanto, cuando se agrega un agente modificador de la viscosidad, se exhiben los siguientes efectos: durante el almacenamiento y el transporte en el que la composición de recubrimiento (β) basada en agua generalmente mantiene un estado estacionario, la viscosidad de la composición de recubrimiento (β) aumenta y se restringe la sedimentación de los materiales pesados; y cuando se aplica un alto esfuerzo de corte (alta velocidad de corte), como cuando la composición fluye a través de tuberías en una fábrica de recubrimiento y cuando la composición se aplica al sustrato, la viscosidad de la composición de recubrimiento (β) se reduce y el flujo es más fácil.

En el caso de una composición de recubrimiento (β) basada en disolventes orgánicos, la composición de recubrimiento en la que se disuelve una resina en un disolvente orgánico tiene una viscosidad relativamente alta, y la viscosidad es fácil de ajustar. Por lo tanto, la viscosidad de la composición de recubrimiento puede mantenerse de manera fácil y estable en 100 mPa·s o más, lo cual es ventajoso para suprimir la sedimentación de los pigmentos. Además, una cerámica sin óxidos utilizada como material eléctricamente conductor es una sustancia que también tiene una parte hidrófoba en su superficie y, por lo tanto, se dispersa fácilmente en una composición de recubrimiento (β) basada en disolventes orgánicos, en general; por lo tanto, el recubrimiento puede realizarse sin provocar la sedimentación de los pigmentos eléctricamente conductores (B) en la composición de recubrimiento (β); por lo tanto, esto es preferible.

Cuando una composición de recubrimiento en la cual la composición de recubrimiento (β) basada en disolventes orgánicos que forma la película de recubrimiento tiene una viscosidad de 100 a 2000 mPa·s se aplica sobre la lámina de metal con una máquina de recubrimiento con rodillo o una máquina de recubrimiento de cortina y luego se realizan el secado y el horneado, los pigmentos eléctricamente conductores (B) tienen menos probabilidades de sedimentar;

por lo tanto, esto es más preferible. Si la viscosidad de la composición de recubrimiento (β) es inferior a 100 mPa·s, es probable que los pigmentos eléctricamente conductores (B) sedimenten; y si la viscosidad es más que 2000 mPa·s, la viscosidad es demasiado alta y puede producirse una apariencia externa defectuosa durante el recubrimiento comúnmente llamada nevadura o similar. La viscosidad es más preferiblemente de 250 a 1000 mPa·s. La viscosidad de la composición de recubrimiento (β) basada en disolventes orgánicos se puede medir usando un viscosímetro Brookfield a la misma temperatura que la temperatura de la composición de recubrimiento en el momento del recubrimiento con una máquina de recubrimiento con rodillo o una máquina de recubrimiento de cortina.

La viscosidad se puede ajustar según el tipo de disolvente orgánico utilizado y la cantidad del disolvente. Como disolvente orgánico, generalmente se puede usar un disolvente conocido, pero es preferible un disolvente orgánico con un alto punto de ebullición. Dado que el tiempo de horneado es corto en la línea de producción de la lámina de metal de la presente invención, el uso de un disolvente con un punto de ebullición bajo puede causar un defecto de recubrimiento comúnmente llamado ebullición. Se usa preferiblemente un disolvente con un punto de ebullición de 120°C o más. Como disolventes orgánicos con un alto punto de ebullición como el anterior, se puede usar un disolvente conocido tal como ciclohexano o Solvesso (nombre del producto de Exxon Mobile Yugen Kaisha), que es un disolvente orgánico basado en hidrocarburos aromáticos.

Formación de la película de recubrimiento (α)

Como se describe en la sección Película de recubrimiento (α), en el caso en el que la composición de recubrimiento (β) es una composición basada en agua o disolventes orgánicos, la película de recubrimiento (α) utilizada en la presente invención se produce preferiblemente mediante un método de producción de películas en el que la composición de recubrimiento (β) se aplica sobre la lámina de metal usando un método de recubrimiento conocido como recubrimiento por rodillo, recubrimiento por rodillo de ranura, recubrimiento por flujo de cortina, recubrimiento por cortina con rodillos, inmersión o exprimir con cuchilla de aire, y luego el agua o el disolvente de la película de recubrimiento húmeda se elimina hasta sequedad. En el caso de, entre las composiciones anteriores, una composición basada en agua o disolventes orgánicos curable por rayos ultravioleta o por haz de electrones, es preferible aplicar la composición sobre la lámina de metal mediante el método de recubrimiento mencionado anteriormente, luego eliminar el agua o el disolvente hasta sequedad, y aplicar luz ultravioleta o un haz de electrones para realizar la polimerización.

Ahora se describirá específicamente un método de secado en horno en el caso de que la composición de recubrimiento (β) sea una composición basada en agua o disolventes orgánicos endurecible por horneado. En el caso en que la composición de recubrimiento (β) sea una composición basada en agua o disolventes orgánicos curable por horneado, el método de secado en horno no está particularmente limitado; la lámina de metal se puede calentar por adelantado o la lámina de metal se puede calentar después del recubrimiento, o éstos se pueden combinar para realizar el secado. El método de calentamiento no está particularmente limitado; aire caliente, calentamiento por inducción, luz infrarroja cercana, fuego directo, etc., se pueden usar solos o en combinación.

En el caso en que la composición de recubrimiento (β) sea una composición basada en agua curable en horno, la temperatura de secado en horno es preferiblemente de 120°C a 250°C como la temperatura máxima de calentamiento de la superficie de la lámina de metal. Si la temperatura máxima de calentamiento es inferior a 120°C, el curado de la película de recubrimiento puede ser insuficiente y la resistencia a la corrosión puede reducirse; y si la temperatura máxima de calentamiento es superior a 250°C, el curado en horno puede ser excesivo y la resistencia a la corrosión y la capacidad de moldeo pueden reducirse. El tiempo de secado por horneado es preferiblemente de 1 a 60 segundos, y más preferiblemente de 3 a 20 segundos. Si el tiempo es inferior a 1 segundo, el curado por horneado puede ser insuficiente y la resistencia a la corrosión puede reducirse; y si el tiempo es más que 60 segundos, la productividad puede reducirse.

En el caso de que la composición de recubrimiento (β) sea una composición curable basada en disolventes orgánicos curable por horneado, la temperatura máxima de calentamiento de la superficie de la lámina de metal es preferiblemente de 180°C a 260°C. Si la temperatura máxima de calentamiento es inferior a 180°C, el curado de la película de recubrimiento puede ser insuficiente y la resistencia a la corrosión puede reducirse; y si la temperatura máxima de calentamiento es superior a 260°C, el curado por horneado puede ser excesivo y la resistencia a la corrosión y la capacidad de moldeo pueden reducirse. El tiempo de secado por horneado es preferiblemente de 10 a 80 segundos, y más preferiblemente de 40 a 60 segundos. Si el tiempo es inferior a 10 segundos, el curado por horneado puede ser insuficiente y la resistencia a la corrosión puede reducirse; y si el tiempo es más que 80 segundos, la productividad puede reducirse.

Ahora se describirá específicamente un método de producción de películas en el caso en el que la composición de recubrimiento (β) sea una composición basada en agua o disolventes orgánicos curable por rayos ultravioleta o por haz de electrones. Cualquiera de estas composiciones se aplica por un método similar al caso de la composición basada en agua o disolventes orgánicos mencionado anteriormente, luego el agua o disolvente de la película de recubrimiento húmeda se elimina hasta sequedad, y después de eso se aplica la luz ultravioleta o un haz de electrones. La película de recubrimiento se produce al curarse principalmente a partir de, como punto de partida, los radicales generados por la radiación ultravioleta o por el haz de electrones; por lo tanto, se permite que la temperatura de secado sea más baja que en el caso de una composición curable por horneado. La radiación ultravioleta o con haz de electrones se realiza preferiblemente después de que la mayor parte del agua o el disolvente se volatiliza en un

procedimiento de secado a una temperatura de calentamiento máxima relativamente baja de la superficie metálica de aproximadamente 80 a 120°C.

