

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 038**

51 Int. Cl.:

C09D 5/08 (2006.01)
C08K 3/16 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/28 (2006.01)
C09D 177/08 (2006.01)
C23C 22/34 (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2016** **PCT/US2016/023676**
87 Fecha y número de publicación internacional: **20.10.2016** **WO16167928**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2016** **E 16780430 (1)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019** **EP 3283668**

54 Título: **Revestimientos finos protectores contra corrosión que incorporan polímeros de poliamidoamina**

30 Prioridad:

15.04.2015 US 201562148163 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.05.2020

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

VONK, DONALD ROBB;
SMITH, II, THOMAS SULLIVAN y
BOBADILLA, ALVARO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 763 038 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

Revestimientos finos protectores contra corrosión que incorporan polímeros de poliamidoamina

5 **CAMPO TÉCNICO**

Esta invención se refiere generalmente a revestimientos de conversión protectores muy finos que contienen óxidos de metal del Grupo IVB, cobre y en particular polímeros orgánicos que contienen nitrógeno que comprenden grupos funcionales de amida y opcionalmente grupos funcionales de amina y/o imidazolina, depositados sobre superficies metálicas, proporcionando así a las superficies metálicas protección contra la corrosión mejorada en comparación con superficies metálicas que tienen revestimientos protectores similares en ausencia de los polímeros. La invención también se refiere a composiciones de pretratamiento acuosas para depositar dichos revestimientos, y a procedimientos para preparar y usar las composiciones.

15 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Se están desarrollando continuamente revestimientos para proteger contra la corrosión, en particular los revestimientos de conversión anticorrosión que se aplican como pretratamientos, antes de los revestimientos de imprimación y pintura sobre sustratos metálicos, para aprovechar las nuevas técnicas y los materiales de revestimiento para reducir los efectos en el ambiente. Estos revestimientos también se llaman tratamientos de superficie y a menudo se denominan revestimientos de conversión. En general, las composiciones de pretratamiento se usan en procesos de "húmedo sobre húmedo" en los que un sustrato tiene aplicado el revestimiento de pretratamiento y después, sin secado adicional, se aplica otro revestimiento al sustrato pretratado, tal como un revestimiento de pintura o imprimación. En el pasado, un revestimiento de pretratamiento estándar incluía fosfato de cinc como componente para proporcionar protección contra la corrosión. Debido a las preocupaciones ambientales con el uso de soluciones de fosfato, se han hecho intentos para desarrollar composiciones alternativas que no incluyen fosfato de cinc, por ejemplo, revestimientos anticorrosión a base de óxido de metal del Grupo IVB. Un inconveniente de los revestimientos de óxido de circonio conocidos es que no siempre son tan eficaces para prevenir la corrosión como los revestimientos de fosfato de cinc que se reemplazan.

Es deseable mejorar la protección contra la corrosión proporcionada por los revestimientos que contienen óxido de metal del Grupo IVB con la menor alteración posible del proceso de revestimiento, por ejemplo, evitando etapas adicionales en el proceso. Además, es deseable mejorar la adhesión de las capas de imprimación y pintura a los sustratos metálicos cuando se usan revestimientos que contienen óxido de metal del Grupo IVB.

35 **RESUMEN DE LA INVENCION**

Se ha encontrado sorprendentemente que las composiciones de pretratamiento de iones metálicos del Grupo IVB que incorporan una combinación de ión de cobre y al menos un polímero orgánico que comprende grupos funcionales de amida y opcionalmente grupos funcionales de amina y/o imidazolina proporcionan mejoras significativas en la resistencia a la corrosión a una diversidad de sustratos de metal. Los revestimientos depositados por contacto con el pretratamiento contienen una combinación de polímero, cobre y óxido del Grupo IVB, por ejemplo, óxido de circonio.

En términos generales, la presente invención proporciona el metal del Grupo IVB, por ejemplo, Zr, Ti y/o Hf, que contiene composiciones de pretratamiento, también denominadas en el presente documento composiciones de tratamiento de superficie, que incorporan al menos un polímero orgánico que comprende grupos funcionales de amida y opcionalmente grupos funcionales de amina y/o imidazolina. De forma deseable, los polímeros orgánicos se seleccionan de poliamidoaminas, como se describe en el presente documento; y pueden incluir grupos funcionales de imidazolina. Preferentemente, al menos algunos grupos funcionales de imidazolina comprenden enlaces de amida en sus sustituyentes, como se describe a continuación.

La presente invención también proporciona procedimientos de elaboración y uso de las composiciones descritas anteriormente, así como sustratos metálicos que tienen depositados en los mismos revestimientos que contienen óxido de metal del Grupo IVB que comprenden dichos polímeros orgánicos y/o productos de reacción de los polímeros descritos anteriormente con uno o más del sustrato de metal y otros componentes en el baño de revestimiento.

El metal del Grupo IVB que contiene una composición de pretratamiento que contiene al menos un polímero orgánico que comprende grupos funcionales de amida y opcionalmente grupos funcionales de amina y/o imidazolina, mucho más preferentemente un polímero de poliamidoamina puede mejorar la adhesión y la resistencia a la corrosión a través de la formación de una capa de barrera, unirse a los sustratos de metal, unirse a Zr y Cu en la capa de revestimiento, y reaccionar con E-coat (por ejemplo, aumentar la reticulación).

En una realización, los revestimientos que contienen óxido de metal del Grupo IVB que comprenden polímeros de poliamidoamina y/o amidoalquilimidazolina, que preferentemente comprenden funcionalidad de amina, tienen una protección contra la corrosión altamente mejorada. Además, los polímeros mejoraron la adhesión de los revestimientos que contienen óxido de metal del Grupo IVB y posteriormente aplicaron capas de la imprimación y pinturas a los

objeto de la invención es proporcionar una composición de pretratamiento de metal anticorrosión, en la que dicha composición de revestimiento comprende además al menos 3000 ppm de nitrato. Otro objeto de la invención es proporcionar una composición de pretratamiento de metal anticorrosión, en la que dicho al menos un polímero orgánico que contiene nitrógeno comprende al menos un polímero de poliamidoamina que es un producto de reacción resultante de una reacción de polimerización de alquildiaminas, poliaminas y/o polialquilpoliaminas con un ácido carboxílico o un derivado de ácido carboxílico que tiene un grupo carboxilato reactivo y al menos un grupo funcional reactivo de amina adicional, preferentemente al menos dos grupos funcionales reactivos de amina adicionales. Otro objeto de la invención es proporcionar una composición de pretratamiento de metal anticorrosión, en la que dicha poliamina se selecciona del grupo que consiste en polietilenpoliaminas, polipropilenpoliaminas, polibutilenpoliaminas, polipentilenpoliaminas, polihexilenpoliaminas, y mezclas de las mismas. Un objeto adicional de la invención es proporcionar una composición de pretratamiento de metal anticorrosión, en la que dicho polímero comprende al menos un polímero de poliamidoamina que es un producto de reacción resultante de una reacción de polimerización de:

- 1) al menos un ácido carboxílico seleccionado del grupo que consiste en un ácido graso monocarboxílico de C_6 a C_{24} , un ácido dicarboxílico de C_6 a C_{20} , un dímero de ácido graso de C_{12} a C_{40} , y mezclas de los mismos; y
- 2) al menos una poliamina que tiene al menos dos grupos amina.

Otro objeto de la invención es proporcionar una composición de pretratamiento de metal anticorrosión, en la que dicho al menos un ácido carboxílico se selecciona del grupo que consiste en dímeros de ácidos grasos, ácidos grasos de tall oil, y mezclas de los mismos. Otro objeto de la invención es proporcionar una composición de pretratamiento de metal anticorrosión, en la que dicha al menos una poliamina se selecciona del grupo que consiste en diaminas, tris(2-aminoetil)amina, polietilenpoliaminas, y mezclas de las mismas.

Un objeto de la invención es proporcionar un sustrato de metal revestido con un revestimiento sólido anticorrosión de óxido del Grupo IVB que comprende:

- I) un óxido de metal del Grupo IVB,
- II) cobre,
- III) iones metálicos, diferentes de A), disueltos del sustrato de metal; y
- IV) al menos un polímero orgánico que comprende grupos funcionales de amida y opcionalmente grupos funcionales de amina y/o imidazolina y/o productos de reacción de dicho polímero con uno o más de cobre, el sustrato de metal y otros componentes en el baño de revestimiento; en el que el revestimiento anticorrosión comprende del 1 al 30 %, preferentemente del 2 al 15 %, mucho más preferentemente del 3-10 % en peso de nitrógeno, a partir de d., basándose en el peso total del revestimiento.

Otro objeto de la invención es proporcionar un sustrato de metal revestido en el que dicha composición forma un revestimiento que tiene un espesor de 10 a 200 nanómetros sobre dicho sustrato de metal.

Un objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para elaborar una composición de pretratamiento de metal anticorrosión que comprende las etapas de:

- a) proporcionar agua desionizada a un nivel predeterminado en un recipiente de baño;
- b) añadir al agua desionizada de la etapa a) una cantidad suficiente de una fuente de metal del Grupo IVB y una cantidad suficiente de una fuente de cobre para dar como resultado cantidades en una composición de baño lista para usar de 10 a 2000 ppm de metal del Grupo IVB disuelto y de 1 a 50 ppm de cobre disuelto;
- c) disolver y/o dispersar en el recipiente de baño después de la etapa b), una cantidad suficiente de al menos un polímero orgánico que comprende grupos funcionales de amida y opcionalmente grupos funcionales de amina y/o imidazolina, para dar como resultado una cantidad de 1 a 5000 ppm de dicho polímero presente en la composición de baño lista para usar; y
- d) ajustar el pH de la composición del baño según sea necesario para lograr una composición de baño lista para usar que tenga un pH de 2-6.

Un objeto de la invención es proporcionar un procedimiento que comprende además en la etapa b) añadir al agua desionizada de la etapa a) una cantidad suficiente de una fuente de iones de fluoruro y una fuente de iones de nitrato para dar como resultado cantidades en la composición de baño lista para usar de 5 a 200 ppm de fluoruro libre y 500 ppm o más de iones de nitrato.

Un objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para formar un revestimiento de óxido del Grupo IVB anticorrosión sobre al menos una superficie de sustrato de metal poniendo en contacto la superficie con al menos una porción de un volumen total especificado de la composición de pretratamiento de metal anticorrosión de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, durante un periodo de tiempo seleccionado, incluyendo dicho procedimiento las etapas de:

- (A) medir el valor del pH de concentraciones de metal del Grupo IVB disuelto en, concentraciones de cobre disuelto en, y concentraciones de polímero c) disuelto y/o disperso en el volumen total especificado de la composición de pretratamiento tal como se usa;
- (B) al menos un tiempo especificado después del comienzo del uso del volumen total especificado de la

composición de pretratamiento, estando dicho tiempo especificado dentro de un periodo de tiempo durante el cual el proceso se opera y que no es más de 480 minutos, preferentemente no más de 200 minutos y, si el periodo de tiempo especificado es de al menos 400 minutos, también en uno o más tiempos sucesivos a partir de entonces, eliminar una fracción específica del volumen total de la composición de tratamiento del contacto con el resto del volumen total de la composición de tratamiento, seleccionándose dichos uno o más tiempos sucesivos a partir de entonces de manera que no transcurran más de 200 minutos entre cualquier tiempo sucesivo y un tiempo casi anterior en el que una fracción total especificada del volumen total especificado de la composición de tratamiento se haya eliminado del contacto con el resto del volumen total especificado de la composición de tratamiento, seleccionándose dicha fracción o fracciones especificadas del volumen total especificado del tratamiento de modo que una relación de dicho periodo de tiempo especificado, medido en horas, con respecto a una suma de toda esa fracción o fracciones especificadas del volumen total especificado que son eliminadas del contacto con el resto del volumen total especificado durante dicho periodo de tiempo tiene un valor numérico no mayor de 100; y (C) añadir una o más composiciones de refuerzo adecuadas a la composición de tratamiento, para mantener el valor del pH de la composición, las concentraciones de metal del Grupo IVB disuelto de la composición, las concentraciones de cobre disuelto de la composición, y las concentraciones de la composición de polímero c) disuelto y/o disperso dentro de intervalos especificados respectivamente para cada uno de los valores de pH, la concentración de metal del Grupo IVB disuelto, la concentración de cobre disuelto y la concentración de polímero c) disuelto y/o disperso.

