

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 410**

51 Int. Cl.:

C25D 13/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2008** **E 12004316 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020** **EP 2497792**

54 Título: **Recubrimientos de electrodeposición para uso sobre sustratos de aluminio**

30 Prioridad:

15.08.2007 US 839127

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

23.11.2020

73 Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US

72 Inventor/es:

PEFFER, ROBIN, M.;
VALKO, JOSEPH, T.;
WILSON, CRAIG, A. y
KAYLO, ALAN, J.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 795 410 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

Recubrimientos de electrodeposición para uso sobre sustratos de aluminio

5 Campo de la invención

La presente invención se relaciona con el uso de electrodeposición para proporcionar recubrimientos sobre sustratos de aluminio en el que el recubrimiento tiene una apariencia mejorada.

10 Antecedentes de la invención

El aluminio es el metal más prominentemente utilizado en el montaje de aeronaves. Las juntas estructurales de la aeronave se unen con adhesivos. Sin embargo, muchos adhesivos no se adhieren bien al sustrato de aluminio. Para mejorar la fuerza adhesiva en las áreas de unión, es conocido el aplicar un recubrimiento de electrodeposición al sustrato de aluminio. Un recubrimiento preferido a este respecto se deriva de una resina epoxi fosfatada que se prepara haciendo reaccionar una resina epoxi tal como un éter poliglicídico de un polifenol con ácido fosfórico. El recubrimiento se aplica mediante electrodeposición aniónica y se adhiere muy bien a los sustratos del aluminio y a los adhesivos aplicados posteriormente. Un problema con el recubrimiento de electrodeposición es la formación de poros en el recubrimiento que dan lugar a un recubrimiento rugoso con una apariencia pobre. Asimismo, los poros pueden ser un punto de fallo en el recubrimiento.

El documento WO01/44382 A1 describe un método para esmaltado electroforético anódico de superficies conductoras por inmersión en un baño electroforético anódico acuoso que contiene de 1 a 15 % en peso de uno o más epoxi éster(es) de ácido fosfórico y/o epoxi éster(es) de ácido fosfónico en relación con el agente aglutinante sólido del baño electroforético, y conectando la superficie conductora como un ánodo.

Sumario de la invención

La presente invención supera los problemas anteriores mediante el uso de una resina epoxi fosfatada que se obtiene mediante la reacción de una o más resinas epoxi con ácido fosfórico y un ácido organofosfónico y/o un ácido organofosfínico, en donde la resina epoxi de fosfato contiene de 0,1 a 0,8 moles de ácido fosfórico a un equivalente de epoxi y de 0,01 a 0,4 moles de ácido fosfónico y/u organofosfónico por equivalente de epoxi. Más específicamente, la invención proporciona un procedimiento para proporcionar un recubrimiento sobre sustratos de aluminio mediante el paso de una corriente eléctrica entre el sustrato que actúa como un ánodo y un cátodo en contacto eléctrico con un baño de electrodeposición que contiene una dispersión acuosa de una composición resinosa neutralizada con base que contiene una resina epoxi fosfatada no gelificada en la cual la resina epoxi fosfatada comprende una mezcla del producto de reacción de uno o más compuestos epoxi poliméricos con ácido fosfórico y con un ácido organofosfónico y/o un ácido organofosfínico, en donde la resina epoxi de fosfato contiene de 0,1 a 0,8 moles de ácido fosfórico a un equivalente de epoxi y de 0,01 a 0,4 moles de ácido fosfónico y/u organofosfónico por equivalente de epoxi.

Descripción detallada

Las resinas epoxi fosfatadas útiles aquí son no gelificadas y se preparan normalmente como sigue. Un material que contiene epoxi, tal como un poliepóxido se hace reaccionar con un ácido fosforoso tal como un ácido fosfórico o un equivalente del mismo. El poliepóxido útil aquí puede ser un compuesto o una mezcla de compuestos que tienen más de 1,0 grupos epóxido por molécula. Se conocen varios poliepóxidos en el estado de la técnica. Ejemplos de poliepóxidos pueden encontrarse en el "Handbook of Epoxy Resins, Lee and Nevilee, 1967, McGraw-Hill Book Company".