5 La radiación ultravioleta para polimerizar por radicales y curar una resina curable por radiación ultravioleta en la película de recubrimiento se realiza usualmente en atmósfera de aire, una atmósfera de gas inerte, una atmósfera mixta del aire y un gas inerte, o similares. En el curado por radiación ultravioleta de la presente invención, la radiación ultravioleta se realiza preferiblemente en una atmósfera mixta de aire y un gas inerte en el que la concentración de oxígeno se ajusta al 10% en volumen o menos o en una atmósfera de gas inerte. Dado que el oxígeno actúa como un inhibidor de la polimerización por radicales, en el caso de que la concentración de oxígeno atmosférico durante la radiación ultravioleta sea baja, se suprimen la desactivación y la inhibición de la reacción de reticulación debidas a la adición de oxígeno a los radicales generados, y la composición curable por radiación ultravioleta utilizada en la presente invención experimenta polimerización radical y reticulación y está suficientemente transformada en macromoléculas. Por lo tanto, se mejora la adhesividad a los pigmentos eléctricamente conductores (B) y la superficie de la lámina de metal, y como resultado se mejora la resistencia a la corrosión de la película de recubrimiento sobre el caso del curado ultravioleta en atmósfera de aire. Los ejemplos del gas inerte usado en el presente documento incluyen gas nitrógeno, gas dióxido de carbono y gas argón, un gas mixto de los mismos y similares.

10 La luz ultravioleta se puede aplicar utilizando una fuente de luz ultravioleta, tal como una lámpara de mercurio de alta presión de un sistema de descarga de vapor de metal, una lámpara de haluro metálico o similar, una lámpara de xenón o similar de un sistema de descarga de un gas raro, o una lámpara sin electrodos que usa un microondas. En La lámina de metal recubierta de la presente invención, se puede usar cualquier lámpara siempre que la película de recubrimiento curable por radiación ultravioleta se pueda curar suficientemente y se puedan obtener la soldabilidad por resistencia, resistencia a la corrosión y capacidad de moldeo deseadas. En general, la iluminancia máxima y la cantidad integrada de luz ultravioleta recibida por la película de recubrimiento influyen en la curabilidad de la película de recubrimiento; pero las condiciones de irradiación ultravioleta no están particularmente limitadas siempre que la película de recubrimiento curable por radiación ultravioleta pueda curarse suficientemente y se puedan obtener la resistencia a la corrosión y la capacidad de moldeo deseadas.

15 En el caso en el que la composición de recubrimiento (β) sea una composición curable por haz de electrones, se puede usar un aparato de radiación de haz de electrones ordinario usado en los campos de la impresión, recubrimiento, recubrimiento de películas, envoltura, esterilización, etc., para el curado por haz de electrones. Éstos son un aparato que aplica un alto voltaje a los termoelectrones generados a partir de un filamento caliente en un alto vacío para acelerarlos, extrae la corriente de electrones resultante en una atmósfera de gas inerte y aplica la corriente a una sustancia polimerizable. En la lámina de metal recubierta de la presente invención, se puede usar cualquier aparato siempre que la película de recubrimiento curable por haz de electrones se pueda curar suficientemente y se puedan obtener la soldabilidad por resistencia, resistencia a la corrosión y capacidad de moldeo deseadas. En general, el voltaje de aceleración del haz de electrones absorbido por la película de recubrimiento influye en la profundidad a la que el haz de electrones penetra a través de la película de recubrimiento y la dosis absorbida influye en la velocidad de polimerización (la curabilidad de la película de recubrimiento); pero las condiciones de radiación con haz de electrones no están particularmente limitadas siempre que la película de recubrimiento curable con haz de electrones se pueda curar suficientemente y se puedan obtener la resistencia a la corrosión y la capacidad de moldeo deseadas. Sin embargo, en el caso de la polimerización por radicales con un haz de electrones, la presencia de incluso una diminuta cantidad de oxígeno provoca la desactivación y la inhibición de la reacción de reticulación debido a la adición de oxígeno a los radicales generados, y hace que el curado sea insuficiente; por lo tanto, la radiación con haz de electrones se realiza preferiblemente en una atmósfera de gas inerte en la que la concentración de oxígeno es de 500 ppm o menos. Los ejemplos del gas inerte usado en el presente documento incluyen gas nitrógeno, gas dióxido de carbono y gas argón, un gas mixto de éstos y similares.

45 Ejemplos

Ejemplo 1

La presente invención se describirá ahora específicamente con el Ejemplo 1 usando una composición de recubrimiento basada en agua.

1. Preparación de la lámina de metal

50 Se prepararon los siguientes cinco tipos de láminas de acero chapado basado en zinc y se sumergieron en una solución acuosa a 40°C que contenía 2,5% en masa de un agente desengrasante alcalino basado en agua (FC-301 producido por Nihon Parkerizing Co., Ltd.) durante 2 minutos para desengrasar la superficie, y luego se realizó el lavado y secado con agua; así, se formaron láminas de metal para recubrir.

55 EG: una lámina de acero galvanizado con zinc (espesor de la lámina: 0,8 mm; cantidad de adhesión de chapado: 30 g/m²).

ZL: una lámina de acero galvanizado con una aleación de Zn-10%Ni (espesor de la lámina: 0,8 mm; cantidad de adhesión de chapado: 30 g/m²).

GI: una lámina de acero sumergida en zinc caliente (espesor de la lámina: 0,8 mm; cantidad de adhesión de chapado: 40 g/m²).

SD: una lámina de acero sumergida en una aleación caliente de Zn-11%Al-3%Mg-0,2%Si (espesor de la lámina: 0,8 mm; cantidad de adhesión de chapado: 40 g/m²).

- 5 GA: una lámina de acero sumergida en zinc aleado caliente (espesor de la lámina: 0,8 mm; 10% Fe; cantidad de adhesión de chapado: 45 g/m²).

2. Producción de una película de cobertura por tratamiento de la capa inferior

10 Como se describe en la sección Película de recubrimiento (α), en la presente invención, no es necesario proporcionar una película de cobertura por tratamiento de la capa inferior entre la película de recubrimiento (α) y la superficie de la lámina de metal, pero puede usarse para mejorar aún más la adhesividad a la lámina de metal, la resistencia a la corrosión, etc., de la película de revestimiento (α). En la presente memoria, parte de las láminas de metal para recubrir fueron provistas de una película de cobertura por tratamiento de la capa inferior, y se realizó una evaluación.

15 Se preparó una composición de recubrimiento basada en agua compuesta por una resina de poliéster, partículas finas de sílice y un agente de acoplamiento tipo silano como la composición de recubrimiento para producir la película de cobertura por tratamiento de la capa inferior.

La composición mencionada anteriormente se aplicó a la lámina de metal para recubrir mencionada anteriormente mediante un recubrimiento con barra, de modo que el espesor de la película de recubrimiento fue 0,08 μ m, y la pieza de trabajo se secó en un horno de aire caliente a una temperatura de calentamiento máxima de la superficie metálica de 70°C y por lo tanto se secó con aire.

20 **3. Preparación de la composición de recubrimiento basada en agua y producción de películas**

Para preparar la composición de recubrimiento basada en agua primero se prepararon la resina (A), los pigmentos eléctricamente conductores (B) y los pigmentos anticorrosión (C).

(1) Resina (A1)

25 Se prepararon las resinas A1 a A8 disponibles comercialmente mostradas en la Tabla 1 como resinas para los Ejemplos (Ejemplos de la Invención) y Ejemplos Comparativos.

Tabla 1

			-80~- 20°C	10~200		
	Resina orgánica A	Nombre y método de producción de la resina	Tg	HM a -20° C	Fabricante	Nota
Ejemplo	A1	UCOAT UX340	-50	100	Sanyo Chemical Industries, Ltd.	Resina de uretano
Ejemplo	A2	PERMARIN UA150	-70	90	Sanyo Chemical Industries, Ltd.	Resina de uretano
Ejemplo Comparativo	A3	SUPERFLEX 420	10	130	DKS Co., Ltd.	Resina de uretano
Ejemplo Comparativo	A4	SUPERFLEX 130	101	250	DKS Co., Ltd.	Resina de uretano
Ejemplo	A5	VYLONAL MD1985	-20	151	Toyobo Co., Ltd.	Poliéster
Ejemplo	A6	SAVINOL UC-1818	-62	180	Saiden Chemical Industry Co., Ltd.	Acrílica
Ejemplo Comparativo	A7	VYLONAL MD1335	4	223	Toyobo Co., Ltd.	Poliéster
Ejemplo Comparativo	A8	PESRESIN A684G	50	270	Takamatsu Oil & Fat Co., Ltd.	Poliéster

(2) Pigmentos eléctricamente conductores (B)

30 Se utilizaron las partículas finas (reactivos) disponibles comercialmente mostradas en la Tabla 2 (Ejemplos). El diámetro de partícula promedio en volumen se midió usando un equipo Multisizer 3 fabricado por Beckman Coulter, Inc. (un aparato de medición de distribución de tamaños de partícula preciso de acuerdo con el principio de Coulter).