Un objeto de la invención es proporcionar una composición de refuerzo para un baño de composición de pretratamiento anticorrosión que comprende:

una cantidad suficiente de metal del Grupo IVB disuelto y cobre disuelto de manera que cuando dicha composición de refuerzo se añada a un baño de trabajo del pretratamiento de metal anticorrosión, los niveles de composición del metal y el cobre del Grupo IVB en el baño de trabajo se refuerzan a una concentración de metal del Grupo IVB de 10 a 2000 ppm y una concentración de cobre de 1 a 50 ppm en dicho baño; y una cantidad suficiente de polímero c), de manera que cuando dicha composición de refuerzo se añade al baño de trabajo, un nivel de dicho al menos un polímero de poliamidoamina en el baño de trabajo se refuerza a una concentración de 1 a 5000 ppm en dicho baño.

Un objeto de la invención es proporcionar composiciones de refuerzo en las que dicha composición de refuerzo comprende además una cantidad suficiente de flúor de tal manera que cuando dicha composición de refuerzo se añade a un baño, un nivel de fluoruro libre se refuerza a un nivel de 5 a 200 ppm de fluoruro libre en dicho baño. Otro objeto de la invención es proporcionar composiciones de refuerzo en las que dicha composición de refuerzo comprende además una cantidad suficiente de nitrato de tal manera que cuando dicha composición de refuerzo se añade a un baño, un nivel de nitrato se refuerza a un nivel de al menos 500 ppm de nitrato en dicho baño. Otro objeto más de la invención es proporcionar una composición de refuerzo en la que dicho al menos un polímero de poliamidoamina es un producto de reacción resultante de una reacción de polimerización por condensación de:

- a) al menos un ácido carboxílico seleccionado del grupo que consiste en un ácido graso monocarboxílico de C_6 a C_{24} , un ácido dicarboxílico de C_6 a C_{20} , un dímero de ácido graso de C_{12} a C_{40} , y mezclas de los mismos; y
- b) al menos una poliamina que tiene al menos dos grupos amino primarios.

La presente invención se refiere además a la creación de una composición de refuerzo que puede usarse para reponer un baño de trabajo que contiene el metal del Grupo IVB anticorrosión descrito anteriormente que contiene una composición de pretratamiento.

En una realización, una composición de pretratamiento que contiene un metal del Grupo IVB que contiene al menos un polímero orgánico que comprende grupos funcionales de amida y opcionalmente grupos funcionales de amina y/o imidazolina, tiene enlaces de amida limitados a enlaces de amida orgánicos no cíclicos. Los enlaces de amida de la presente invención son los que se conocen como amidas orgánicas, lo que significa que son enlaces a base de oxígeno-carbono-nitrógeno y preferentemente no incluyen sulfonamida o fosforamidas, que contienen preferentemente menos del 25, 20, 15, 10, 5, 1, 0,5, 0,005, 0,005 por ciento en moles, mucho más preferentemente el cero por ciento en moles de sulfonamidas o fosforamidas. Generalmente, los enlaces de amida de la presente invención en polímeros adecuados para su uso en una composición de pretratamiento que contiene metal del Grupo IVB no incluyen amidas cíclicas, también conocidas como lactamas, por ejemplo; vinilpirrolidonas y piperidinonas. Preferentemente, menos del 25, 20, 15, 10, 5, 1, 0,5, 0,005, 0,005 por ciento en moles, mucho más preferentemente el cero por ciento en moles de los átomos de nitrógeno contenidos en el polímero son parte de un anillo de lactama. Además, los polímeros orgánicos que comprenden grupos funcionales de amida y opcionalmente grupos funcionales de amina y/o imidazolina, y preferentemente los polímeros de poliamidoamina que encuentran uso en la presente invención, no incluyen las funciones de epihalohidrina ni son derivados de epihalohidrinas. La poliamidoamina-epiclorhidrina (PAAE) tiene una menor estabilidad de almacenamiento en comparación con los polímeros de poliamidoamina y/o amidoalquilimidazolina usados en la invención. El almacenamiento durante demasiado tiempo o a una temperatura demasiado alta hace que la PAAE reaccione consigo misma de manera que pierda su actividad. La exposición prolongada a altas temperaturas, tal como en un horno de pintura para automóviles, puede reducir el rendimiento de las resinas de PAAE. Además, la síntesis de PAAE tiende a generar subproductos halogenados

orgánicos, que son ambientalmente indeseables. Por consiguiente, los polímeros usados en la invención contienen preferentemente menos del 25, 20, 15, 10, 5, 1, 0,5, 0,005, 0,005 por ciento en moles, mucho más preferentemente el cero por ciento en moles de los grupos funcionales epihalohidrina o derivados de los mismos.

5 Excepto en las reivindicaciones y los ejemplos específicos, o cuando se indique expresamente lo contrario, todas las cantidades numéricas en esta descripción que indican cantidades de material o condiciones de reacción y/o uso deben entenderse como modificadas por la palabra "aproximadamente" en la descripción del alcance más amplio de la invención. Sin embargo, generalmente se prefiere la práctica dentro de los límites numéricos establecidos. En la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones, se entiende que los valores de los componentes son partes en peso basadas en el peso total de la composición, a menos que se designe de otro modo. Además, a menos que se indique expresamente de otro modo: el porcentaje, la cantidad, las "partes de" y los valores de la relación son en peso; peso molecular (PM) significa el peso molecular promedio en peso, el término "polímero" incluye "oligómero", "copolímero", "terpolímero", y similares; la primera definición o descripción del significado de una palabra, frase, acrónimo, abreviatura o similares se aplica a todos los usos posteriores de la misma palabra, frase, acrónimo, abreviatura o similares, y se aplica, *mutatis mutandis*, a las variaciones gramaticales normales de los mismos, el término "mol", y sus variaciones, pueden aplicarse a iones, porciones, elementos y cualquier otra entidad real o hipotética definida por el número y tipo de átomos presentes en él, así como a los materiales con moléculas neutras bien definidas, la descripción de un grupo o clase de materiales como adecuados o preferidos para un propósito determinado en relación con la invención implica que las mezclas de dos o más de los miembros del grupo o clase son igualmente adecuados o preferidos; la descripción de la preparación de composiciones líquidas o componentes de las mismas utilizando constituyentes químicos eléctricamente neutros se refiere a los constituyentes en el momento de la primera adición a cualquier combinación especificada en la descripción, y no excluye necesariamente interacciones químicas entre los constituyentes de una mezcla o cambios físicos en propiedades tales como la distribución de materiales entre fases dispersas y continuas en una dispersión, después de que se haya producido la mezcla; la especificación de los materiales en forma iónica implica la presencia de suficientes contraiones para producir neutralidad eléctrica para la composición en su totalidad; y cualquier contraión especificado implícitamente de este modo se selecciona preferentemente de entre otros constituyentes explícitamente especificados en forma iónica, en la medida de lo posible; de lo contrario, dichos contraiones pueden seleccionarse libremente, excepto para evitar contraiones que actúen de manera adversa a los objetos de la invención. Además, todos los intervalos designados incluyen todos los valores entre los dos puntos finales del intervalo. Todos los revestimientos que contienen óxido de metal del Grupo IVB descritos en la presente memoria descriptiva, a menos que se establezca específicamente lo contrario, deben entenderse como revestimientos anticorrosión para los sustratos. Debido a que los revestimientos de óxido de metal del Grupo IVB de la presente invención se usan como capas muy finas, a menudo se designan en la industria como pretratamientos o revestimientos indistintamente.

Estas y otras características y ventajas de esta invención serán más evidentes para los expertos en la técnica a partir de la descripción detallada de una realización preferida. Los dibujos que acompañan a la descripción detallada se describen a continuación.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

NINGUNO.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE UNA REALIZACIÓN PREFERIDA

En términos generales, la presente invención proporciona composiciones de pretratamiento que comprenden metal del grupo IVB, por ejemplo, Zr, Ti y/o Hf; cobre y al menos un polímero orgánico disuelto y/o disperso de forma estable que comprende grupos funcionales de amida y opcionalmente grupos funcionales de amina y/o imidazolina, que comprenden preferentemente grupos funcionales de amida y amina, mucho más preferentemente poliamidoaminas.

La presente invención también proporciona procedimientos de elaboración y uso de las composiciones descritas anteriormente, así como sustratos metálicos que tienen depositados en los mismos revestimientos que contienen óxido de metal del Grupo IVB que comprenden los polímeros orgánicos descritos anteriormente y/o los productos de reacción de dichos polímeros con uno o más del sustrato de metal y otros componentes en el baño de revestimiento y cobre.

Los revestimientos de conversión anticorrosión según la presente invención son muy finos, del orden de 20 a 200 nanómetros de espesor, por lo tanto, tienen más en la naturaleza de un pretratamiento que de un revestimiento. Los revestimientos de conversión según la invención depositados sobre sustratos metálicos comprenden óxido de metal del Grupo IVB, cobre, iones de metal disueltos del sustrato de metal y polímeros orgánicos que comprenden grupo funcional amida como se describe en el presente documento y/o productos de reacción de dichos polímeros con uno o más de cobre, el sustrato de metal y otros componentes en el baño de revestimiento. Preferentemente, los revestimientos anticorrosión que incorporan los polímeros de poliamidoamina según la presente invención proporcionan un revestimiento sobre un sustrato en el que el revestimiento tiene del 1 al 30 %, preferentemente del 2 al 15 %, mucho más preferentemente del 3-10 % en peso de nitrógeno basándose en el peso total del revestimiento. Como se analiza en el presente documento, se muestra que el nitrógeno medido en revestimientos según la presente invención se ha derivado de nitrógeno en los polímeros orgánicos que comprenden grupos funcionales de amida,

donde no se puede detectar nitrógeno en revestimientos anticorrosión depositados desde composiciones de pretratamiento similares que no incluyen polímeros según la invención. En una realización, los polímeros que contienen amida usados en la invención pueden distribuirse uniformemente en todo el revestimiento. En otra realización, los polímeros que contienen amida usados en la invención pueden distribuirse en el revestimiento de manera que se observe un gradiente de concentración del polímero.

La combinación del al menos un polímero orgánico que comprende grupos funcionales de amida y opcionalmente grupos funcionales de amina y/o imidazolina con un baño de pretratamiento que contiene metal del Grupo IVB que contiene cobre, como se describe en el presente documento, proporciona una sinergia que da como resultado la deposición de un revestimiento de óxido de circonio más delgado con resistencia a la corrosión mejorada en comparación con las composiciones de pretratamiento idénticas en ausencia de los polímeros. Esta sinergia es sorprendente en el sentido de que, cuando un pretratamiento tiene un espesor de revestimiento seleccionado que proporciona una buena resistencia a la corrosión, se espera que la reducción del espesor del revestimiento afecte negativamente a la resistencia a la corrosión. En cambio, en realizaciones de la presente invención, a pesar de revestimientos de pretratamiento más finos, se mejora la resistencia a la corrosión. Asimismo, a pesar de las menores cantidades de metal del Grupo IVB en el revestimiento, se observó una resistencia a la corrosión mejorada.

En la presente invención, se añaden un polímero orgánico adecuado que comprende grupos funcionales de amida y opcionalmente grupos funcionales de amina y/o imidazolina, preferentemente polímeros de poliamidoamina, al pretratamiento que contiene metal del Grupo IVB en un nivel de 1 parte por millón (ppm) hasta 5000 ppm o más, siempre que no desestabilice el baño o afecte negativamente a la deposición o el rendimiento del revestimiento resultante. El pretratamiento que contiene metal del Grupo IVB preferentemente contiene, en ppm 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, o 5000 ppm de un polímero adecuado útil en la invención. El pretratamiento de metal que contiene metal del Grupo IVB incluye de 10 a 2000 ppm de metal del Grupo IVB, preferentemente de 20 a 1000 ppm, mucho más preferentemente de 100 a 700. El tratamiento de metal que contiene metal del Grupo IVB contiene de 1 a 50 ppm de cobre o más, siempre que el nivel de cobre no desestabilice el baño, más preferentemente de 2, 3, 4 o 5 y menos de 50, 40 o 30 ppm. El pretratamiento de metal que contiene metal del Grupo IVB contiene de 5 a 200 ppm de fluoruro libre, más preferentemente 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, o 40 ppm. El pretratamiento de metal que contiene metal del Grupo IVB opcionalmente puede contener nitrato en un nivel de 500 ppm a aproximadamente 6000 o más, siempre que el nivel no sea tan alto como para desestabilizar el baño, preferentemente la cantidad varía de 1000 a 4000. El pH del baño se mantiene en el intervalo de 2 a 6, preferentemente de 3,6 a 5,5, más preferentemente de 3,6 a 4,6.