Una clase preferida de poliepóxidos son los éteres poliglicídicos de polifenoles, tal como bisfenol A. Estos se producen mediante eterificación de un polifenol con una epíclorhidrina en presencia de un álcali. El compuesto fenólico puede ser 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)isobutano; 2,2-bis(4-hidroxiterciobutilfenil)propano; bis(2-hidroxinaftil)metano; 1,5-dihidroxinaftaleno; y 1,1-bis(4-hidrox-3-alilfenil)etano. Otra clase útil de poliepóxidos se producen de forma similar a partir de resinas de polifenol.

Además de los poliepóxidos descritos arriba, también pueden emplearse polímeros de polimerización por adición que contienen grupos epoxi colgantes. Estos polímeros se preparan mediante copolimerización de varios monómeros insaturados etilénicamente polimerizables de los cuales al menos uno es un monómero que contiene epoxi, por ejemplo acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo.

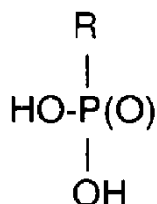
Un monómero insaturado etilénicamente adecuado que no contiene un grupo que es reactivo con el grupo epoxi puede ser utilizado aquí como comonómero. Los monómeros preferidos incluyen monómeros insaturados alfa o beta etilénicamente, por ejemplo ésteres de ácidos carboxílicos insaturados de alcoholes saturados que contienen de entre 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, y monómeros aromáticos monovinilo tal como estireno y vinil tolueno.

Los poliepóxidos preferidos tienen un peso equivalente epoxi de aproximadamente 172 a 5000 y preferiblemente 300 a 1000.

- 5 Además de los poliepóxidos la mezcla de reacción puede contener un poliepóxido monomérico tal como éteres monoglicídicos de alcoholes y fenoles, tal como glicidil fenil éter, y ésteres glicidílicos de ácidos monocarboxílicos tal como neodecanoato de glicidilo.

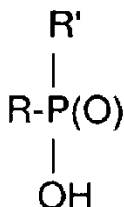
- 10 El ácido fosfórico que se hace reaccionar con el material que contiene epoxi puede ser una solución acuosa al 100 % de ácido ortofosfórico o de ácido fosfórico tal como la referida como ácido fosfórico al 85 %. También pueden emplearse aquí otras formas de ácido fosfórico tal como ácido superfosfórico, ácido difosfórico y ácido trifosfórico. También pueden emplearse anhídridos poliméricos o parciales de ácidos fosfóricos. Normalmente, se emplean ácidos fosfóricos acuosos que son de aproximadamente el 70 al 90 % y preferiblemente aproximadamente el 85 % de ácido fosfórico.

- 15 Además del ácido fosfórico, también se hacen reaccionar ácidos fosfónicos y ácidos fosfínicos con el material que contiene epoxi. Ejemplos de ácidos fosfónicos son ácidos organofosfónicos de la estructura:



- 20 en la que R es un radical orgánico tal como aquellos que tienen un total de 1-30, tal como 6-18 carbonos. R puede ser un hidrocarburo no sustituido o un hidrocarburo sustituido alifático, aromático o mezcla de alifático/aromático.

- 25 Ejemplos de ácidos fosfínicos son ácidos organofosfínicos de la estructura:



- 30 en la que preferiblemente R y R' son cada uno independientemente hidrógeno o radicales orgánicos. Ejemplos de tales radicales son aquellos que tienen un total de 1-30, tal como 6-18 carbonos. El componente orgánicos del ácido fosfínico (R, R') puede ser alifático, aromático o mezcla de alifático/aromático. R y R' pueden ser un hidrocarburo no sustituido o un hidrocarburo sustituido.

- 35 Representativos de los ácidos organofosfónicos son como sigue: ácido 3-amino propilfosfónico, ácido 4-metoxifenilfosfónico, ácido bencilfosfónico, ácido butilfosfónico, ácido carboxietilfosfónico, ácido difenilfosfónico, ácido dodecilfosfónico, ácido etilidenfosfónico, ácido heptadecilfosfónico, ácido metilbencilfosfónico, ácido metilbencilfosfínico, ácido naftilmetilfosfínico, ácido octadecilfosfónico, ácido octilfosfónico, ácido estirenfosfónico, ácido dodecil bis-1,12-fosfónico, ácido poli(etilenglicol) fosfónico.