ES 2 757 305 T3

La resistividad eléctrica se midió moldeando cada tipo de partículas finas en una lámina sinterizada con una longitud de 80 mm, un ancho de 50 mm y un espesor de 2 a 4 mm y utilizando el método de cuatro sondas y cuatro terminales y el sistema de aplicación de corriente constante a 25°C de acuerdo con la norma JIS K7194, utilizando un medidor de resistividad Loresta EP (tipo MCP-T360) y sondas ESP (diámetro de la porción de cabeza plana del terminal: 2 mm) fabricado por Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.

5

Tabla 2

	Pigmentos eléctricamente conductores B	Tipo
Ejemplo	B1	TiB
Ejemplo	B2	ZrB
Ejemplo	B3	MoB
Ejemplo	B4	LaB
Ejemplo	B5	VC
Ejemplo	B6	TiC
Ejemplo	B7	TiN
Ejemplo	B8	NiSi
Ejemplo	B9	SUS
Ejemplo	B10	ZrB + VC (relación en volumen: 1:1)
Ejemplo	B11	ZrB + TiC (relación en volumen: 1:1)
Ejemplo	B12	VC + TiN (relación en volumen: 1:1)

TiB: partículas finas de TiB_2 (TII11PB producido por Kojundo Chemical Lab. Co., Ltd.; diámetro promedio en volumen: 2,9 μm ; resistividad eléctrica: $30 \times 10^{-6} \Omega.cm$).

10 ZrB: partículas finas de ZrB_2 (producidas por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.; diámetro promedio en volumen: 2,2 μm ; resistividad eléctrica: $70 \times 10^{-6} \Omega.cm$).

MoB: partículas finas de Mo_2B (boruro de dimolibdeno producido por Mitsuwa Chemicals Co., Ltd.: diámetro promedio en volumen: 5,2 μm ; resistividad eléctrica: $30 \times 10^{-6} \Omega.cm$).

15 LaB: partículas finas de LaB_6 (hexaboruro de lantano producido por Soekawa Rikagaku K.K.: diámetro promedio en volumen: 2,8 μm ; resistividad eléctrica: $20 \times 10^{-6} \Omega.cm$).

VC: partículas finas de VC (producidas por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.; diámetro promedio en volumen: 2,3 μm ; resistividad eléctrica: $140 \times 10^{-6} \Omega.cm$).

TiC: partículas finas de TiC (producidas por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.; diámetro promedio en volumen: 3,2 μm ; resistividad eléctrica: $180 \times 10^{-6} \Omega.cm$).

20 TiN: partículas finas de TiN (producidas por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.; diámetro promedio en volumen: 1,6 μm ; resistividad eléctrica: $20 \times 10^{-6} \Omega.cm$).

NiSi: partículas finas de Ni_2Si (se añadió a agua NII11PB producido by Kojundo Chemical Lab. Co., Ltd., y se suspendió por agitación, las partículas diminutas que aún flotaban después de un lapso de 5 minutos se separaron por filtración, y se usó la materia resultante; diámetro promedio en volumen: 4,8 μm ; resistividad eléctrica: $40 \times 10^{-6} \Omega.cm$).

25 SUS: partículas de SUS304 (diámetro promedio en volumen: 3,3 μm ; resistividad eléctrica: $70 \times 10^{-6} \Omega.cm$).

ZrB + VC: una mezcla del ZrB mencionado anteriormente y el VC mencionado anteriormente (relación en volumen: 1:1).

ZrB + TiC: una mezcla del ZrB mencionado anteriormente y el TiC mencionado anteriormente (relación en volumen: 1:1).

VC + TiN: una mezcla del VC mencionado anteriormente y el TiN mencionado anteriormente (relación en volumen: 1:1).

(3) Pigmentos anticorrosión (C)

30 Se usaron reactivos o productos industriales disponibles comercialmente, o mezclas en las que se combinaron como se muestra en la Tabla 3 y la Tabla 4 (Ejemplos).

Tabla 3

	Pigmentos anticorrosión C	Tipo
Ejemplo	C1	Pirofosfato de magnesio
Ejemplo	C2	Silicato de calcio
Ejemplo	C3	Hidrógeno-fosfato de magnesio
Ejemplo	C4	Mezcla 2:1 de pirofosfato de magnesio + silicato de calcio
Ejemplo	C5	Mezcla 2:1 de fosfato de tricalcio + pentóxido de vanadio
Ejemplo	C6	Mezcla 1:2 de C1 y D1
Ejemplo	C7	Mezcla 1:1 de C3 y D2
Ejemplo	C8	Mezcla 1:1:1 de C1, D3 y D4
Ejemplo	C9	Mezcla 1:2 de C2 y D4
Ejemplo	C10	Mezcla 1:1:1 de C3, D1 y D5

Tabla 4

	Partículas finas de C de óxidos metálicos	Tipo	Diámetro de partícula	Nota
Ejemplo	C11	NIPSIL E-200A, Tosoh Silica Corporation	1,7 µm	Óxido de Si
Ejemplo	C12	NIPGEL AZ-204, Tosoh Silica Corporation	3,7 µm	Óxido de Si
Ejemplo	C13	CR-50-2, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.	0,25 µm	Óxido de Ti
Ejemplo	C14	SNOWTEX N, Nissan Chemical Industries, Ltd.	10 to 20 nm	Óxido de Si
Ejemplo	C15	TTO-51(A), Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.	10 to 30 nm	Óxido de Ti

5 (4) Partículas (D)

Se utilizaron productos industriales disponibles comercialmente mostrados en la Tabla 5 (Ejemplos).

Tabla 5

	Partículas D diferentes de B o C	Tipo	HM a 40° C	Nota
Ejemplo	D1	CHEMIPEARL W700, Mitsui Chemicals, Inc.	310	Cera de poliolefina
Ejemplo	D2	CHEMIPEARL WP100, Mitsui Chemicals, Inc.	362	Cera de poliolefina
Ejemplo	D3	GANZPEARL GM0401, Aica Kogyo Co. Ltd.	723	Partículas de resina acrílica
Ejemplo	D4	KTL-8N, Kitamura Limited	300	Partículas de resina de flúor
Ejemplo	D5	TAFTIC ASF-7, Toyobo Co., Ltd.	620	Resina de poliacrilonitrilo

10 A continuación, la resina (A), los pigmentos eléctricamente conductores (B), los pigmentos anticorrosión (C) y las partículas (D) mencionadas anteriormente y el agua destilada se usaron para preparar composiciones de recubrimiento basadas en agua con varias relaciones de mezcla.

Los pigmentos eléctricamente conductores (B), los pigmentos anticorrosión (C) y las partículas (D) se mezclaron en la relación en volumen deseada con la cantidad total de resina (A), el pigmento eléctricamente conductor (B), el pigmento

5 anticorrosión (C) y las partículas (D) contenidas en el contenido no volátil de la composición de recubrimiento basada en agua. La concentración del contenido no volátil de la composición de recubrimiento basada en agua se ajustó mientras se cambiaba la cantidad de agua añadida, según corresponda, con el fin de obtener la cantidad objetivo de la película de recubrimiento unida y una buena capacidad de recubrimiento. En el presente documento, el "contenido no volátil" se refiere a los componentes que quedan después de que se volatilice el agua o el disolvente orgánico mezclado como el disolvente en el material de recubrimiento o la composición.

10 La Tabla 6 muestra la composición y las cantidades (fracción en volumen, %) de los componentes contenidos en la película de recubrimiento (α) producidos usando los componentes constituyentes de la película de recubrimiento previamente mencionados.