Como se ha analizado anteriormente, el uso de al menos un polímero orgánico que comprende grupos funcionales de amida y opcionalmente grupos funcionales de amina y/o imidazolina, preferentemente polímeros de poliamidoamina, en composiciones de pretratamiento según la invención proporciona mejoras inesperadas en la resistencia a la corrosión y adhesión de pintura, particularmente para acero laminado en frío. Los Solicitantes a través de la prueba de una diversidad de polímeros, como se muestra en los ejemplos, descubrieron un conjunto de polímeros que tenían grupos funcionales particulares que podrían disolverse y/o dispersarse de manera estable en el baño de revestimiento de conversión ácida, depositarse sobre sustratos metálicos en contacto con los mismos, y proporcionar rendimiento mejorado contra la corrosión y adhesión de pintura. Ninguno de los polímeros ensayados proporcionó mejoras en la resistencia a la corrosión, sólo la combinación única de polímero orgánico que comprendía grupos funcionales de amida y opcionalmente grupos funcionales de amina y/o imidazolina proporcionó el resultado deseado.

El polímero orgánico adecuado que comprende grupos funcionales de amida tiene de forma deseable una viscosidad que permite una fácil incorporación del polímero en el baño de pretratamiento, a temperaturas que varían de la temperatura ambiente a aproximadamente 35 grados C. En una realización, los polímeros útiles tienen una viscosidad de 1 a 400 poises a 25 °C. Una vez disueltos o dispersados en la composición o baño de pretratamiento, los polímeros adecuados deben permanecer disueltos de forma estable y/o dispersados en la composición contra la separación o segregación espontánea de fases de volumen que es perceptible con la visión humana normal sin ayuda durante el almacenamiento a 25 grados C durante al menos 10 días después de la preparación de la composición o baño de pretratamiento. Preferentemente, los polímeros resisten la hidrólisis y, en particular, resisten la gelificación en la composición de pretratamiento ácido.

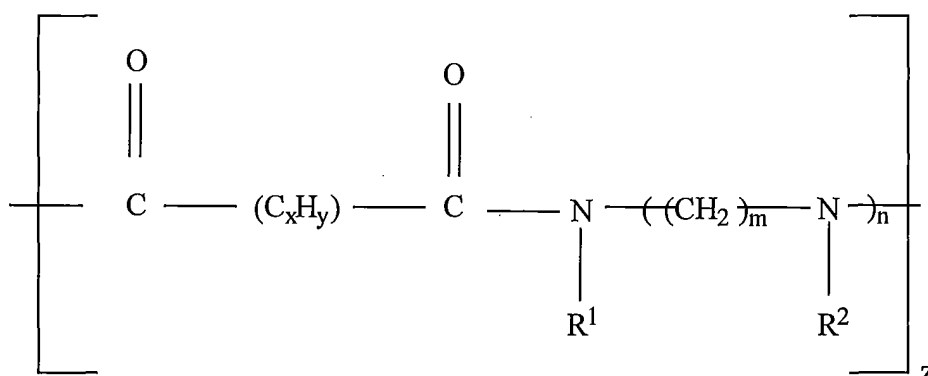
De forma deseable, los polímeros útiles en la invención comprenden tanto grupos funcionales de amida como de amina y tienen un valor de amina en un intervalo de 100 a 1000 mg de KOH/gramo de polímero.

En una realización, la composición de pretratamiento comprende al menos un polímero orgánico que comprende grupos funcionales de amida y opcionalmente grupos funcionales de amina y/o imidazolina útiles en la invención que tienen un peso molecular promedio en número que varía de aproximadamente 200 a 10.000. En una realización, la composición de pretratamiento según la invención comprende una o más poliamidas que tienen un peso molecular promedio en número que varía de aproximadamente 200, 500, 700, 1000, 2000 Daltons. En otra realización, la composición de pretratamiento comprende una mezcla de dos poliamidas, en la que una primera poliamida tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 200 a 400 y una segunda poliamida, diferente de la primera,

tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 700 a aproximadamente 2000.

En otra realización, la composición de pretratamiento según la invención comprende uno o más polímeros lineales y/o ramificados de poliamidoamina. En esta realización, la poliamidoamina es una estructura altamente ramificada. De forma deseable, el polímero de poliamidoamina puede comprender centros de amina terciaria que tienen tres sustituyentes de alquileo, cada uno terminado con un átomo de nitrógeno, estando dicho átomo de nitrógeno polimerizado adicionalmente con otros monómeros, tales como ácidos carboxílicos y similares, como se conoce en la técnica.

En una realización, los polímeros de acuerdo con la fórmula general (I) están presentes como el al menos un polímero orgánico que contiene nitrógeno:



donde, independientemente para cada uno de dichos uno o más polímeros de poliamidoamina:

R1 representa un hidrógeno o un resto orgánico, preferentemente un grupo alquilo saturado o insaturado;

R2 representa un hidrógeno o un resto orgánico, preferentemente un grupo alquilo saturado o insaturado; m representa un número que varía de 1 a 8, preferentemente de 2 a 6;

n representa un número que varía de 1 a 8:

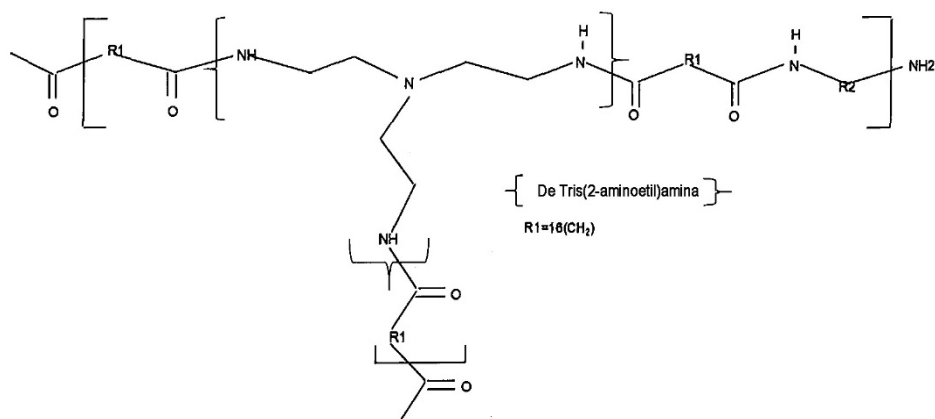
x representa un número que varía de 1 a 40:

y representa un número que varía de 2 a 80; z representa un número que varía de 2 a 500.

En una realización, el polímero de poliamidoamina comprende una relación en masa de residuos de ácido carboxílico con respecto a residuos de alquilenamina de aproximadamente 99:1 a aproximadamente 50:50, preferentemente de aproximadamente 97:3 a aproximadamente 70:30. Por ejemplo, una poliamidoamina útil en la invención que es un producto de reacción de ácidos grasos de tall oil y polietilenamina es de aproximadamente el 80-95 % en peso de residuos de ácidos grasos de tall oil y el 5-20 % en peso de residuos de polietilenpoliamina.

Los polímeros de poliamidoamina adecuados para usarse en composiciones y revestimientos según la presente invención pueden formarse por reacciones de polimerización como se conoce por los expertos en la técnica usando monómeros u oligómeros conocidos para producir polímeros orgánicos que contienen nitrógeno que comprenden grupos funcionales de amida y amina, opcionalmente con grupos funcionales de imidazolina. Existe una extensa bibliografía disponible que detalla procedimientos y materias primas para la obtención de los grupos funcionales deseados, ya sea por polimerización de monómeros o mediante polimerización seguida de modificación de grupos funcionales poliméricos para lograr la funcionalidad amida y amina deseada. Únicamente a modo de ejemplo no limitante, las reacciones de polimerización por condensación de un grupo de ácido carboxílico con una amina producen un enlace amida por disociación de agua y forman el enlace amida entre el átomo de carbono del carboxilo y un átomo de nitrógeno de la amina. Estos polímeros de poliamidoamina a menudo están en forma de estructuras multiramificadas, debido al uso de monómeros de amina que tienen múltiples átomos de nitrógeno reactivos con grupos funcionales de ácido carboxílico en el ácido dicarboxílico o monómeros dimerizados.

Una estructura potencial de poliamidoamina se muestra a continuación en la fórmula (II), únicamente a modo de ejemplo no limitante:



(II)

Donde R1 es un alquileo de C16 y R2 representa un resto orgánico.

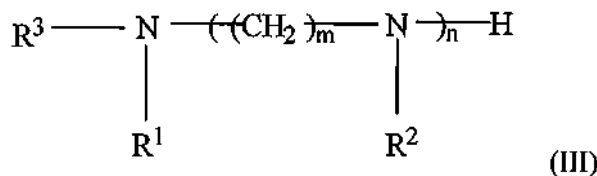
- 5 Las poliaminas, es decir moléculas que tienen al menos dos grupos de amina, seleccionados de aminas primarias y secundarias, son particularmente útiles en dichas reacciones que permiten la generación de poliamidoaminas lineales y ramificadas. Para aumentar la ramificación, a menudo se usan aminas primarias que tienen un centro de amina terciaria, tal como tris(2-aminoetil)amina. La polimerización por etapas se puede usar para seleccionar la arquitectura particular del polímero usando técnicas conocidas. Las polimerizaciones divergentes y convergentes son ejemplos de reacciones para la generación de los polímeros no limitantes.

En una realización, los polímeros de poliamidoamina útiles en la presente invención pueden formarse por reacciones de polimerización entre una o más poliaminas y ácidos dicarboxílicos. Un grupo funcional amina reacciona con un grupo funcional de ácido carboxílico para producir una molécula que tiene un enlace amida y la funcionalidad de amina restante que reacciona con el ácido dicarboxílico adicional para formar más enlaces amida y una nueva rama terminada en amino. El ácido carboxílico a menudo es un ácido dicarboxílico, ácido dimerizado u otro ácido carboxílico que tiene al menos dos sitios reactivos con amina, pero puede ser un ácido monocarboxílico. Los brazos poliméricos formados pueden ser lineales, ramificados, dendríticos, asimétricos o simétricos.

20 El ácido carboxílico usado para preparar los polímeros de poliamidoamina puede ser saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático. Puede contener sustituyentes tales como cloro, flúor, bromo, éter, sulfuro, ceto, hidroxilo, etc., así como sustituyentes aromáticos tales como fenilo, tolilo, xililo, clorofenilo, hidroxifenilo, naftilo, metilnaftilo, etc.

25 Ejemplos de ácidos útiles para la preparación de imidazolininas adaptadas para los fines de la presente invención son ácidos acético, propiónico, butírico, valérico, caproico, caprílico, mirístico, palmítico, oleico, linoleico, linolénico, ricinoleico, estearóico, estearoxílico, fenilesteárico, xililesteárico, cloroesteárico, hidroxifenilesteárico, nafténico, araquídico, tricosanoico, y triacontanoico. Mezclas de cualesquiera de los ácidos anteriores son igualmente útiles. En la mayoría de casos, se prefiere usar un ácido carboxílico que contiene de aproximadamente 8 a aproximadamente 20 átomos de carbono.

El término alquilenamina no sustituido se usa en el presente documento en un sentido genérico para representar poliaminas que se conforman en su mayor parte a la fórmula general (III):



Donde

- 40 R¹ y R² representan cada uno independientemente un hidrógeno, un resto orgánico, preferentemente un grupo alquilo de C₁ a C₆ saturado o insaturado; o (CH₂)_m-NH₂; y
R³ puede ser un hidrógeno o (CH₂)_m-NH₂
m representa independientemente un número que varía de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6; y
n representa, independientemente, un número que varía de 1 a 8.

45 Ejemplos de alquilenaminas no sustituidas útiles incluyen etilendiaminas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, y similares; hexametilenheptamina; alquilaminas

simétricas, por ejemplo N-(3-aminopropil)etilendiamina, y etilenpoliaminas sustituidas tales como propilendiamina, butilendiamina, aminoetilpropilendiamina, dipropilentriamina, feniletilendiamina, otoliletilendiamina, benciletilendiamina, ciclohexiletilendiamina, 1-aminoetilpiperazidietilentriamina, 1-aminoetilpiperaziltrietilentetramina, etc.