- 40 La reacción del poliepóxido con los ácidos fosforosos se lleva a cabo normalmente en un disolvente orgánico mezclando el poliepóxido con una mezcla de ácido fosforoso y el ácido organofosfónico y/o el ácido organofosfínico y opcionalmente calentando en presencia de un catalizador tal como una sal de onio a temperatura elevada durante 30 a 90 minutos hasta completar la reacción. Las cantidades relativas de poliepóxido y de ácidos fosforosos que se hacen reaccionar una con otra son como sigue: para cada equivalente de epoxi, hay 0,1 a 0,8 moles de ácido fosfórico y desde 0,01 a 0,4 moles de ácido organofosfónico y/o organofosfínico con la relación molar de ácido fosfórico a organofosfónico y/o organofosfínico estando en el intervalo de 1:0,01 a 0,5. Los productos de reacción epoxi-ácido fosforoso tienen normalmente un índice de acidez de 10 a 60, preferentemente 15 a 50 basado en sólidos de resina.

- 50 Además de hacer reaccionar el material que contiene epoxi con una mezcla de ácido fosfórico y de ácido organofosfónico y/o organofosfínico, el poliepóxido puede hacerse reaccionar de forma separada con el ácido fosfórico y con cada uno del ácido organofosfónico y del ácido organofosfínico o con ambos. Los productos de reacción varios pueden entonces combinarse.

La resina epoxi fosfatada se utiliza normalmente con un agente de curado tal como una resina de aminoplasto o de fenoloplasto. Las resinas de aminoplasto útiles de esta invención son productos de condensación de un aldehído, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído, y benzaldehído y un material que contiene un grupo amino o amido tal como urea, melamina, y benzoguanamina. Aquí se prefieren los productos obtenidos por reacción de alcoholes y formaldehído con melamina, urea y benzoguanamina.

Ejemplos ilustrativos no limitativos de resinas de aminoplasto útiles son aquellas disponibles bajo la marca registrada CYMEL de Industrias Cytec y RESIMENE de Solutia Inc. Ejemplos concretos son CYMEL 1130 y 1156 y RESIMENE 750 y 753.

Las cantidades relativas de (a) resina epoxi fosfatada y (b) agente de curado es desde el 50 al 90, preferentemente del 60 al 75 por ciento en peso de resina epoxi fosfatada, y del 10 al 50, preferentemente del 25 al 40 por ciento en peso de agente de curado basado en el peso de los sólidos de (a) y (b).

Preparando la composición curable a baja temperatura de la invención, los ingredientes de arriba pueden ser mezclados en agua de cualquier manera conveniente. Aquí pueden utilizarse aditivos de recubrimiento típicos tal como pigmentos, rellenos, inhibidores de corrosión, anti-oxidantes, agentes de control de flujo, surfactantes y similares. Inhibidores de corrosión preferidos son azoles, esto es, compuestos N-heterocíclicos de 5 miembros que contienen en el anillo heterociclo dos dobles enlaces, uno o más átomos de carbono y opcionalmente un átomo de azufre. El azol preferido es benzotriazol. Ejemplos de otros azoles son 5-metil benzotriazol y 2-amino benzotriazol. Normalmente, el azol se encuentra presente en la dispersión acuosa en cantidades tan bajas como el 0,001 por ciento tal como del 0,001 al 1 % en peso basado en el peso total de la dispersión acuosa.

Adaptando la composición resinosa para ser una composición basada en agua y electroforética, ésta se neutraliza con una base. Las bases útiles aquí pueden ser orgánicas o inorgánicas. Ejemplos ilustrativos de las bases son amoniaco, monoalquilaminas, dialquilaminas, o trialquilaminas tal como etilamina, propilamina, dimetilamina, dibutilamina y ciclohexilamina; monoalcanolamina, dialcanolamina o trialcanolamina tal como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, propanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina, dimetiletanolamina y dietiletanolamina; morfolina, por ejemplo, N-dimetilmorfolina o N-etilmorfolina. El porcentaje de neutralización es tal que haría las mezclas resinosas dispersables en agua y electroforéticas. Normalmente la mezcla resinosa es al menos parcialmente neutralizada desde aproximadamente el 40 al 150 por ciento y preferiblemente del 60 al 120 por ciento de neutralización.