Tabla 6-1

	Película de recubrimiento α	Resina orgánica A		Partículas P						Distribución de HM a -20° C	Distribución de HM a 40° C	
		(Fracción)	A1	Pigmentos eléctricamente conductores B		Pigmentos anticorrosión, partículas finas C de óxidos metálicos		Partículas D diferentes de B o C				
				(Fracción)	B1	(Fracción)	C1	(Fracción)	Ninguna			(Fracción)
Ejemplo	$\alpha 1$	70	A1	30	B1	10	C1	20	Ninguna	0	3	2
Ejemplo	$\alpha 2$	69	A2	31	B1	10	C1	20	D1	1	3	3
Ejemplo Comparativo	$\alpha 3$	65	A3	35	B1	10	C1	20	D1	5	1	2
Ejemplo Comparativo	$\alpha 4$	60	A4	40	B1	10	C1	20	D1	10	1	4
Ejemplo	$\alpha 5$	68	A5	32	B1	10	C1	20	D1	2	2	3
Ejemplo	$\alpha 6$	66	A6	34	B1	10	C1	20	D1	4	2	3
Ejemplo Comparativo	$\alpha 7$	66	A7	34	B1	10	C1	20	D1	4	1	4
Ejemplo Comparativo	$\alpha 8$	66	A8	34	B1	10	C1	20	01	4	1	4
Ejemplo Comparativo	$\alpha 9$	93	A1	7	B1	2	C1	5	Ninguna	0	4	1
Ejemplo Comparativo	$\alpha 10$	92	A2	8	B1	2	C1	5	D1	1	4	1
Ejemplo	$\alpha 11$	74,5	A2	25,5	B1	1,5	C1	20	D1	4	3	2
Ejemplo	$\alpha 12$	73,5	A2	26,5	B2	2,5	C1	20	D1	4	3	2
Ejemplo	$\alpha 13$	71	A2	29	B3	5	C1	20	D1	4	3	2
Ejemplo	$\alpha 14$	66	A2	34	B4	10	C1	20	D1	4	3	3
Ejemplo	$\alpha 15$	61	A2	39	B5	15	C1	20	D1	4	3	3
Ejemplo	$\alpha 16$	74	A2	26	B6	2	C1	20	D1	4	3	2
Ejemplo	$\alpha 17$	72	A2	28	B7	4	C1	20	D1	4	3	2
Ejemplo	$\alpha 18$	64	A2	36	B8	12	C1	20	D1	4	3	3
Ejemplo	$\alpha 19$	51	A2	49	B9	25	C1	20	D1	4	3	3
Ejemplo	$\alpha 20$	66	A2	34	B10	10	C1	20	D1	4	3	3

Ejemplo	α 21	A2	66	34	B11	10	C1	20	D1	4	3	3
Ejemplo	α 22	A2	66	34	B12	10	C1	20	D1	4	3	3
Ejemplo Comparativo	α 23	A2	82	18	B1	10	C1	5	D1	3	4	1
Ejemplo	α 24	A2	77	23	B1	10	C2	10	D1	3	4	2
Ejemplo	α 25	A2	62	38	B1	10	C3	25	D1	3	3	3
Ejemplo	α 26	A2	57	43	B1	10	C4	30	D1	3	3	3
Ejemplo	α 27	A2	57	43	B1	10	C5	30	D1	3	3	3
Ejemplo	α 28	A2	57	43	B1	10	C6	30	D1	3	3	3
Ejemplo	α 29	A2	57	43	B1	10	C7	30	D1	3	3	3
Ejemplo	α 30	A2	57	43	B1	10	C8	30	D1	3	3	3
Ejemplo	α 31	A2	57	43	B1	10	C9	30	D1	3	3	3
Ejemplo	α 32	A2	47	53	B1	10	C10	40	D1	3	3	3
Ejemplo	α 33	A2	65	35	B1	10	C1	20	D1	5	3	3
Ejemplo	α 34	A2	60	40	B1	10	C1	20	D2	10	3	3
Ejemplo	α 35	A2	50	50	B1	10	C1	20	D3	20	3	3
Ejemplo	α 36	A2	40	60	B1	10	C1	20	D4	30	2	3
Ejemplo Comparativo	α 37	A2	35	65	B1	10	C1	20	D5	35	1	4

Tabla 6-2

	Película de recubrimiento α	Resina orgánica A		Partículas P						Distribución de HM a 20° C	Distribución de HM a 40° C	
		(Fracción)	(Fracción)	Pigmentos eléctricamente conductores B		Pigmentos anticorrosión, partículas finas C de óxidos metálicos		Partículas D diferentes de B o C				
				(Fracción)	(Fracción)	(Fracción)	(Fracción)	(Fracción)	(Fracción)			
Ejemplo	α 40	A1	60	40	B1	20	C1	20	Ninguna	0	3	2
Ejemplo	α 41	A2	60	40	B1	20	C1	20	Ninguna	0	3	3
Ejemplo Comparativo	α 42	A3	60	40	B1	20	C1	20	Ninguna	0	1	2
Ejemplo Comparativo	α 43	A4	60	40	B1	20	C1	20	Ninguna	0	1	4

Ejemplo	α 44	A5	60	40	B1	20	C1	20	Ninguna	0	2	3
Ejemplo	α 45	A6	60	40	B1	20	C1	20	Ninguna	0	2	3
Ejemplo Comparativo	α 46	A7	60	40	B1	20	C1	20	Ninguna	0	1	4
Ejemplo Comparativo	α 47	A8	60	40	B1	20	C1	20	Ninguna	0	1	4
Ejemplo Comparativo	α 48	A1	85	15	B1	5	C1	10	Ninguna	0	4	1
Ejemplo	α 49	A1	55	45	B1	15	C1	30	Ninguna	0	2	4
Ejemplo Comparativo	α 50	A1	25	75	B1	25	C1	50	Ninguna	0	1	4
Ejemplo Comparativo	α 51	A1	98	2	B1	1	C1	1	Ninguna	0	4	1
Ejemplo Comparativo	α 52	A1	95	5	B1	2,5	C1	2,5	Ninguna	0	4	1
Ejemplo Comparativo	α 53	A1	90	10	B1	5	C1	5	Ninguna	0	4	1
Ejemplo Comparativo	α 54	A1	85	15	B1	7,5	C1	7,5	Ninguna	0	4	1
Ejemplo	α 55	A1	80	20	B1	10	C1	10	Ninguna	0	3	2
Ejemplo	α 56	A1	50	50	B1	25	C1	25	Ninguna	0	2	4
Ejemplo Comparativo	α 57	A1	40	60	B1	30	C1	30	Ninguna	0	1	4
Ejemplo	α 58	A1	60	40	B1	20	C11	20	Ninguna	0	3	2
Ejemplo	α 59	A1	60	40	B1	20	C12	20	Ninguna	0	3	2
Ejemplo	α 60	A1	60	40	B1	20	C13	20	Ninguna	0	3	2
Ejemplo	α 61	A1	60	40	B1	20	C14	20	Ninguna	0	3	2
Ejemplo	α 62	A1	60	40	B1	20	C15	20	Ninguna	0	3	2

5 Se preparó la composición de recubrimiento basada en agua mencionada anteriormente, cada componente se dispersó uniformemente, luego la materia resultante se aplicó usando una máquina de recubrimiento por rodillo a la lámina de metal para recubrir o a la lámina de metal provista de una película de cobertura por tratamiento de la capa inferior mencionada anteriormente, la pieza de ensayo se secó en un horno de aire caliente a una temperatura máxima de calentamiento de la superficie metálica de 200°C, y se realizó enfriamiento con agua y secado al aire. La Tabla 7 muestra el espesor de la película de recubrimiento (unidad: μm) después de la producción de la película. El espesor de la película de recubrimiento se calculó dividiendo la diferencia de masa entre antes y después del pelado de la película de recubrimiento después del recubrimiento entre el peso específico de la película de recubrimiento. El peso específico de la película de recubrimiento se calculó a partir de las cantidades de los componentes constituyentes de la película de recubrimiento mezclados y el peso específico conocido de cada componente.