Sin embargo, se prefieren las alquilenaminas sin sustituir, y se pueden emplear como compuestos puros o como mezclas, por ejemplo, poliamina H, una mezcla de etilenpoliaminas comercialmente disponible que contienen aproximadamente 30-40 radicales amino por molécula. Las alquilenpoliaminas adecuadas pueden tener un peso molecular promedio de 100 a 1500. La tetraetilenpentamina se describe por fabricante principalmente como una mezcla de cuatro etilenaminas TEPA incluyendo productos TEPA lineales, ramificados, dos cíclicos, y productos de mayor peso molecular. Estos compuestos son: TEPA (CAS N.º 000112-57-2, N-(2-aminoetil)-N'-{2-[(2-aminoetil)amino]etil}-1,2-etanodiamina); AETETA (CAS N.º 031295-46-2, 4-(2-aminoetil)-N-(2-aminoetil)-N'-{2-[(2-aminoetil)amino]etil}-1,2-etanodiamina); AEPEEDA (CAS N.º 031295-54-2, 1-(2-aminoetil)-4-[(2-aminoetil)amino]etil-piperazina); y PEDETA (CAS N.º 031295-49-5, 1-[2-[(2-aminoetil)amino]etil]amino]etil-piperazina).

Las polietilenpoliaminas son mezclas de productos descritas por los fabricantes como que incluyen TEPA, pentaetilenhexamina (PEHA), hexaetilenheptamina (HEHA) y productos de mayor peso molecular. Una polietilenpoliamina se describe como una mezcla compleja de diversos productos lineales, cíclicos, y ramificados con un peso molecular promedio en número de 250-300 g/mol.

Los polímeros de poliamidoamina adecuados para su uso según la presente invención se pueden formar haciendo reaccionar funciones de ácido carboxílico a partir de ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, o ácidos grasos dimerizados, también llamados ácidos de dímeros, con poliaminas que comprenden al menos dos aminas, seleccionadas de aminas primarias y secundarias, mientras que las aminas terciarias pueden también estar presentes y proporcionar ramificación. Los ácidos monocarboxílicos útiles en la presente invención típicamente proceden de una fuente de ácido graso tal como un aceite vegetal u otros aceites. A modo de ejemplo únicamente, estos aceites incluyen: tall oil, aceite de maíz, aceite de canola, aceite de colza, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de coco, aceite de cacahuate, aceite de cártamo, aceite de soja, y aceite de girasol. Los ácidos monocarboxílicos adecuados para su uso en la presente invención incluyen ácidos grasos de C₆ a C₂₄ saturados e insaturados. Los ácidos dicarboxílicos adecuados útiles en la presente invención incluyen ácidos dicarboxílicos de C₆ a C₁₈ saturados e insaturados tales como, a modo de ejemplo, ácido adípico (ácido hexanodioico), ácido pimélico (ácido heptanodioico), ácido subérico (ácido octanodioico), ácido azelaico (ácido nonanodioico), ácido sebácico (ácido decanodioico), ácido dodecanodioico y ácido octadecanodioico. Los ácidos grasos de dímeros adecuados útiles en la presente invención se forman típicamente a partir ácidos grasos de C₁₂ a C₂₂ saturados o insaturados tales como, a modo de ejemplo no limitante, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido eicosenoico y ácido esteárico. En una realización, los reactantes de ácidos grasos comprenden mezclas de ácidos grasos de C₁₈ a C₂₀ saturados o insaturados.

Una clase de polímeros de poliamidoamina preferidos usados en la presente invención se forma a partir de las reacciones de los ácidos grasos de tall oil adera con polialquilenpoliaminas. En una realización, las polialquilenpoliaminas comprenden una mezcla de polietilenpoliaminas, incluyendo TEPA, pentaetilenhexamina (PEHA), hexaetilenheptamina (HEHA), y productos de peso molecular más alto. En otra realización, las polialquilenpoliaminas comprenden una mezcla compleja de diversas poliaminas lineales, cíclicas y ramificadas con un peso molecular promedio en número de 250-300 g/mol.

Otra clase preferida de polímeros se forma por reacción de poliaminas que tienen al menos dos aminas reactivas, preferentemente aminas primarias con ácidos grasos dimerizados insaturados C₁₈, que una vez que se forma el dímero son C₃₆ debido a la unión de los dos ácidos grasos insaturados C₁₈.

En una realización, el polímero comprende productos de reacción de una mezcla de ácidos grasos saturados e insaturados, que varía generalmente de C₁₆ a C₂₀, con polietilenpoliaminas lineales o ramificadas.

En una realización, el aditivo de polímero que contiene nitrógeno está compuesto por los productos de policondensación de tris-aminoetilamina y ácido octadecanodioico, y los productos de policondensación de tetraetilenpentamina y ácido octadecanodioico.

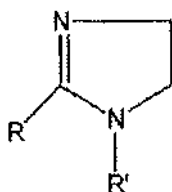
En una realización, se usan poliamidoaminas solubles en agua que tienen porciones amida y amina en el esqueleto pueden ser un producto de reacción de alquildiaminas, poliaminas o polialquilpoliaminas con un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o un compuesto de diácido.

Las poliaminas con al menos dos aminas primarias usadas en la creación de las poliamidoaminas que son útiles en la presente invención incluyen, a modo de ejemplo únicamente: diaminas tales como etilendiamina; polietilenpoliaminas tales como dietilentriamina, trietilentetramina (TETA) o tetraetilenpentamina; y poliaminas tales como tris(2-aminoetil)amina. Las poliaminas útiles tienen dos o más funciones de amina primaria. En términos generales, las aminas primarias participan en las reacciones primero, mientras que las aminas secundarias que se encuentran en muchas poliaminas pueden reaccionar en estas reacciones también, sin embargo, la cinética de reacción para estas

aminas tiende a ser más lenta.

Ejemplos de las di- y poliaminas incluyen 1,2-diaminobenceno; 1,3-diaminobenceno; 1,4-diaminobenceno; 4,4'-diaminodifenilmetano; 4,4'-diaminodifenilsulfona; 2,2'-diaminodifenilsulfona; óxido de 4,4'-diaminodifenilo; 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-di-aminodifenilo; 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilo; 4,4'-diamino-alfa-metilestilbeno; 4,4'-diaminobenzanilida; 4,4'-diaminoestilbeno; 1,4-bis(4-aminofenil)-trans-ciclohexano; 1,1-bis(4-aminofenil)ciclohexano; tris(aminofenil)metano; 1,4-ciclohexanodiamina; 1,6-hexanodiamina; piperazina; etilendiamina; dietilentriamina; trietilentetramina; tetraetilenpentamina; 1-(2-aminoetil)piperazina; bis(aminopropil)éter; bis(aminopropil)sulfuro; bis(aminometil)norbornano; 2,2'-bis(4-aminociclohexil)propano; y cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, la composición de pretratamiento puede comprender también imidazolininas, típicamente imidazolininas de ácido graso, que se pueden formar por reacción de formación de anillo de poliamidoaminas útiles en la invención. De forma deseable, las imidazolininas usadas en pretratamientos según la invención comprenden amidoalquilimidazolininas. La estructura molecular de imidazolinina, a diferencia de imidazol, consiste en tres partes: un anillo de cinco átomos que contiene un átomo de nitrógeno (parte A), una cadena lateral colgante con un grupo funcional activo (parte B, R) y una cadena de hidrocarburo larga (parte C, R'), como se muestra en la fórmula ilustrativa (IV).



(IV)

Los grupos funcionales en R y R' pueden ser variables. En una realización preferida, al menos uno de R y R' comprenden uno o más enlaces amida. En una realización, R y R' pueden ser cada uno, independientemente, alquilo, alquileo, amidoalquilo, aminoalquilo, amidoalquileo, grupo aminoalquileo o aromático, preferentemente alquilo, amidoalquilo, aminoalquilo, amidoalquileo, aminoalquileo o alquileo de cadena lineal o ramificada de C₆ a C₃₆, preferentemente de C₈ a C₂₂, mucho más preferentemente de C₁₆ a C₁₈. En una realización, R puede ser estearilo, naftilo, palmilo, olilo, linolilo o linolenilo. En una realización, R' puede ser estearilo, naftilo, palmilo, olilo, linolilo o linolenilo.

En una realización, el compuesto de imidazolinina de ácido graso incluye, pero sin limitación, imidazolinina de ácido esteárico, imidazolinina de ácido nafténico, imidazolinina de ácido palmítico, imidazolinina de ácido oleico, imidazolinina de ácido linoleico o imidazolinina de ácido linolénico. En una realización, la imidazolinina de ácido graso puede contener una mezcla de dos o más compuestos de imidazolinina de ácido graso.

En una realización, los ácidos grasos pueden incluir ácidos naturales derivados de tall oil, ácido oleico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido linoleico, ácido linolénico o ácido nafténico, o pueden incluir ácidos grasos preparados sintéticamente. Los ácidos grasos preparados sintéticamente pueden incluir ácidos con un número par de átomos de carbono o un número impar de átomos de carbono.

En un proceso industrial típico, es ventajoso que el proceso de la presente invención permita que el pretratamiento que contiene metal del Grupo IVB se aplique directamente a sustratos de metal esenciales justo antes de aplicar imprimaciones y/o pinturas a los sustratos.

Las presentes composiciones de pretratamiento de metal del Grupo IVB que contienen al menos un polímero orgánico que comprende grupos funcionales de amida y opcionalmente grupos funcionales de amina y/o de imidazolinina, preferentemente un polímero de poliamidoamina, se aplican típicamente en húmedo en un proceso en húmedo, lo que significa que se aplican a un sustrato y después las capas posteriores se aplican sin aclarar o secar el sustrato después de la deposición del revestimiento de óxido de metal del Grupo IVB. Los revestimientos de óxido de metal del Grupo IVB de la presente invención se pueden secar después de la aplicación si se desea, pero no es necesario. Estos revestimientos se aplican típicamente a sustratos usando un baño del material de revestimiento y sumergiendo el sustrato en el baño durante un periodo de tiempo dado a una temperatura dada y después transfiriendo el sustrato al siguiente baño de revestimiento. Antes de la aplicación de los revestimientos de óxido de metal del Grupo IVB, los sustratos se limpian y/o se desengrasan y se aclaran. Las composiciones de pretratamiento que contienen metal del Grupo IVB de la invención según la invención también se puede aplicar mediante la aspersión, aplicación con rodillo y cualquier otro procedimiento de aplicación que proporcione el peso de revestimiento deseado de los revestimientos de óxido de metal del Grupo IVB.

Los presentes revestimientos de óxido de metal del Grupo IVB encuentran uso como tratamientos anticorrosión para todos los metales y aleaciones de metales, incluyendo, a modo de ejemplo únicamente: acero, acero laminado en frío, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero electrolgalvanizado, acero galvanneal, aluminio y aleaciones de

aluminio.

En la presente memoria descriptiva, numerosos polímeros de poliamidoamina reactivos, según la presente invención y algunos polímeros no según la presente invención se probaron para determinar su efecto sobre la resistencia a la corrosión y la adhesión proporcionada por un revestimiento anticorrosión que contenía óxido de circonio estándar. En toda la memoria descriptiva, a menos que se indique de otro modo, se hará referencia a estos polímeros por sus números de CAS. Como se conoce por los expertos en la técnica, para muchos polímeros, el producto final de la reacción de polimerización es una mezcla de diversas longitudes del polímero, por lo que en la presente memoria descriptiva algunos de los polímeros según la presente invención se describen como los productos de reacción de varios componentes de polimerización. Por ejemplo, CAS 68410-23-1 se designa en la técnica como los productos de reacción de ácidos grasos y dímeros de ácidos grasos insaturados C₁₈, tris(2-aminoetil)amina, tetraetilenpentamina, y trietilentetramina.

TABLA DE POLIAMIDOAMINAS Y POLIAMINAS ENSAYADAS

CAS n.º o nombre	Componentes de reacción o estructura	¿Polímero de poliamidoamina que contiene enlaces amida de acuerdo con la presente invención?
Ejemplos		
68410-23-1	Ácidos grasos Y dímeros de ácidos grasos C ₁₈ insaturados, tris(2-aminoetil)amina, tetraetilenpentamina y trietilentetramina	Sí
68155-17-9	Ácidos grasos tall oil y tetraetilenpentamina	Sí
64754-99-0	Ácidos grasos y dímeros de ácidos grasos C ₁₈ insaturados con ácidos grasos tall oil y polietilenpoliaminas	Sí
68082-29-1	Dímeros de ácidos grasos C ₁₈ insaturados con ácidos grasos tall oil y trietilentetramina	Sí
9003-39-8	Polivinilpirrolidona	No
36833-16-6	producto de resina de glicolurilo con formaldehído*,	No
30551-89-4	Poli(alilamina)	No
9012-76-4	Poliglucosamina, también conocida como quitosano	No
9002-98-6	Polietilenimina	No
* También conocido como tetrahidroimidazo[4,5-d]imidazol-2,5(1H,3H)-diona-formaldehído (1:1		

Como se muestra en los resultados experimentales y se analiza el presente documento, los polímeros con funcionalidad de amina pero que carecen de enlaces amida, tales como, por ejemplo, CAS 30551-89-4, CAS 9012-76-4, y CAS 9002-98-6, no aumentaron la protección contra la corrosión de revestimientos de óxido de circonio.