Las composiciones electrodpositables de esta invención tienen normalmente un contenido en sólidos del 5 al 25 por ciento y preferiblemente del 5 al 15 por ciento. En general el baño de electrodeposición tiene una conductividad del baño de operación entre 200 y 3000 microhmios por centímetro y preferiblemente en el intervalo de 500 a 1500 microhmios por centímetro. El tiempo de residencia del sustrato de aluminio a ser recubierto en el baño es en general desde aproximadamente 90 a 120 segundos. Los sustratos de aluminio pueden opcionalmente ser tratados con un tratamiento inhibidor de la corrosión mientras que el sustrato mantenga su conductividad eléctrica.

Después del electrorrecubrimiento el sustrato se retira y se cura en un horno a una temperatura y durante un periodo suficiente para efectuar la cura a baja temperatura. Generalmente el sustrato recubierto se cura a temperaturas de aproximadamente 225 °F o inferiores y más preferiblemente 200 °F o inferiores durante aproximadamente 20-60 minutos. Normalmente los sustratos pueden ser curados a 180 °F durante 20 minutos para producir películas duras, resistentes a disolventes y no pegajosas. Si se desea los sustratos electro-recubiertos pueden ser curados a temperaturas superiores de, digamos, 350 °F.

Estos y otros aspectos de la invención reivindicada se ilustran más a fondo mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Ejemplo I

Se calentó a 115 °C una mezcla de 824,2 partes de éter diglicídico de bisfenol A (EEW 188), 265,1 partes de bisfenol A, 210,7 partes de 2-n-butoxi-1-etanol. En ese momento se adicionaron 0,8 partes de yoduro de etilo trifetilfosfonio. Esta mezcla se calentó y se mantuvo a una temperatura de al menos 165 °C durante una hora. Mientras la mezcla se dejaba enfriar a 88 °C, se añadieron 51,6 partes de disolvente Ektasolve EEH (disponible de Eastman Chemical Company) y 23,4 partes de 2-n-butoxi-1-etanol. A 88 °C se añadieron 39,2 partes de ácido o-fosfórico al 85 % y 6,9 partes de Ektasolve EEH, y la mezcla de reacción se mantuvo subsecuentemente a una temperatura de al menos 120 °C durante 30 minutos. En ese punto, la mezcla de enfrió a 100 °C y se adicionaron gradualmente 72,0 partes de agua desionizada. Una vez que se había adicionado agua, se mantuvo una temperatura de aproximadamente 100 °C durante 2 horas. Entonces la mezcla se enfrió a 90 °C y se añadieron 90,6 partes de diisopropanolamina, seguido de 415,5 partes de Cymel 1130 resina de formaldehído melamina metilada / butilada (disponible de Cytec Industries Inc.). Después de mezclar 30 minutos 1800,0 partes de esta mezcla se

sometieron a una dilución inversa en 1497,8 partes de agua desionizada agitada. Se añadieron adicionalmente 347,1 partes de agua desionizada para dar una dispersión homogénea que evidenciaba un contenido en sólidos del 39,2 % después de 1 hora a 110 °C.

5 **Ejemplo II**

Se calentó a 115 °C una mezcla de 819,2 partes de éter diglicídico de bisfenol A (EEW 188), 263,5 partes de bisfenol A, 209,4 partes de 2-n-butoxi-1-etanol. En ese momento se adicionaron 0,8 partes de ioduro de etilo trifenilfosfonio. Esta mezcla se calentó y se mantuvo a una temperatura de al menos 165 °C durante una hora. Mientras la mezcla se dejaba enfriar a 88 °C, se añadieron 51,3 partes de disolvente Ektasolve EEH y 23,2 partes de 2-n-butoxi-1-etanol. A 88 °C se añadió una lechada que consistía en 32,1 partes de ácido o-fosfórico al 85 % y 18,9 partes de ácido fenilfosfónico, y 6,9 partes de Ektasolve EEH. La mezcla de reacción se mantuvo subsecuentemente a una temperatura de al menos 120 °C durante 30 minutos. En ese punto, la mezcla se enfrió a 100 °C y se adicionaron gradualmente 71,5 partes de agua desionizada. Una vez que se había adicionado agua, se mantuvo una temperatura de aproximadamente 100 °C durante 2 horas. Entonces la mezcla se enfrió a 90 °C y se añadieron 90,0 partes de diisopropanolamina, seguido de 413,0 partes de Cymel 1130 y 3,0 partes de agua desionizada. Después de mezclar 30 minutos 1800,0 partes de esta mezcla se sometió a una dilución inversa en 1506,0 partes de agua desionizada agitada. Se añadieron adicionalmente 348,0 partes de agua desionizada para dar una dispersión homogénea que evidenciaba un contenido en sólidos de 39,5 % después de 1 hora a 110 °C.