10 La Tabla 6 (Tabla 6-1 y Tabla 6-2) muestra la distribución de HM a -20°C y la distribución de HM a 40°C de la superficie de la película de recubrimiento (α) en la superficie de la lámina de metal recubierta. Cada uno de los estados de distribución se describe a continuación.

(1) Distribución de HM a -20°C

15 Estado 1: Había 0 a 19 puntos de medición en los cuales la microdureza Martens HM a -20°C fue de 10 a 200 mg/mm^2 , de 100 puntos de medición al azar.

Estado 2: Había 20 a 39 puntos de medición en los cuales HM fue 10 a 200 mg/mm^2 .

Estado 3: Había 40 a 59 puntos de medición en los cuales HM fue 10 a 200 mg/mm^2 .

Estado 4: Había 60 o más puntos de medición en los cuales HM fue 10 a 200 mg/mm^2

20 **(2) Distribución de HM a 40°C**

Estado 1: Había 0 a 4 puntos de medición en los cuales la microdureza Martens HM a 40°C fue de 200 a 200.000 mg/mm^2 , de 100 puntos de medición al azar.

Estado 2: Había 5 a 9 puntos de medición en los cuales HM fue 200 a 200.000 mg/mm^2 .

Estado 3: Había 10 a 19 puntos de medición en los cuales HM fue 200 a 200.000 mg/mm^2 .

25 Estado 4: Había 20 o más puntos de medición en los cuales HM fu 200 to 200,000 mg/mm^2

4. Evaluación del comportamiento

Usando las láminas de metal recubiertas producidas por el método de 3 mencionado anteriormente se realizó una evaluación de la soldabilidad, resistencia a la corrosión, resistencia al desconchado, resistencia a la corrosión después del desconchado y resistencia a la adherencia. Cada ensayo y el método de evaluación se describen a continuación.

30 **(1) Soldabilidad**

Usando electrodos de Cr-Cu tipo CF que tienen una punta con un diámetro de 5 mm y un radio de curvatura de 40 mm, se realizó una prueba de soldadura por puntos consecutiva a una presión aplicada de 1,96 kN, una corriente de soldadura de 8 kA y un tiempo de energización de 12 ciclos/50 Hz, y se encontró el número de soldaduras en el

35 momento inmediatamente antes de que el diámetro de la pepita se volvió menor que $3\sqrt{t}$ (siendo t el espesor de la lámina). La superioridad o inferioridad de la soldabilidad por puntos se evaluó utilizando los siguientes puntos de evaluación.

4: el número de soldaduras fue 1000 o más.

3: no menos que 200 y menos que 1000.

2: menos que 200.

40 1: no se generó ninguna pepita y no se pudo soldar ningún punto.

(2) Resistencia a la corrosión

De la lámina de metal recubierta producida por el método de 3 mencionado anteriormente se cortó una pieza de ensayo rectangular con un tamaño de 150 x 70 mm, y se selló una porción terminal con una resina; así, se formó una pieza de ensayo de la resistencia a la corrosión de la porción de superficie plana.

45 Estas piezas de ensayo se sometieron a un ensayo de corrosión por ciclos en el que como un ciclo se tomaron un total de 8 horas que consistieron en 2 horas de pulverización con agua salada, 4 horas de secado y 2 horas de humectación. Las condiciones de la pulverización del agua salada fueron según la norma JIS-Z2371. Las condiciones

de secado se establecieron de manera que la temperatura fuera de 60°C y la humedad del 30% (HR) o menos, y las condiciones de humectación se establecieron de manera que la temperatura fuera de 50°C y la humedad fuera del 95% (HR) o más. Se investigaron las condiciones de aparición de óxido rojo y se evaluó la superioridad o inferioridad de la resistencia a la corrosión de la porción procesada utilizando los siguientes puntos de evaluación.

- 5 4: no se produjo óxido rojo con 450 ciclos.
 3: no se produjo óxido rojo con 300 ciclos.
 2: no se produjo óxido rojo con 150 ciclos.
 1: se produjo óxido rojo con 150 ciclos.

(3) Resistencia al desconchado

- 10 De la lámina de metal recubierta producida por el método de 3 mencionado anteriormente se cortó una pieza de ensayo rectangular con un tamaño de 150 × 70 mm, y se usó como una pieza de ensayo de la resistencia al desconchado. La pieza de ensayo se sometió a un recubrimiento por electrodeposición (espesor de la película: 15 μm), recubrimiento intermedio (espesor de la película: 30 μm) y capa de acabado (espesor de la película: 30 μm). Se expulsaron 100 piedras trituradas (basalto; diámetro de partícula: 5 a 7,5 mm) aceleradas por presión de aire a una velocidad de 30 a 60 km/h en el interior de una habitación a una temperatura de -15°C y se hicieron colisionar con la lámina de acero recubierta mencionada anteriormente, con la superficie plana de la lámina de ensayo inclinada 15 grados con respecto a la dirección en que las piedras trituradas salieron volando. Se observó un área de 20 × 20 mm alrededor del centro de la colisión de la piedra triturada, y se evaluó la superioridad o inferioridad de la resistencia a la corrosión de la porción procesada utilizando los siguientes puntos de evaluación.
- 15
- 20 4: el hierro subyacente de la lámina de acero chapado no fue expuesto.
 3: se expuso un sitio del hierro subyacente de la lámina de acero chapado con un tamaño de 100 μm o más como el promedio del diámetro largo y el diámetro corto.
 2: se expusieron de 2 a 4 sitios del hierro subyacente de la lámina de acero chapado con un tamaño de 100 μm o más como el promedio del diámetro largo y el diámetro corto
- 25 1: se expusieron 5 sitios o más del hierro subyacente de la lámina de acero chapado con un tamaño de 100 μm o más como el promedio del diámetro largo y el diámetro corto.

(4) Resistencia a la corrosión después del desconchado

La lámina de metal recubierta defectuosa por el método (4) mencionado anteriormente se usó como una pieza de ensayo de resistencia a la corrosión después de desconchado.

- 30 Estas piezas de ensayo se sometieron a un ensayo de corrosión por ciclos en el que se tomó como un ciclo un total de 8 horas que consistieron en 2 horas de pulverización con agua salada, 4 horas de secado y 2 horas de humectación. Las condiciones de pulverización del agua salada estaban de acuerdo con la norma JIS-Z2371. Las condiciones de secado se establecieron de manera que la temperatura fuera de 60°C y la humedad del 30% (HR) o menos, y las condiciones de humectación se establecieron de manera que la temperatura fuera de 50°C y la humedad fuera del 95% (HR) o más. Se investigaron las condiciones de aparición de óxido rojo y se evaluó la superioridad o inferioridad de la resistencia a la corrosión de la porción procesada utilizando los siguientes puntos de evaluación.
- 35
- 40 4: no se produjo óxido rojo en el que se identificara visualmente óxido líquido con 60 ciclos.
 3: se produjo óxido rojo en el que se identificó visualmente óxido líquido con 30 a 59 ciclos.
 2: se produjo óxido rojo en el que se identificó visualmente óxido líquido con 13 a 29 ciclos.
 1: se produjo óxido rojo en el que se identificó visualmente óxido líquido con 12 ciclos.

(5) Resistencia a la adherencia

La superficie frontal y la superficie opuesta, la superficie trasera, de la lámina de metal recubierta producida se pusieron en contacto superficial bajo presión, y se evaluó la resistencia a la adherencia.

- 45 Como método de ensayo, se superpusieron piezas de ensayo cortadas a 50 mm × 50 mm de modo que la superficie frontal y la superficie trasera estuvieran en contacto superficial entre sí, se realizó un prensado en caliente a 40°C y 100 kg/cm² durante 24 horas. y luego se evaluó el grado de adherencia (adhesión) de las películas de recubrimiento mediante los siguientes criterios.

3: hay poca adherencia de las películas de recubrimiento.

2: las películas de recubrimiento estaban un poco adheridas conjuntamente, pero estaban lo bastante sueltas para ser separadas fácilmente por pelado con la mano.

5 1: las películas de recubrimiento estaban adheridas conjuntamente, y lo estaban demasiado firmemente para ser fácilmente separadas por pelado con la mano.

La Tabla 7 (Tabla 7-1 y Tabla 7-2) muestra los resultados de la evaluación.