Asimismo, las poliamidoaminas que tenían sólo enlaces de amida lactámicos, tales como CAS 9003-39-8 y CAS 36833-16-6, no aumentaron la protección contra la corrosión de los revestimientos de óxido de circonio de la presente invención. Tanto la polivinilpirrolidona como el producto de resina de glicolurilo descritos anteriormente, tienen solamente lactamas, es decir, enlaces de amida, en los que tanto el átomo de carbono como el átomo de nitrógeno que forman el enlace amida son miembros de la misma estructura anular. Ninguno de estos polímeros añadidos al baño de pretratamiento que contiene circonio dio como resultado una resistencia a la corrosión mejorada de sustratos metálicos tratados con el baño de pretratamiento para formar un revestimiento que contiene óxido de circonio y polímero.

En los experimentos descritos en la presente memoria descriptiva se usó un revestimiento de óxido de circonio ilustrativo como el revestimiento anticorrosión de base o de control. Se deposita por contacto con un tratamiento que contiene ácido hexafluorozircónico típico. No es más que un ejemplo de un pretratamiento que contiene circonio que puede beneficiarse de la presente invención. En la preparación de un baño según la presente invención, es decir, un baño de pretratamiento que contiene circonio que contiene los polímeros de poliamidoamina y/o amidoalquilimidazolina va seguido preferentemente del siguiente procedimiento. Un recipiente de baño se llena al nivel deseado con agua desionizada; después, se añaden y se mezclan los componentes del baño de pretratamiento que contiene circonio menos el polímero de poliamidoamina; después se añade el polímero de poliamidoamina según la presente invención; finalmente se ajusta el pH, si es necesario, a un pH de 2 a 6, preferentemente de 3,6 a 5,5.

Como se conoce por los expertos en la técnica, los componentes de baño pueden suministrarse a un usuario en una pluralidad de paquetes, uno que tiene los componentes de pretratamiento de metal del Grupo IVB menos el polímero de poliamidoamina, uno que tiene el polímero de poliamidoamina, y posiblemente un tercero que tiene componentes ajustadores de pH. El orden de adición es importante ya que las poliamidoaminas típicamente no son solubles en agua desionizada en solitario, requieren la presencia de los componentes de pretratamiento de metal del Grupo IVB en el agua desionizada primero. Los componentes pueden suministrarse en un formato listo para usarse o como concentrados que requieren dilución con agua desionizada.

La composición de pretratamiento de deposición de revestimiento de óxido de metal del Grupo IVB según la presente invención también puede proporcionarse como una composición de refuerzo para reponer un baño de pretratamiento de deposición de óxido de metal del Grupo IVB a medida que se agota durante el uso. Además de una composición de pretratamiento líquida completa como se ha descrito anteriormente, otra realización de la invención es una dispersión líquida en agua de polímero que contiene nitrógeno según la invención y, opcionalmente, otros componentes, que es útil como composición de refuerzo para reemplazar las moléculas de polímero y componentes consumidos por el uso de una composición de pretratamiento líquida según la invención. Tal composición líquida de refuerzo según la invención comprende, preferentemente consiste esencialmente en, o más preferentemente consiste en, agua y:

(A) una cantidad de fuente disuelta de circonio que incluye las mismas sustancias químicas en las mismas proporciones relativas que se consumen durante el uso del componente a) de la composición líquida a reponer, siendo dicha cantidad al menos 5 veces mayor que la cantidad de las mismas sustancias químicas en la composición líquida a reponer;

(B) una cantidad de fuente disuelta de cobre que incluye las mismas sustancias químicas en las mismas proporciones relativas que se consumen durante el uso del componente b) de la composición líquida a reponer, siendo dicha cantidad al menos 5 veces mayor que la cantidad de las mismas sustancias químicas en la composición líquida a reponer;

(C) una cantidad de moléculas de polímero que contienen nitrógeno dispersadas o tanto dispersadas como disueltas según la invención que incluyen las mismas sustancias químicas en las mismas proporciones relativas que se consumen durante el uso del componente c) de la composición líquida que han de reponerse, siendo dicha cantidad al menos 5 veces mayor que la cantidad de las mismas sustancias químicas en la composición líquida a reponer.

Opcionalmente, el refuerzo puede contener uno o más de los siguientes:

(D) una cantidad de fuente disuelta de flúor que incluye las mismas sustancias químicas en las mismas proporciones relativas que se consumen durante el uso del componente de flúor de la composición líquida a reponer, siendo dicha cantidad al menos 2-5 veces mayor que la cantidad de las mismas sustancias químicas en la composición líquida a reponer;

(E) una cantidad de fuente disuelta de nitrato que incluye las mismas sustancias químicas en las mismas proporciones relativas que se consumen durante el uso del componente de nitrato de la composición líquida a reponer, siendo dicha cantidad al menos 2-5 veces mayor que la cantidad de las mismas sustancias químicas en la composición líquida a reponer;

(F) un componente de agente emulsionante en cantidad suficiente para emulsionar todas las moléculas constituyentes dispersas del componente (C) de manera que, en la composición de refuerzo líquida, no se produce separación o segregación de fases de volumen que sea perceptible a simple vista durante el almacenamiento a 25 grados C, durante al menos 5 días después de la preparación de la composición de refuerzo líquida, en ausencia de contacto de la composición de refuerzo líquida con cualquier metal u otra sustancia que reaccione con la composición de refuerzo líquida;

(G) un componente acelerador disuelto, seleccionado del grupo que consiste en ácidos, agentes oxidantes, y agentes formadores de complejos;

(H) un componente de disolvente en el que constituyentes del componente (C) que son insolubles en agua se disolvieron durante alguna etapa en la preparación de la composición de refuerzo líquida, distinta de los materiales que constituyen cualquier parte de cualquiera de los componentes anteriores;

(J) un componente de agente coalescente, distinto de los materiales que forman cualquier parte de cualquiera de los componentes anteriores;

(K) un componente plastificante, distinto de los materiales que constituyen cualquier parte de cualquiera de los componentes anteriores;

(L) un componente de agentes reticulantes no poliméricos y monómeros que no constituyen parte de ningún otro componente descrito anteriormente pero que son químicamente reactivos con el componente (C) a la temperatura operativa del baño de pretratamiento.

El refuerzo se puede proporcionar en un paquete multipartes, por ejemplo, un paquete de dos partes en el que (A) y (B) están en una primera parte, el componente (C) está en una segunda parte. Los ingredientes opcionales, si están presentes, se pueden dividir entre las partes según la compatibilidad o conveniencia, o añadirse por separado.

Los procedimientos de prueba usados para evaluar la protección contra la corrosión o la adhesión, distintos de los

descritos específicamente a continuación, son estándares industriales y pueden encontrarse ya sea en línea o comprarse a través de una diversidad de fuentes como se conoce por los expertos en la técnica. Además, una amplia diversidad de fabricantes vende equipo de prueba diseñado específicamente para realizar estas pruebas, tal como, por ejemplo, Ascott Analytical.

Como se ha analizado, la presente invención comprende revestimientos de protección contra la corrosión que contienen óxido de metal del Grupo IVB que incorporan al menos un polímero orgánico que contiene nitrógeno, disuelto y/o dispersado en la composición que comprende grupos funcionales de amida composición y opcionalmente grupos funcionales de amina y/o imidazolina. De forma deseable, el al menos un polímero que contiene nitrógeno comprende uno o más polímeros de poliamidoamina. El efecto protector contra la corrosión de estos revestimientos y la adhesión de pinturas e imprimaciones a los mismos se mejora por la inclusión en el revestimiento de los polímeros de poliamidoamina según la presente invención.

Protocolos experimentales

La Base A, una composición de pretratamiento que contenía de circonio base, usada en los experimentos descritos a continuación, a menos que se indique de otro modo, comprendía los siguientes componentes a los niveles indicados: Zr de 145 a 155 ppm, Cu de 10 a 30 ppm, Zn 600 ppm, NO₃ 6.000 ppm, fluoruro libre de 27 a 35 ppm, y un pH de 4,0 a 4,3. La composición de pretratamiento de Base B tenía los mismos componentes que la Base A, excepto cobre, que fue omitido. La Base A, en todos los sustratos ensayados y en todas las medidas, fue capaz de proporcionar el mismo nivel de protección contra la corrosión que una composición típica de revestimiento de fosfato de cinc. Por lo tanto, en todos los datos presentados en la presente memoria descriptiva, si un revestimiento de prueba se comporta igual o mejor que el revestimiento de Base A en solitario, el revestimiento de prueba también cumple o supera el rendimiento de un revestimiento típico de fosfato de cinc. Los polímeros de poliamidoamina de prueba y otros polímeros mostrados a continuación se añadieron directamente al revestimiento de Base A antes de usarse.

En todos los experimentos descritos a continuación, los paneles de prueba eran paneles de prueba estándar de ACT Test Panels Technology de Hillsdale, MI. Los sustratos panel de prueba de ACT usados en los presentes experimentos incluyeron los siguientes: acero laminado en frío (CRS); acero galvanizado por inmersión en caliente (HDG); acero electrogalvanizado (EG); acero galvanneal (HIA); aleación de aluminio 6014; y aleación de aluminio 6111.

El procedimiento de preparación de panel fue de la siguiente manera. Los paneles: se rociaron durante 1 minuto con el limpiador alcalino Bonderite® C-AK T51; se sumergieron en Bonderite® C-AK T51 durante 2 minutos; se aclararon con agua municipal en una aspersión de 1 minuto; se aclararon en agua desionizada en una aspersión de 1 minuto; se expusieron a composiciones de tratamiento que contenían circonio, como se describe a continuación, a 90 °F (32 °C) durante 120 segundos; se aclararon en agua desionizada en una aspersión de 1 minuto; se secaron al aire; y se sometieron a electrodeposición con una imprimación CathoGuard® 800 de BASF comercialmente disponible, según las instrucciones del fabricante. Como se analiza en el presente documento, no se requiere que los revestimientos de óxido de circonio que contienen los polímeros de poliamidoamina según la presente invención se eliminen por aclarado del sustrato antes de la aplicación de otras capas, tal como CathoGuard® 800 de BASF. Los revestimientos de óxido de circonio de la invención pueden usarse en cualquier proceso de "húmedo en húmedo" conocido en la técnica.

Después de la electrodeposición con CathoGuard® 800 de BASF, todos los paneles de prueba se marcaron con respecto al sustrato en un patrón X antes de realizar las diversas pruebas descritas a continuación, a menos que se indique de otro modo.

Se han usado una serie de diferentes protocolos de prueba de corrosión y adhesión de pintura para evaluar los revestimientos de óxido de circonio que contienen diversos polímeros orgánicos, comprendiendo algunos ejemplos comparativos y algunos ejemplos de revestimientos según la invención uno o más grupos funcionales de amida y de imidazolina, preferentemente que comprenden grupos funcionales de amina: prueba 14872 exposición C de General Motors Worldwide (GMW14872), una prueba de laboratorio de corrosión cíclica; prueba 14829/14704 de General Motors Worldwide (GMW14829/14704), que son pruebas de adhesión de pintura; prueba PV1210 de Volkswagen, prueba de resistencia a la (PV1210); una prueba de corrosión filiforme para aluminio y aleaciones de aluminio (FFK); y una prueba de corrosión con remojo en agua salada caliente durante 10 días, descrita a continuación (HSW). Las diversas pruebas GMW, PV1210 y FFK se pueden encontrar en línea, ya que son pruebas estandarizadas y se describirán brevemente a continuación. La prueba de remojo en agua salada caliente durante 10 días también se describe más completamente a continuación. La prueba GMW14872 es una prueba de resistencia a la corrosión y se realizó durante 28 ciclos $\pm$ 3 ciclos para cada prueba, el protocolo se puede adquirir de numerosas fuentes, incluyendo la tienda en línea IHS Standards. La prueba de adhesión de pintura GMW14829/GMW 14704 se realizó en muestras que se habían remojado en agua durante 48 horas, se secaron, se marcaron y se realizó una tracción de cinta para medir la adhesión. La prueba de Volkswagen PV1210 comprende para cada ciclo lo siguiente, en orden: una prueba de aspersión de sal durante 4 horas según la Norma DIN EN ISO 9227 NSS; almacenamiento durante 4 horas a 23 °C en aire normal $\pm$ 2 °C y al 50 % $\pm$ 5 % de humedad relativa según la Norma ISO 554; almacenamiento en calor húmedo durante 16 horas según la Norma DIN EN ISO 6270-2 CH en clima constante. Después de cada 5 ciclos, hay un periodo de descanso de 48 horas al aire según la Norma ISO 554-23/50. En los presentes datos, la prueba se realizó durante 30 ciclos. La prueba filiforme FFK se realizó según la Norma DIN EN 3665;1997 durante 42 días. El protocolo

de la prueba FFK se puede adquirir del American National Standards Institute (ANSI).