Mezclas resinosas de las resinas epoxi fosfatadas arriba descritas se prepararon como sigue:

Ingredientes	Partes en peso
Dispersión de resina epoxi fosfatada	1432
Pasta de pigmento ¹	318
Agua desionizada	2050
¹ Pasta de pigmento gris, ACPP-1120, disponible de PPG Industries, Inc., 51,4 % sólidos.	

Los ingredientes anteriores se mezclaron completamente para producir una mezcla resinosa que tenía un contenido en sólidos del 19 % con una relación pigmento/aglutinante de 0,2. Se prepararon un baño de electrodeposición que contenía esta mezcla con Ejemplo I y otro que contenía esta mezcla con Ejemplo II y se usaron de forma separada para recubrir tanto paneles de aluminio limpios / desoxidados como paneles de aluminio que había sido primero tratados con Alodine 1200 (disponible de Henkel Corporation) tanto antes como después de ultrafiltración del 50 % de los baños respectivos. Los recubrimientos se realizaron todos a 250 a 300 voltios durante 90 segundos a temperaturas de baño de 24-27 °C. Los paneles fueron todos curados a 93 °C (200 °F) durante 30 minutos en un horno de gas y se examinaron después bajo un microscopio optiphot Nikon con un ocular 10X y un objetivo 10X. Los paneles recubiertos con la mezcla resinosa que contenía la resina epoxi fosfatada del Ejemplo II mostraron ser claramente más suaves y evidenciaron significativamente menos defectos tipo poros que aquellos paneles que había sido recubiertos con mezclas resinosas que contenía la resina epoxi fosfatada del Ejemplo I.

Mientras que realizaciones particulares de esta invención se han descrito arriba con propósito ilustrativo, es evidente para aquellos expertos en la materia que variaciones numerosas de detalles de la presente invención pueden realizarse sin alejarse de la invención como se define en las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión acuosa que comprende

- 5 - una composición resinosa neutralizada con base que contiene una resina epoxi fosfatada no gelificada (a), en la que la resina epoxi fosfatada comprende una mezcla del producto de reacción de uno o más compuestos epoxi poliméricos con ácido fosfórico y con un ácido organofosfónico y/o un ácido organofosfínico, en la que la resina epoxi fosfatada contiene entre 0,1 y 0,8 moles de ácido fosfórico por un equivalente de epoxi y entre 0,01 y 0,4 moles de ácido fosfónico y/o ácido organofosfínico por equivalente de epoxi;
- 10 - un agente de curado (b) por lo que

(a) la resina epoxi fosfatada está presente en cantidades del 50 al 90 por ciento en peso y (b) el agente de curado está presente en cantidades del 10 al 50 por ciento en peso, estando los porcentajes basados en el peso total de sólidos de (a) y (b);

- 15 - un azol.

2. La dispersión acuosa de la reivindicación 1, en donde el compuesto epoxi polimérico se selecciona de un poliglicidil éter de un polifenol y una resina acrílica epoxi-funcional.

20 3. La dispersión acuosa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la mezcla adicionalmente comprende un monoepóxido monomérico.

25 4. La dispersión acuosa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resina epoxi fosfatada tiene un número de ácido de 15 a 50 basado en los sólidos de la resina.

5. La dispersión acuosa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación molar de ácido fosfórico a ácido organofosfónico y/u organofosfínico está en el intervalo de 1:0,01 a 0,5.

30 6. La dispersión acuosa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente de curado es un aminoplasto.

35 7. La dispersión acuosa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el ácido organofosfónico es ácido fenil fosfónico.

8. La dispersión acuosa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el azol comprende un átomo de azufre.

40 9. La dispersión acuosa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el azol se selecciona de benzotriazol, 5-metil benzotriazol y 2-amino tiazol.

45 10. La dispersión acuosa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el azol está presente en la composición en cantidades del 0,001 al 1,0 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos en la dispersión resinosa acuosa.

11. Uso de la dispersión acuosa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en un proceso para proporcionar un recubrimiento sobre un sustrato de aluminio haciendo pasar una corriente eléctrica entre el sustrato que actúa como un ánodo y un cátodo en contacto eléctrico con un baño de electrodeposición que contiene dicha dispersión acuosa.