Tabla 7-1

Resultados de la evaluación del comportamiento

No.	Película de recubrimiento α	Lámina de metal	Tratamiento de la capa inferior	Espesor de la película (μm)	Distribución de HM a 20°C	Distribución de HM a 40°C	Resistencia al desconchado	Ensayo de adherencia	Soldabilidad	Resistencia a la corrosión	Resistencia a la corrosión después del desconchado
Ejemplo 1	$\alpha 1$	GA	No realizado	0,5	3	2	3	2	4	2	2
Ejemplo 2	$\alpha 2$	GA	No realizado	1	3	3	4	3	4	2	3
Ejemplo Comparativo 3	$\alpha 3$	GA	No realizado	3	1	2	1	2	4	3	3
Ejemplo Comparativo 4	$\alpha 4$	GA	No realizado	5	1	4	1	3	4	4	1
Ejemplo 5	$\alpha 5$	GA	No realizado	7	2	3	2	3	3	4	2
Ejemplo 6	$\alpha 6$	GA	No realizado	8	2	3	2	3	2	4	2
Ejemplo Comparativo 7	$\alpha 7$	GA	No realizado	4	1	4	1	4	4	4	1
Ejemplo Comparativo 8	$\alpha 3$	GA	No realizado	5	1	4	1	4	4	4	1
Ejemplo Comparativo 9	$\alpha 9$	GA	No realizado	5	4	1	4	1	2	2	2
Ejemplo Comparativo 10	$\alpha 10$	GA	No realizado	5	4	1	4	1	2	2	2
Ejemplo 11	$\alpha 11$	EG	No realizado	0,35	3	2	4	2	4	2	2
Ejemplo 12	$\alpha 12$	EG	Realizado	1,5	3	2	4	2	4	3	3
Ejemplo 13	$\alpha 13$	GI	No realizado	2,5	3	2	4	2	4	3	4
Ejemplo 14	$\alpha 14$	GI	Realizado	5	3	3	4	3	4	4	4
Ejemplo 15	$\alpha 15$	SD	No realizado	10	3	3	4	3	3	4	4
Ejemplo 16	$\alpha 16$	SD	Realizado	1	3	2	4	2	4	2	3
Ejemplo 17	$\alpha 17$	SD	No realizado	3	3	2	4	2	2	3	4
Ejemplo 18	$\alpha 18$	ZL	Realizado	15	3	3	4	3	2	4	4
Ejemplo 19	$\alpha 19$	ZL	No realizado	20	3	3	4	3	2	4	4
Ejemplo 20	$\alpha 20$	ZL	Realizado	3	3	3	4	3	4	3	4
Ejemplo 21	$\alpha 21$	GA	No realizado	5	3	3	4	3	4	4	4
Ejemplo 22	$\alpha 22$	GA	Realizado	5	3	3	4	3	4	4	4
Ejemplo Comparativo 23	$\alpha 23$	GA	No realizado	3	4	1	4	1	4	2	2

Ejemplo	24	α 24	GA	No realizado	5	4	2	4	2	4	2	4	3	4
Ejemplo	25	α 25	GA	No realizado	7	3	3	4	3	4	3	3	4	4
Ejemplo	26	α 26	GA	No realizado	3	3	3	4	3	4	3	4	4	4
Ejemplo	27	α 27	GA	No realizado	3	3	3	4	3	4	3	4	4	4
Ejemplo	28	α 28	GA	No realizado	5	3	3	4	3	4	3	4	4	4
Ejemplo	29	α 29	GA	No realizado	7	3	3	4	3	4	3	3	4	4
Ejemplo	30	α 30	GA	No realizado	10	3	3	4	3	4	3	2	4	4
Ejemplo	31	α 31	GA	No realizado	3	3	3	4	3	4	3	4	4	4
Ejemplo	32	α 32	GA	No realizado	5	3	3	4	3	4	3	4	4	4
Ejemplo Comparativo	33	α 33	GA	No realizado	7	3	3	4	3	4	1	3	4	4
Ejemplo	34	α 34	GA	No realizado	10	3	3	4	3	4	2	2	4	4
Ejemplo	35	α 35	GA	No realizado	5	3	3	3	3	3	2	4	4	4
Ejemplo	36	α 36	GA	No realizado	5	2	3	2	3	2	3	4	4	4
Ejemplo	37	α 37	GA	No realizado	7	1	4	1	4	1	4	3	4	4

Tabla 7-2
Resultados de la evaluación del comportamiento

No.	Película de recubrimiento α	Lámina de metal	Tratamiento de la capa inferior	Espesor de la película (μm)	Distribución de HM a -20°C	Distribución de HM a 40°C	Resistencia al desconchado	Ensayo de adherencia	Soldabilidad	Resistencia a la corrosión	Resistencia a la corrosión después del desconchado
Ejemplo	α 40	GA	No realizado	2	3	2	3	2	4	3	2
Ejemplo	α 41	GA	No realizado	2	3	3	3	3	4	3	3
Ejemplo Comparativo	α 42	GA	No realizado	2	1	2	1	2	4	3	1
Ejemplo Comparativo	α 43	GA	No realizado	2	1	4	1	3	4	3	1
Ejemplo	α 44	GA	No realizado	2	2	3	2	3	4	3	2
Ejemplo	α 45	GA	No realizado	2	2	3	2	3	4	3	2
Ejemplo Comparativo	α 46	GA	No realizado	2	1	4	1	4	4	3	1
Ejemplo Comparativo	α 47	GA	No realizado	2	1	4	1	4	4	3	1
Ejemplo	α 48	GA	No realizado	2	4	1	4	1	3	2	2

REIVINDICACIONES

1. Una lámina de metal recubierta para automóvil, que comprende:
una lámina de metal; y
una película de recubrimiento (α) presente en al menos una superficie de la lámina de metal,
- 5 en donde la película de recubrimiento (α) contiene
una resina orgánica (A),
pigmentos eléctricamente conductores (B), y
pigmentos anticorrosión (C), y
- 10 en donde la microdureza Martens HM a -20°C de la superficie de la película de recubrimiento (α) es de 10 a 200 (mg/mm^2) en 20 puntos o más cuando se mide en 100 puntos, y la microdureza Martens HM a 40°C de la superficie de la película de recubrimiento (α) es de 200 a 200.000 (mg/mm^2) en 5 puntos o más cuando se mide en 100 puntos, en donde la temperatura de transición vítrea T_g de la resina orgánica (A) es -80°C a -20°C , y en donde la resina orgánica (A) se selecciona del grupo que consiste en una resina de poliéster, una resina de poliuretano, una resina epoxi, una resina de poliolefina y una resina (met)acrílica, y un producto modificado de las mismas.
- 15
2. La lámina de metal recubierta para automóvil según la reivindicación 1, en donde los pigmentos eléctricamente conductores (B) son partículas cerámicas sin óxidos con una resistividad eléctrica a 25°C de $0,1 \times 10^{-6}$ a $185 \times 10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$, siendo los pigmentos eléctricamente conductores al menos uno seleccionado de un boruro, un carburo, un nitruro y un siliciuro.
- 20
3. La lámina de metal recubierta para automóvil según la reivindicación 1, en donde la película de recubrimiento (α) contiene 0,5% en volumen a 65% en volumen de los pigmentos eléctricamente conductores (B).
4. La lámina de metal recubierta para automóvil según la reivindicación 1, en donde los pigmentos anticorrosión (C) contienen uno o más seleccionados de un compuesto capaz de liberar un ion silicato, un ion fosfato, un ion vanadato, un ion wolframato, o un ion molibdato, partículas que contienen un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en Si, Ti, Al y Zr, o ambos de los mismos.
- 25
5. La lámina de metal recubierta para automóvil según la reivindicación 1, en donde la película de recubrimiento (α) contiene 1% en volumen a 40% en volumen de los pigmentos anticorrosión (C).
6. La lámina de metal recubierta para automóvil según la reivindicación 1 que comprende, en la película de recubrimiento, partículas granulares (D) con una dureza Martens a 40°C de 200 mg/mm^2 a 200.000 mg/mm^2 .
- 30
7. Un componente para automóvil, formado procesando y conformando la lámina de metal recubierta para automóvil según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Un componente para automóvil, formado mediante la aplicación adicional de una o más de una capa de recubrimiento por electrodeposición, una capa de recubrimiento intermedia y una capa de recubrimiento de acabado al componente para automóvil según la reivindicación 7.