La prueba de agua salada caliente durante 10 días se realizó de la siguiente manera. En cada muestra de prueba, se marca una X en el sustrato. Después, los paneles de muestra se colocaron en una solución al 5 % en peso de NaCl a 55 °C durante 240 horas. Después de 240 horas, los paneles se lavaron con agua, se secaron al aire y después, para probar la adhesión, se aplicó una cinta adhesiva, cinta adhesiva de Nichiban o un equivalente, al área marcada con X. Se tiró hacia arriba de la cinta con un tirón, y la anchura máxima de la película unida a la cinta se registró. Para medir la corrosión, se midió el movimiento de la corrosión de las líneas trazadas exteriores.

Pruebas experimentales y resultados

En el experimento 1, se probó la corrosión CRS o HDG de los sustratos según GMW14872. El pretratamiento de control fue la Base A, los otros tratamientos incluyeron Base A más los polímeros de poliamidoamina indicados según la presente invención. Los siguientes resultados se presentan en milímetros (mm) de la fluencia de corrosión de las marcas trazadas. Los polímeros de poliamidoamina usados en el Experimento 1 fueron CAS 68410-23-1 o CAS 68155-17-9; ambos son polímeros de poliamidoamina que tienen enlaces amida en su estructura según la presente invención. Las poliamidoaminas CAS 68410-23-1 son los productos de reacción de ácidos grasos dimerizados insaturados C₁₈ con tris(2-aminoetil)amina, tetraetilenpentamina, y trietilentetramina, la tris(2-aminoetil)amina conduce a la ramificación en las estructuras. Los productos de reacción tienden a tener cadenas de carbono largas en las estructuras. Los polímeros de poliamidoamina CAS 68155-17-9 son productos de reacción de ácidos grasos tall oil con tetraetilenpentamina y tienden a formar polímeros de poliamidoamina de cadena ramificada. Los resultados se presentan a continuación en la TABLA 1. Los resultados muestran que ambos revestimientos de óxido de circonio con los polímeros de poliamidoamina según la presente invención proveyeron una mejora de la protección contra la corrosión proporcionada por el revestimiento de óxido de circonio generado de Base A en solitario, como se evidencia por la reducción de la fluencia de la corrosión de las marcas trazadas en los paneles de prueba. Esto era cierto tanto para sustratos CRS como para sustratos HDG.

TABLA 1

Revestimiento	CRS, fluencia	HDG, fluencia
Base A	8,8 mm	10,2 mm
Base A más CAS 68410-23-1 (100 ppm)	5,0 mm	6,5 mm
Base A más CAS 68155-17-9 (100 ppm)	5,8 mm	5,5 mm

En el experimento 2, el sustrato era CRS. Después del pretratamiento con la Base A ya sea en solitario o Base A más un polímero de poliamidoamina según la presente invención, los paneles se revistieron con CathoGuard® 800 y después se probó la corrosión según la prueba de remojo en agua salada caliente durante 10 días (HSW). Las poliamidoaminas usadas fueron

CAS N.º 68410-23-1, descrita anteriormente; CAS N.º 68155-17-9, descrita anteriormente; o CAS N.º 68082-29-1, que son los productos de reacción de dímeros de ácidos grasos insaturados C₁₈ con ácidos grasos tall oil y trietilentetramina, así como también un polímero de poliamidoamina según la presente invención. Los polímeros de poliamidoamina se usaron todos ellos a un nivel de 100 ppm en la Base A. Los resultados que se presentan a continuación en la TABLA 2 se expresan en milímetros (mm) de fluencia de corrosión desde la marca trazada. Los resultados muestran que los tres pretratamientos según la presente invención mejoran drásticamente la protección contra la corrosión del revestimiento de óxido de circonio de Base A como resulta evidente por una fluencia de corrosión reducida de las marcas trazadas en 5,4 a 10,8 veces.

TABLA 2

Revestimiento	CRS, fluencia
Base A	2,7 mm
Base A más CAS 68410-23-1 (100 ppm)	0,5 mm
Base A más CAS 68155-17-9 (100 ppm)	0,5 mm
Base A más CAS 68410-29-1 (100 ppm)	0,25

En el experimento 3, los paneles de CRS se revistieron con los pretratamientos que se muestran a continuación en la TABLA 3, después, se sometieron a electrodeposición con CathoGuard® 800 y se ensayaron en la prueba de HSW para determinar la fluencia de corrosión desde las líneas trazadas. El polímero CAS 30551-89-4 es poli(alilamina) y como tal, el único nitrógeno en la estructura está en forma de grupos de amina primaria, por lo que no es una poliamidoamina. El polímero CAS 30551-89-4 añadido al revestimiento de Base A es un ejemplo comparativo no según la presente invención.

Los resultados muestran que CAS 68155-17-9 y CAS 68410-23-1, según la presente invención reducen drásticamente la corrosión en la prueba de HSW en comparación con la Base A en solitario. La poli(alilamina) no fue capaz de mejorar la resistencia a la corrosión del pretratamiento de Base A y, de hecho, empeoró. Estos resultados demuestran el beneficio de enlaces amida en el polímero y muestran que los grupos amina en solitario no confieren la resistencia a la corrosión mejorada. Además, el aumento de la cantidad de polímero de poliamidoamina en el revestimiento de 100 ppm a 250 ppm proporcionó más mejora en comparación con los resultados de la TABLA 2. Para CAS 68155-17-9 hubo una mejora de 14,7 veces en comparación con la de 5,4 veces anterior, y para CAS 68410-23-1 hubo una mejora de 10,4 veces en comparación con la de 5,4 veces anterior.

TABLA 3

Composición de pretratamiento	CRS, fluencia
Base A	7,3 mm
Base A más CAS N.º 68155-17-9 a 250 ppm	0,5 mm
Base A más CAS N.º 68410-23-1 a 250 ppm	0,7 mm
Base A más CAS N.º 30551-89-4 a 250 ppm	9,4 mm

En el experimento 4, el efecto de eliminar el cobre del pretratamiento de Base A se ensayó usando la Base B en solitario o más los polímeros de poliamidoamina indicados según la presente invención en la TABLA 4. Los resultados de la prueba de corrosión GMW14872 se presentan a continuación en la TABLA 4. Los resultados muestran que la presencia o ausencia del cobre no afectó a la resistencia a la corrosión proporcionada por la Base A/B en solitario; sin embargo, cuando el cobre no estaba presente, la mejora de la resistencia a la corrosión ya sea por CAS 68155-17-9 o CAS 68410-23-1, estuvo ausente. Por lo tanto, se requiere que el cobre esté en la composición de pretratamiento de deposición de óxido de circonio para el efecto de los polímeros de poliamidoamina según la presente invención. Como se describe en el presente documento, el cobre está presente preferentemente en una cantidad de 1 a 50 ppm en la composición de pretratamiento que contiene circonio según la presente invención.

TABLA 4

Composición de pretratamiento	Base A, cobre presente	Base B, cobre eliminado
	Fluencia de CRS	Fluencia de CRS
Base sin polímero	6,5 mm	6,5
Base más CAS 68155-17-9 a 250 ppm	6,0 mm	6,5
Base más CAS 68410-23-1 a 250 ppm	5,0 mm	6,5

En el experimento 5, se añadió una serie de polímeros a la Base A para producir revestimientos de óxido de circonio, algunos según la presente invención y algunos ejemplos comparativos no según la presente invención. A continuación, los revestimientos se aplicaron a paneles de CRS y se ensayaron de acuerdo con las pruebas que se enumeran en la TABLA 5 a continuación. Los resultados se presentan en relación con la Base A en solitario y cada muestra de prueba que se realizó recibió su propio símbolo de resultado. Además, para CAS 68410-23-1, CAS 68155-17-9, CAS 9003-39-8 y CAS 9002-98-6, las muestras se realizaron a 250 ppm en la Base de A y en la Base B (se omite el baño de cobre).

Indicadores de rendimiento de la muestra:

Rendimiento de la prueba de la muestra mejor que la Base A o B en solitario: "↑".
 Rendimiento de la prueba de la muestra peor que la Base A o B en solitario: "Φ",
 Rendimiento de la prueba de la muestra mejor que la Base A o B en solitario: "=".

Por ejemplo, CAS 68410-23-1 a 100 ppm en la Base A se ensayó en la prueba de HSW y el rendimiento fue mejor que para la Base A en solitario, que se indica como una flecha hacia arriba en la TABLA 5. Si no se encuentra ningún signo en un recuadro, no se realizó una prueba para esa muestra.

TABLA 5: CRS

Base y polímero añadidos	HSW	GMW14872	GMW14829/14704	PV1210
Base A más CAS 68410-23-1, 100 ppm	↑	↑	=	↑
Base A más CAS 68410-23-1, 250 ppm	↑↑↑	↑↑	===	

(continuación)

Base y polímero añadidos	HSW	GMW14872	GMW14829/14704	PV1210
Base B más CAS 68410-23-1, 250 ppm	↑	=	=	
Base A más CAS 68155-17-9, 100 ppm	↑	↑		↑
Base A más CAS 68155-17-9, 250 ppm	↑↑↑	↑=	=	
Base B más CAS 68155-17-9, 250 ppm	=	=	=	
Base A más CAS 64754-99-0, 100 ppm	↑↑	↑		↑
Base A más CAS 68082-29-1, 100 ppm	↑↑	↑		↑
Base A más CAS 9003-39-8, 100 ppm	↓		↓	↓
Base A más CAS 9003-39-8, 250 ppm	↓↓	=	↓↓	
Base B más CAS 9003-39-8, 250 ppm	↓		↓↓	
Base A más CAS 30551-89-4, 250 ppm	↓↓	↓	↓	↓
Base A más CAS 9012-76-4, 250 ppm	= ↓	↓	↓	↓
Base A más CAS 9002-98-6, 250 ppm	↓↓↓↓	↓↓	==	=
Base B más CAS 9012-98-6, 250 ppm	↓	↓	=	
Base A más CAS 36833-16-6, 250 ppm	=	=	=	=

Los resultados de la TABLA 5 muestran varias cosas importantes. En primer lugar, las poliamidoaminas en las que los enlaces amida son no cíclicos muestran aumento del efecto anticorrosión de la Base A. Véanse, por ejemplo, los resultados con los números de CAS 68410-23-1, 68155-17-9, 64754-99-0 y 68082-29-1. Los resultados también muestran que los enlaces amida que son cíclicos, es decir, el nitrógeno y el carbono están en la misma estructura anular, no proporcionan mejora del efecto anticorrosión de la Base A, y a menudo empeora. Véanse los resultados con los números de CAS: 9003-39-8, que es la polivinilpirrolidona; y 36833-16-6, que es un imidazol. Los resultados también muestran que las poliaminas sin enlaces amida tampoco mejoran el efecto anticorrosión de la Base A. Véanse los resultados con los números de CAS 30551-89-4, que es poli(alilamina); 9012-76-4, que es poliglucosamina; y 9002-98-6, que es polietilenimina. Los resultados en la Base B también muestran que, para los polímeros de poliamidoamina que son eficaces en la Base A, se requiere la presencia de cobre en el revestimiento de óxido de circonio, ya que no son eficaces en la Base B. Preferentemente, el nivel de cobre en la composición de pretratamiento de deposición de óxido de circonio es de aproximadamente 1 a 30 ppm.