35

FIG. 1

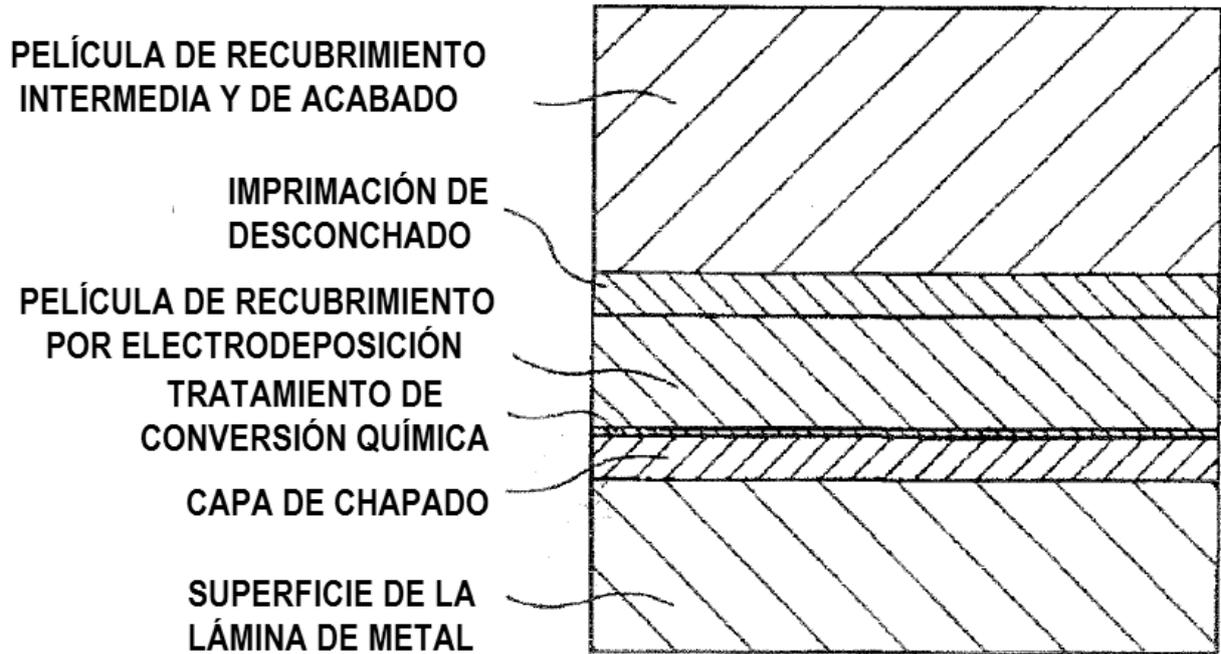


FIG. 2

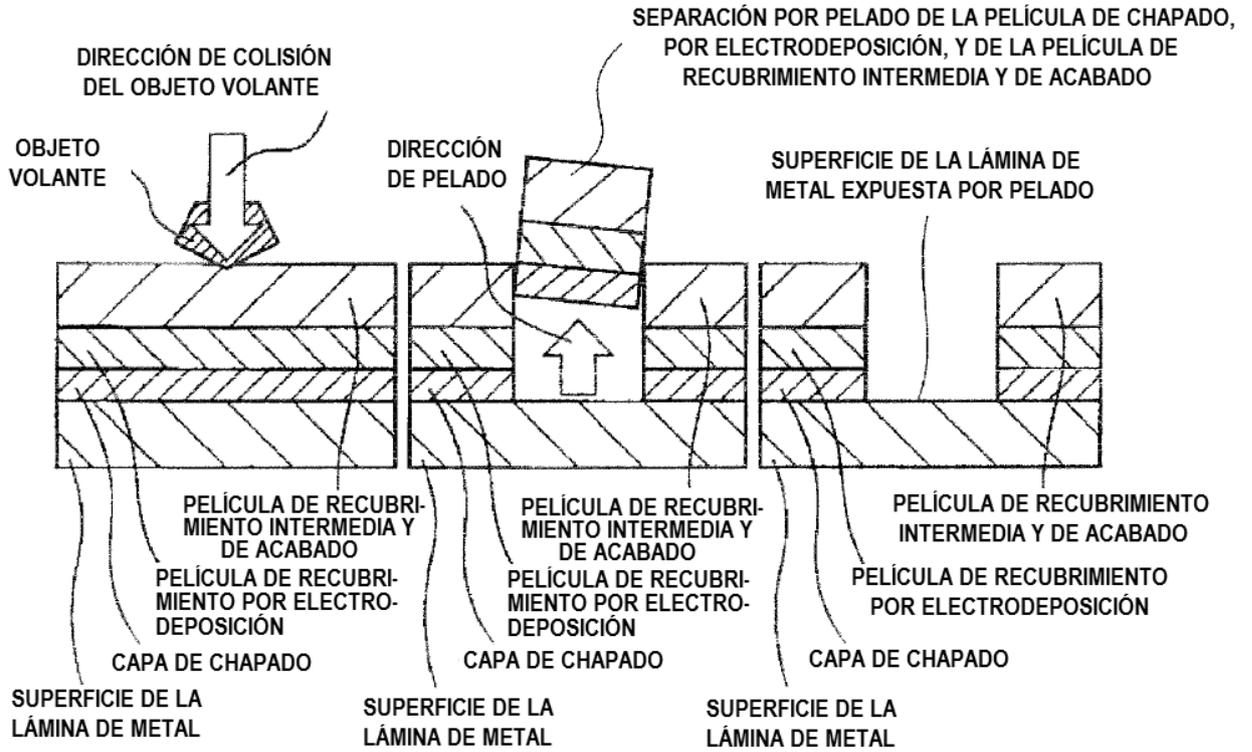


FIG. 3

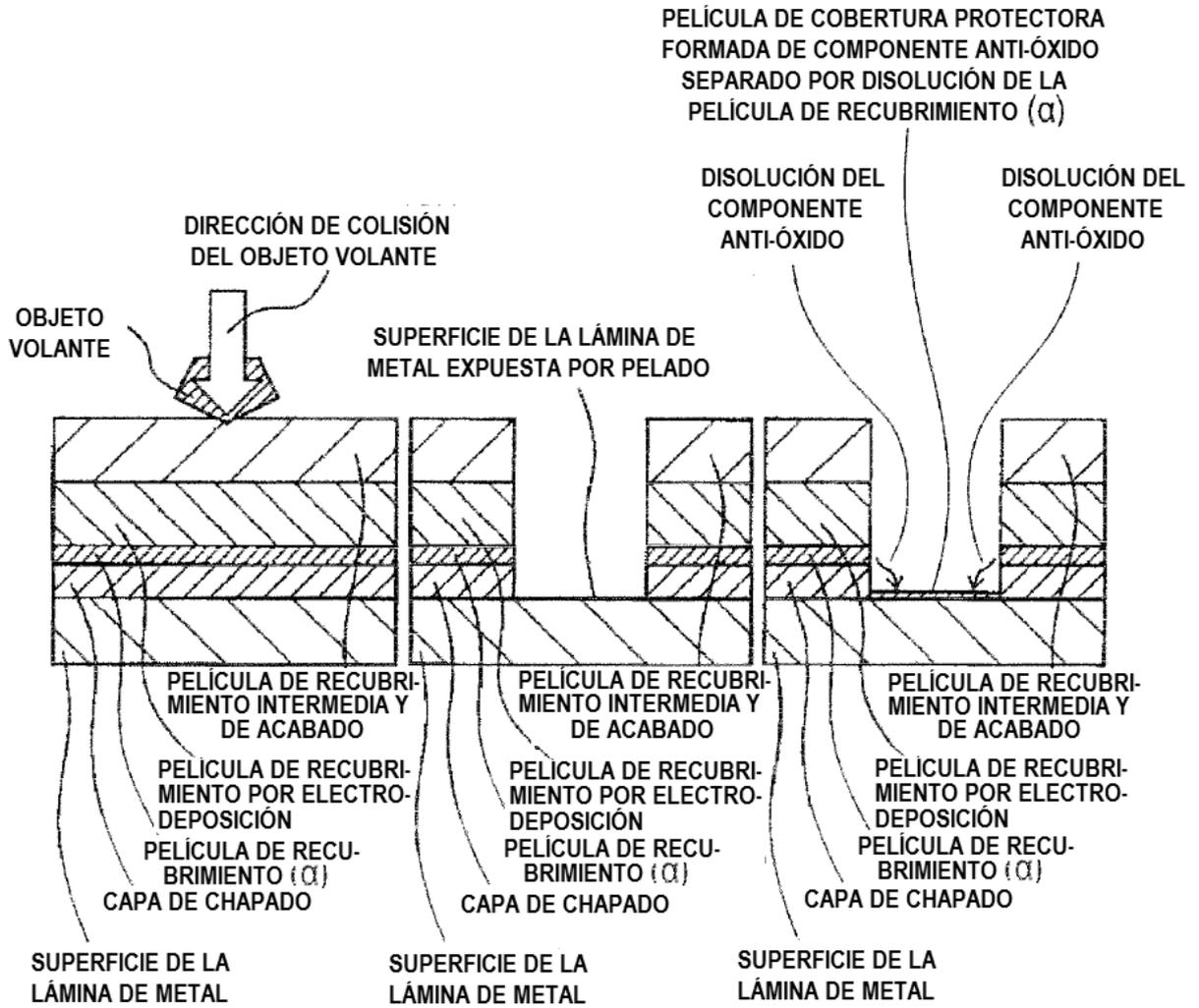