En el experimento 6, se añadió una serie de polímeros a la Base A para producir pretratamientos que contenían circonio, algunos según la presente invención y algunos no según la presente invención. Después, los pretratamientos se aplicaron a paneles de EG para formar revestimientos de óxido de circonio, y se ensayaron de acuerdo con las pruebas que se enumeran en la TABLA 6 a continuación. Los resultados se presentan en relación con la Base A en solitario y cada muestra de prueba que se realizó recibió su propio símbolo de resultado. Además, para CAS 68410-23-1, CAS 68155-17-9, CAS 9003-39-8 y CAS 9002-98-6, las muestras se realizaron a 250 ppm en la Base A y en la Base B, y el cobre se eliminó.

TABLA 6: EG

Polímero añadido	GMW14872	GMW14829/14704	PV1210
Base A más CAS 68410-23-1, 100 ppm	↑	=	=
Base A más CAS 68410-23-1, 250 ppm	=↑	=	
Base B más CAS 68410-23-1, 250 ppm		=	
Base A más CAS 68155-17-9, 100 ppm	=	=	=
Base A más CAS 68155-17-9, 250 ppm	↑	=	
Base B más CAS 68155-17-9, 250 ppm	=	=	
Base A más CAS 64754-99-0, 100 ppm	=		=
Base A más CAS 68082-29-1, 100 ppm	=		=

(continuación)

Polímero añadido	GMW14872	GMW14829/14704	PV1210
Base A más CAS 9003-39-8, 100 ppm	=	=	=
Base A más CAS 9003-39-8, 250 ppm		=	
Base B más CAS 9003-39-8, 250 ppm	=	=	
Base A más CAS 30551-89-4, 250 ppm		=	=
Base A más CAS 9012-76-4, 250 ppm	=	=	=
Base A más CAS 9002-98-6, 250 ppm		==	=
Base B más CAS 9002-98-6, 250 ppm	=	=	
Base A más CAS 36833-16-6, 250 ppm	=	=	

Los cambios en el rendimiento mostrado en sustrato EG fueron similares a los encontrados en CRS, pero no tan pronunciados. Las mismas poliamidoaminas fueron eficaces en EG, los enlaces amida cíclicos y polímeros únicamente de amina no fueron eficaces en la mejora del efecto anticorrosión de la Base A. Finalmente, se requiere cobre para el efecto de los polímeros de poliamidoamina que son según la presente invención.

En el experimento 7, se añadió una serie de polímeros a la Base A para producir pretratamientos que contenían circonio, algunos según la presente invención y algunos no según la presente invención. Después, los pretratamientos se aplicaron a paneles de HDG para formar revestimientos de óxido de circonio, y se ensayaron de acuerdo con las pruebas que se enumeran en la TABLA 7 a continuación. Los resultados se presentan en relación con la Base A en solitario y cada muestra de prueba que se realizó recibió su propio símbolo de resultado. Además, para CAS 68410-23-1, CAS 68155-17-9, CAS 9003-39-8 y CAS 9002-98-6, las muestras se realizaron a 250 ppm en la Base A y en la Base B, y el cobre se eliminó.

TABLA 7: HDG

Polímero añadido	GMW14872	GMW14829/14704	PV1210
Base A más CAS 68410-23-1, 100 ppm	↑	=	=
Base A más CAS 68410-23-1, 250 ppm	↑	=	
Base B más CAS 68410-23-1, 250 ppm	=	=	
Base A más CAS 68155-17-9, 100 ppm	↑ =	↓	
Base A más CAS 68155-17-9, 250 ppm	↑ =	↓	
Base B más CAS 68155-17-9, 250 ppm	=	↓	
Base A más CAS 64754-99-0, 100 ppm	=		=
Base A más CAS 68082-29-1, 100 ppm	=		
Base A más CAS 9003-39-8, 100 ppm	↓	=	↓
Base A más CAS 9003-39-8, 250 ppm	↓	=	
Base B más CAS 9003-39-8, 250 ppm	↓	=	
Base A más CAS 30551-89-4, 250 ppm		=	=
Base A más CAS 9012-76-4, 250 ppm		=	=
Base A más CAS 9002-98-6, 250 ppm	↓↓	↓↓	=
Base B más CAS 9002-98-6, 250 ppm	=	↓	
Base A más CAS 36833-16-6, 250 ppm		=	

Los resultados en el sustrato HDG fueron similares a los encontrados en EG. Las mismas poliamidoaminas fueron eficaces en HDG, los enlaces amida cíclicos y polímeros únicamente de amina no fueron eficaces en la mejora del efecto anticorrosión de la Base A. Finalmente, se requiere cobre para el efecto de los polímeros de poliamidoamina

que son según la presente invención.

En el experimento 8, se añadió una serie de polímeros a la Base A para producir pretratamientos que contenían circonio, algunos según la presente invención y algunos no según la presente invención. Después, los pretratamientos se aplicaron a paneles de aleación de aluminio para formar revestimientos de óxido de circonio, y se ensayaron de acuerdo con las pruebas que se enumeran en la TABLA 8 a continuación. Los resultados se presentan en relación con la Base A en solitario y cada muestra de prueba que se realizó recibió su propio símbolo de resultado. Además, para CAS 68410-23-1, CAS 68155-17-9, CAS 9003-39-8 y CAS 9002-98-6, las muestras se realizaron a 250 ppm en la Base A y en la Base B, y el cobre se eliminó.

TABLA 8: AI

Polímero añadido	GMW14872	GMW14829/14704	FFK
Base A más CAS 68410-23-1, 100 ppm	=	=	=
Base A más CAS 68410-23-1, 250 ppm	=	=	
Base B más CAS 68410-23-1, 250 ppm	=	=	
Base A más CAS 68155-17-9, 100 ppm	=	=	↑
Base A más CAS 68155-17-9, 250 ppm	=	=	
Base B más CAS 68155-17-9, 250 ppm	=	=	
Base A más CAS 64754-99-0, 100 ppm			↑
Base A más CAS 68082-29-1, 100 ppm			↑
Base A más CAS 9003-39-8, 100 ppm	=	=	
Base A más CAS 9003-39-8, 250 ppm	=	=	
Base B más CAS 9003-39-8, 250 ppm	=	=	
Base A más CAS 30551-89-4, 250 ppm	=	=	↓
Base A más CAS 9012-76-4, 250 ppm	=	=	
Base A más CAS 9002-98-6, 250 ppm	==	==	↓
Base B más CAS 9002-98-6, 250 ppm	=	=	
Base A más CAS 36833-16-6, 250 ppm	=	=	

Los resultados en el sustrato de aluminio fueron similares a los encontrados en EG. Las mismas poliamidoaminas fueron eficaces en aluminio, siendo la prueba FFK la más sensible, los enlaces amida cíclicos y polímeros únicamente de amina no fueron eficaces en la mejora del efecto anticorrosión de la Base A. Finalmente, se requiere cobre para el efecto de los polímeros de poliamidoamina que son según la presente invención.

En el experimento 9, se añadieron CAS 68410-23-1 o CAS 68155-17-9 a la Base A a niveles de 15 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 250 ppm o 500 ppm y después se aplicaron a paneles de CRS y se ensayaron según las pruebas que se enumeran en la TABLA 9 a continuación. Los resultados se presentan en relación con la Base A en solitario y cada muestra de prueba que se realizó recibió su propio símbolo de resultado.

TABLA 9: CRS

Polímero y nivel	HSW	GMW14872	GMW14829/14704	PV1210
CAS 68410-23-1				
15 ppm	↑	↑	=	↑
50 ppm	↑	↑	=	↑
100 ppm	↑	=	=	=
150 ppm	↑	↑	=	↑
250 ppm	↓	↑	=	↓
500 ppm	↓		=	↓

(continuación)

Polímero y nivel	HSW	GMW14872	GMW14829/14704	PV1210
CAS 68155-17-9				
15 ppm	=	↑	=	↑
50 ppm	↑	↑	=	↑
100 ppm	↑	↑	=	↑
150 ppm	↑	=	=	↑
250 ppm	↑	↑		↑
500 ppm	↑	↑	=	↑

Los resultados muestran una relación entre el efecto de mejora de protección contra la corrosión y el nivel de poliamidoamina en la formulación de la Base A. La mejora eficaz se puede ver con tan poco como 15 ppm del polímero de poliamidoamina.

En el experimento 10, se añadieron CAS 68410-23-1 o CAS 68155-17-9 a la Base A a niveles de 15 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 250 ppm o 500 ppm y después se aplicaron a paneles de EG y se ensayaron según las pruebas que se enumeran en la TABLA 10 a continuación. Los resultados se presentan en relación con la Base A en solitario y cada muestra de prueba que se realizó recibió su propio símbolo de resultado.

TABLA 10

Polímero y nivel	GMW14872	GMW14829/14704	PV1210
CAS 68410-23-1, 15 ppm	=	=	↑
50 ppm	=	=	↑
100 ppm	=	=	↑
150 ppm	=	=	↑
250 ppm	=	=	↑
500 ppm	=	=	↑
CAS 68155-17-9, 15 ppm	=	=	↑
50 ppm	=	=	↑
100 ppm	=	=	=
150 ppm	=	=	
250 ppm	=	↓	↑
500 ppm	=	↓	↑

Los resultados son menos pronunciados que para CRS, sin embargo, muestran una dependencia del efecto de mejora de protección contra la corrosión en el nivel de poliamidoamina en la formulación de la Base A como se esperaba. La mejora eficaz se puede ver con tan poco como 15 ppm del polímero de poliamidoamina.

En el experimento 11, se añadieron CAS 68410-23-1 o CAS 68155-17-9 a la Base A a niveles de 15 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 250 ppm o 500 ppm y después se aplicaron a paneles de HDG y se ensayaron según las pruebas que se enumeran en la TABLA 11 a continuación. Los resultados se presentan en relación con la Base A en solitario y cada muestra de prueba que se realizó recibió su propio símbolo de resultado.

TABLA 11

Polímero y nivel	GMW14872	GMW14829/14704	PV1210
CAS 68410-23-1, 15 ppm	=	=	=
50 ppm	=	=	↑

(continuación)

Polímero y nivel	GMW14872	GMW14829/14704	PV1210
100 ppm	=	=	↑
150 ppm	=	=	=
250 ppm	=	=	=
500 ppm	=	=	=
CAS 68155-17-9, 15 ppm	=	=	
50 ppm	=	=	↑
100 ppm	=		=
150 ppm	=	=	=
250 ppm	=	↓	↑
500 ppm	=	↓	↑

Los resultados son similares a los encontrados en EG y muestran una dependencia del efecto de mejora de protección contra la corrosión en el nivel de poliamidoamina en la formulación de la Base A como se esperaba.

En el experimento 12, se añadieron CAS 68410-23-1 o CAS 68155-17-9 a la Base A a niveles de 15 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 250 ppm o 500 ppm y después se aplicaron a paneles de A16111 y se ensayaron según las pruebas que se enumeran en la TABLA 12 a continuación. Los resultados se presentan en relación con la Base A en solitario y cada muestra de prueba que se realizó recibió su propio símbolo de resultado.

TABLA 12

Polímero y nivel	GMW14872	GMW14829/14704
CAS 68410-23-1, 15 ppm	=	=
50 ppm	=	=
100 ppm	=	=
150 ppm	=	=
250 ppm	=	=
500 ppm	=	=
CAS 68155-17-9, 15 ppm	=	=
50 ppm	=	=
100 ppm	=	=
150 ppm	=	=
250 ppm	=	=
500 ppm	=	=

Como se ha mostrado anteriormente, la adición de los polímeros de poliamidoamina a la Base A no tuvo un efecto de mejora en estas pruebas de corrosión, a diferencia de la prueba FFK para la corrosión.

En el experimento 13, CAS 68410-23-1 y CAS 68155-17-9 se combinaron en cantidades de 50 ppm cada uno o 100 ppm cada uno y después se añadieron a la Base A antes de aplicarse a paneles de prueba de CRS, EG, HDG o A16111 y se ensayaron de acuerdo con las pruebas que se enumeran en la TABLA 13 a continuación. Los resultados se presentan en relación con la Base A en solitario y cada muestra de prueba que se realizó recibió su propio símbolo de resultado.

TABLA 13

Combinación de polímeros y sustrato	HSW	GMW14872	GMW14829/14704	PV1210
CAS 68410-23-1 50 ppm y CAS 68155-17-9 50 ppm en CRS	↑	↑	=	=
CAS 68410-23-1 50 ppm y CAS 68155-17-9 50 ppm en EG		=	=	↑
CAS 68410-23-1 50 ppm y CAS 68155-17-9 50 ppm en HDG		=	=	↑
CAS 68410-23-1 50 ppm y CAS 68155-17-9 50 ppm en A1		=	=	
CAS 68410-23-1 100 ppm y CAS 68155-17-9 100 ppm en CRS	↑	↑	=	↑
CAS 68410-23-1 100 ppm y CAS 68155-17-9 100 ppm en EG		=	=	↑
CAS 68410-23-1 100 ppm y CAS 68155-17-9 100 ppm en HDG		=	=	↑
CAS 68410-23-1 100 ppm y CAS 68155-17-9 100 ppm en A1		=	=	

En el experimento 14, se añadió CAS 68410-23-1 a una solución de revestimiento de Base A a un nivel de 250 ppm y después se depositó en paneles de CRS, HDG, EG, galvanneal (HIA), o aleación de aluminio 6111, como se describe en el presente documento. Después de la deposición, los revestimientos de prueba y control se analizaron por espectroscopia de emisión óptica por descarga luminiscente (GDOES), una técnica que permite mapear la cantidad de un elemento en todo el espesor de un revestimiento y se puede mapear la profundidad de los diversos elementos en el revestimiento y determinar el espesor del revestimiento. Usando esta técnica, se encontró que para todos los paneles de prueba, la presencia de CAS 68410-23-1 redujo la cantidad de cobre depositado en el revestimiento. Los resultados también mostraron que CAS 68410-23-1 se incorporó en el propio revestimiento. Los revestimientos de Base A en solitario tuvieron un nivel de nitrógeno de menos del 0,2 % en peso en todos los sustratos; para las composiciones de pretratamiento que incorporaban el polímero CAS 68410-23-1, los revestimientos en todos los sustratos tuvieron un nivel de nitrógeno del 2 al 10 % en peso basándose en el peso total del revestimiento. Esta es una clara indicación de que el polímero se incorporó en el revestimiento. El mapeo del nitrógeno en todos los sustratos ensayados mostró que el polímero se distribuyó en toda la capa de revestimiento. En algunos, hubo un gradiente con más polímero que se encontró en las porciones exteriores del revestimiento y en otros el polímero se ha distribuido uniformemente en todo el revestimiento.

En el experimento 15, se añadió CAS 68155-17-9 a la Base A a un nivel de 250 ppm y, después se depositó en los paneles de CRS, HDG, EG, galvanneal (HIA), o aleación de aluminio 6111, como se describe en el presente documento. Después de la deposición, los revestimientos de prueba y control se analizaron mediante GDOES como anteriormente. Las pruebas de los revestimientos de óxido de circonio depositados de pretratamientos que contenían CAS 68155-17-9 fueron similares a los resultados de prueba del experimento 14 para CAS 68410-23-1. Concretamente, para todos los paneles de prueba, la presencia de CAS 68155-17-9 redujo la cantidad de cobre depositado en el revestimiento. Los resultados también mostraron que CAS 68155-17-9 se incorporó en el revestimiento. Los revestimientos de Base A en solitario tuvieron un nivel de nitrógeno de menos del 0,2 % en peso en todos los sustratos; para las composiciones de pretratamiento que incorporaban el CAS 68155-17-9, los revestimientos en todos los sustratos tuvieron un nivel de nitrógeno del 2 al 10 % en peso basándose en el peso total del revestimiento. Esta es una clara indicación de que el polímero se incorporó en el revestimiento. El mapeo del nitrógeno en todos los sustratos ensayados mostró que el polímero se distribuyó en toda la capa de revestimiento. En algunas muestras, hubo un gradiente con más polímero que se encontró en las porciones exteriores del revestimiento y en otros el polímero se ha distribuido uniformemente en todo el revestimiento.

Cuando CAS 68410-23-1 o CAS 68155-17-9 se añaden a la Base A, forman complejos de cobre como resulta evidente por un cambio de color en la solución a un color púrpura.

La invención anterior se ha descrito según las normas legales relevantes, por lo tanto, la descripción es ilustrativa en lugar de ser naturaleza limitante. Variaciones y modificaciones a la realización descrita pueden resultar evidentes para los expertos en la técnica y están comprendidas dentro del alcance de la invención. Por consiguiente, el alcance de la protección legal dada a esta invención sólo se puede determinar estudiando las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de pretratamiento de metal anticorrosión que comprende componentes:
 - a) de 10 a 2000 ppm de metal del Grupo IVB disuelto; preferentemente Ti, Zr, mucho más preferentemente Zr;
 - b) de 1 a 50 ppm de cobre disuelto;
 - c) de 1 a 5000 ppm de al menos un polímero orgánico que contiene nitrógeno, disuelto y/o disperso en la composición y que comprende una pluralidad de grupos funcionales de amida orgánica y opcionalmente grupos funcionales de amina y/o imidazolina; y
 - d) agua;teniendo dicha composición de revestimiento un pH de 2 a 6.
2. La composición de pretratamiento de metal anticorrosión de la reivindicación 1, en la que el polímero c) comprende una pluralidad de grupos funcionales de amina además de los grupos funcionales de amida.
3. La composición de pretratamiento de metal anticorrosión de la reivindicación 2, en la que el polímero c) tiene un valor de amina en un intervalo de 100 a 1000 mg de KOH/gramo de polímero.
4. La composición de pretratamiento de metal anticorrosión de la reivindicación 1, en la que el metal del Grupo IVB es circonio y el polímero c) comprende al menos un polímero de poliamidopoliamina.
5. La composición de pretratamiento de metal anticorrosión de la reivindicación 4, en la que el al menos un polímero de poliamidopoliamina tiene un peso molecular promedio en peso que varía de 200 a 10.000.
6. La composición de pretratamiento de metal anticorrosión de la reivindicación 1, en la que menos del 25 por ciento en moles, preferentemente menos del 5 por ciento en moles, mucho más preferentemente el cero por ciento en moles de los átomos de nitrógeno contenidos en el polímero forman parte de un anillo de lactama.
7. La composición de pretratamiento de metal anticorrosión de la reivindicación 2, en la que al menos algunos de los grupos funcionales de amida orgánica se han deshidratado en grupos funcionales de imidazolina, preferentemente dichos grupos funcionales de imidazolina conservan al menos un enlace de amida en el polímero.
8. La composición de pretratamiento de metal anticorrosión de la reivindicación 1, en la que el polímero c) comprende átomos de nitrógeno terciario.
9. La composición de pretratamiento de metal anticorrosión de la reivindicación 1, en la que el polímero c) tiene múltiples ramificaciones.
10. La composición de pretratamiento de metal anticorrosión de la reivindicación 1, en la que el polímero c) comprende al menos un polímero de poliamidoamina que es un producto de reacción resultante de una reacción de polimerización de alquildiaminas, poliaminas y/o polialquilpoliaminas con un ácido carboxílico o un derivado de ácido carboxílico que tiene un grupo carboxilato reactivo y al menos un grupo funcional reactivo de amina adicional, preferentemente al menos dos grupos funcionales reactivos de amina adicionales.
11. La composición de pretratamiento de metal anticorrosión de la reivindicación 10, en la que dichas poliaminas se seleccionan del grupo que consiste en polietilenvpoliaminas, polipropilenvpoliaminas, polibutilenvpoliaminas, polipentilenvpoliaminas, polihexilenvpoliaminas, y mezclas de las mismas.
12. La composición de pretratamiento de metal anticorrosión de la reivindicación 10, en la que el ácido carboxílico o derivado de ácido carboxílico se selecciona del grupo que consiste en dímeros de ácido graso, ácidos grasos tall oil, y mezclas de los mismos.
13. La composición de pretratamiento de metal anticorrosión de la reivindicación 1, en la que dicho polímero c) comprende al menos un polímero de poliamidoamina que es un producto de reacción resultante de una reacción de polimerización de:
 - 1) al menos un ácido carboxílico seleccionado del grupo que consiste en un ácido graso monocarboxílico de C₆ a C₂₄, un ácido dicarboxílico de C₆ a C₂₀, un dímero de ácido graso de C₁₂ a C₄₀, y mezclas de los mismos; y
 - 2) al menos una poliamina que tiene al menos dos grupos amina.
14. La composición de pretratamiento de metal anticorrosión de la reivindicación 13, en la que dicha al menos una poliamina se selecciona del grupo que consiste en diaminas, tris(2-aminoetil)amina, polietilenvpoliaminas, y mezclas de las mismas.
15. Un sustrato de metal que ha depositado en el mismo un revestimiento de óxido del Grupo IVB anticorrosión

que comprende:

I) un óxido de metal del Grupo IVB;

II) cobre;

5 III) iones metálicos, diferentes de I), disueltos del sustrato de metal; y

IV) al menos un polímero orgánico que comprende grupos funcionales de amida y opcionalmente grupos funcionales de amina y/o imidazolina y/o productos de reacción de dicho polímero con uno o más de cobre, el sustrato de metal y otros componentes en el baño de revestimiento;

10 en la que el revestimiento anticorrosión comprende del 1 al 30 %, preferentemente del 2 al 15 %, mucho más preferentemente del 3-10 % en peso de nitrógeno, de IV), basándose en el peso total del revestimiento.

16. Un procedimiento para elaborar la composición de pretratamiento de metal anticorrosión de una de las reivindicaciones 1 a 14 que comprende las etapas de:

15 a) proporcionar agua desionizada a un nivel predeterminado en un recipiente de baño;

b) añadir al agua desionizada de la etapa a) una cantidad suficiente de una fuente de metal del Grupo IVB y una cantidad suficiente de una fuente de cobre para dar como resultado cantidades en una composición de baño lista para usar de 10 a 2000 ppm de metal del Grupo IVB disuelto y de 1 a 50 ppm de cobre disuelto, y opcionalmente
20 añadir una cantidad suficiente de una fuente de iones de fluoruro y una fuente de iones de nitrato para dar como resultado cantidades en la composición de baño lista para usar de 5 a 200 ppm de fluoruro libre y 500 ppm o más de iones nitrato;

c) disolver y/o dispersar en el recipiente de baño después de la etapa b), una cantidad suficiente de al menos un polímero orgánico que comprende grupos funcionales de amida y opcionalmente grupos funcionales de amina y/o
25 imidazolina, para dar como resultado una cantidad de 1 a 5000 ppm de dicho polímero presente en la composición de baño lista para usar; y

d) ajustar el pH de la composición del baño para lograr una composición de baño lista para usar que tenga un pH de 2-6.

30 17. Un procedimiento para formar un revestimiento de óxido del Grupo IVB anticorrosión sobre al menos una superficie de sustrato de metal poniendo en contacto la superficie con al menos una porción de un volumen total especificado de la composición de pretratamiento de metal anticorrosión de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, durante un periodo de tiempo seleccionado, incluyendo dicho procedimiento las etapas de:

35 (A) medir el valor del pH de concentraciones de metal del Grupo IVB disuelto en, concentraciones de cobre disuelto en, y concentraciones de polímero c) disuelto y/o disperso en el volumen total especificado de la composición de pretratamiento tal como se usa;

(B) al menos un tiempo especificado después del comienzo del uso del volumen total especificado de la composición de pretratamiento, estando dicho tiempo especificado dentro de un periodo de tiempo durante el cual el proceso se opera y que no es más de 480 minutos, preferentemente no más de 200 minutos y, si el periodo de tiempo especificado es de al menos 400 minutos, también en uno o más tiempos sucesivos a partir de entonces, eliminar una fracción específica del volumen total de la composición de tratamiento del contacto con el resto del volumen total de la composición de tratamiento, seleccionándose dichos uno o más tiempos sucesivos a partir de entonces de manera que no transcurran más de 200 minutos entre cualquier tiempo sucesivo y un tiempo casi
45 anterior en el que una fracción total especificada del volumen total especificado de la composición de tratamiento se haya eliminado del contacto con el resto del volumen total especificado de la composición de tratamiento, seleccionándose dicha fracción o fracciones especificadas del volumen total especificado del tratamiento de modo que una relación de dicho periodo de tiempo especificado, medido en horas, con respecto a una suma de toda esa fracción o fracciones especificadas del volumen total especificado que son eliminadas del contacto con el resto del volumen total especificado durante dicho periodo de tiempo tiene un valor numérico no mayor de 100; y

(C) añadir una o más composiciones de refuerzo adecuadas a la composición de tratamiento, para mantener el valor del pH de la composición, las concentraciones de metal del Grupo IVB disuelto de la composición, las concentraciones de cobre disuelto de la composición, y las concentraciones de la composición de polímero c) disuelto y/o disperso dentro de intervalos especificados respectivamente para cada uno de los valores de pH, la
50 concentración de metal del Grupo IVB disuelto, la concentración de cobre disuelto y la concentración de polímero c) disuelto y/o disperso.