FIG. 4

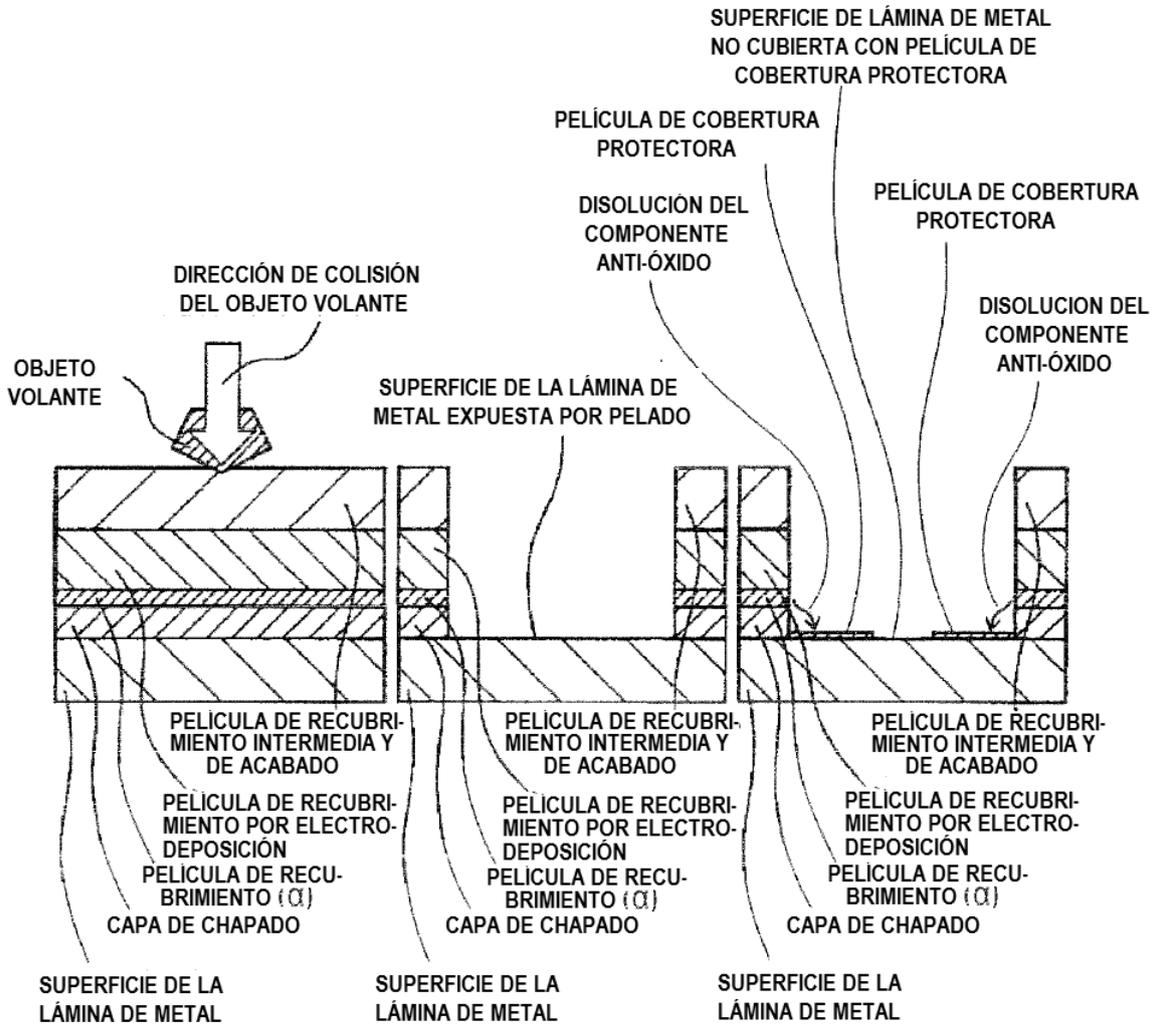


FIG. 5

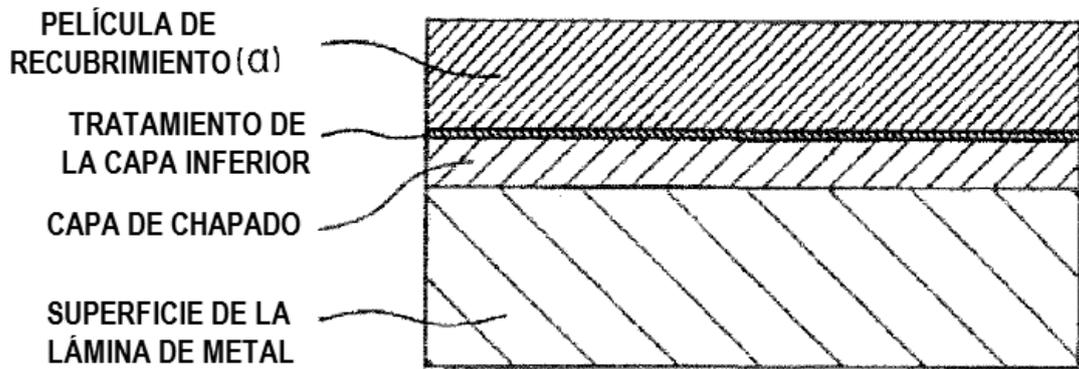


FIG. 6

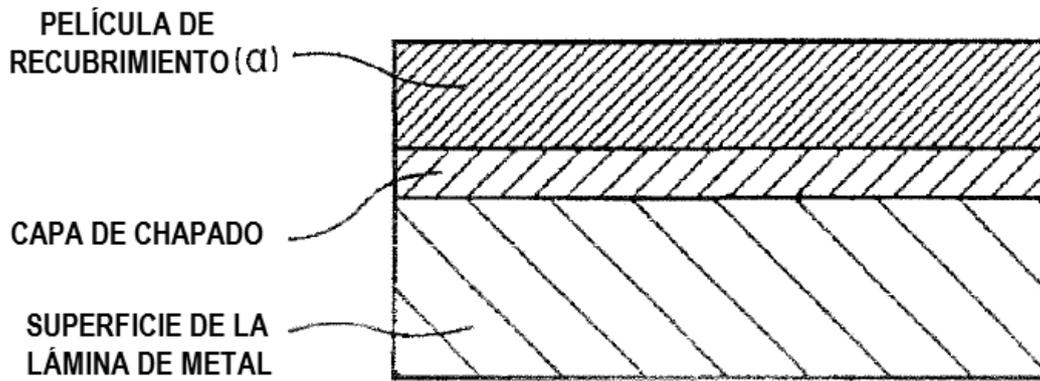


FIG. 7

