



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 216**

51 Int. Cl.:  
**C23C 22/02** (2006.01)  
**C09D 4/00** (2006.01)  
**C09D 183/08** (2006.01)  
**C09D 183/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03006851 .4**  
96 Fecha de presentación : **30.12.1999**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1333107**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.08.2003**

54 Título: **Revestimientos de silano para metales.**

30 Prioridad: **30.12.1998 US 223210**  
**14.04.1999 GB 9908515**  
**19.07.1999 US 356912**  
**19.07.1999 US 356927**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.07.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.07.2011**

73 Titular/es: **University of Cincinnati**  
**3223 Eden Avenue**  
**Mail Location 0829, G-7 Wherry Hall**  
**Cincinnati, Ohio 45267-0829, US**

72 Inventor/es: **Van Ooij, Win J.;**  
**Mee, Eric A. y**  
**Jayasseelan, Sentil K.**

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 363 216 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 de silano para metales.

5 **Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a revestimientos de silano para metales. Más particularmente, la presente invención da a conocer revestimientos de silano que no sólo proporcionan una mejor adhesión al caucho y otros polímeros, sino que proporcionan asimismo protección contra la corrosión (con o sin una capa de polímero).

**Descripción de la técnica relacionada**

15 La mayoría de los metales son susceptibles de sufrir corrosión, lo que incluye la formación de diversos tipos de óxido. Dicha corrosión afecta significativamente a la calidad de dichos metales, así como a la del producto preparado a partir de los mismos. A pesar de que, a menudo, dicho óxido o similar se puede eliminar, dicha eliminación requiere etapas costosas y que pueden hacer disminuir la resistencia del metal. Además, cuando se aplican a dichos metales revestimientos poliméricos, tales como pinturas, adhesivos o cauchos, la corrosión puede provocar una  
20 pérdida de adherencia entre dicho revestimiento polimérico y el metal.

A título de ejemplo, se utilizan hojas de acero con revestimiento metálico, tales como acero galvanizado, en muchas industrias, incluidas la del automóvil, la construcción y los electrodomésticos. En muchos casos, el acero galvanizado se pinta o se reviste de otro modo con una capa polimérica con el fin de alcanzar un producto duradero y estéticamente agradable. Sin embargo, el acero galvanizado, particularmente el acero galvanizado por inmersión en caliente, desarrolla a menudo "óxido blanco" durante su almacenamiento y transporte.  
25

Habitualmente, el óxido blanco (también llamado "manchas por almacenamiento húmedo") está causado por la condensación de humedad en la superficie del acero galvanizado, que reacciona con el revestimiento de cinc. En productos como GALVALUME®, las manchas por almacenamiento húmedo son de color negro ("óxido negro"). El óxido blanco (así como el óxido negro) es estéticamente desagradable y limita la capacidad del acero galvanizado para ser pintado o revestido de otro modo con un polímero. Por lo tanto, antes de aplicar dicho revestimiento, se tiene que llevar a cabo un tratamiento previo en la superficie del acero galvanizado para eliminar el óxido blanco y evitar su proliferación por debajo de la capa polimérica. Actualmente, se utilizan diversos procedimientos no sólo para impedir la formación de óxido blanco durante el transporte y almacenamiento, sino también para evitar la formación de óxido blanco por debajo de una capa polimérica (por ejemplo, una pintura).  
30  
35

Con el fin de prevenir la aparición de óxido blanco en el acero galvanizado por inmersión en caliente durante el almacenamiento y el transporte, a menudo la superficie del acero se somete a pasivación formando una fina película de cromato sobre la misma. Si bien tales revestimientos de cromato proporcionan efectivamente resistencia a la formación de óxido blanco, el cromo es muy tóxico y desaconsejable desde el punto de vista medioambiental. Resulta asimismo conocida la utilización de revestimiento de conversión de fosfato junto con un enjuague de cromato con el fin de mejorar la adherencia de la pintura y proporcionar protección contra la corrosión. Se cree que el enjuague de cromato cubre los poros de la capa de fosfato, lo que mejora la resistencia a la corrosión y el rendimiento de adhesión. De nuevo, sin embargo, resulta muy conveniente eliminar completamente el uso de cromato, pero, desafortunadamente, a menudo el revestimiento de conversión de fosfato no resulta demasiado eficaz sin el enjuague de cromato.  
40  
45

Recientemente, se han propuesto diversas técnicas para eliminar el uso de cromatos. En particular, se han desarrollado diversos revestimientos de silano para prevenir la corrosión de los sustratos metálicos. Por ejemplo, la patente US nº 5.108.793 describe una técnica de revestimiento de ciertos sustratos metálicos con un silicato inorgánico, seguido por el tratamiento de dicho revestimiento de silicato con un silano organofuncional (patente US nº 5.108.793). La patente US nº 5.292.549 da a conocer el lavado de la lámina de acero con revestimiento metálico con una solución que contiene un silano orgánico y un agente de reticulación. En las patentes US nº 5.750.197 y nº 5.759.629, que se incorporan a la presente memoria como referencia, se describen otros revestimientos de silano.  
50  
55

A menudo, la protección contra la corrosión proporcionada por un determinado revestimiento de silano depende de la identidad del propio sustrato metálico. Además, el revestimiento de silano también debe ser compatible con cualquier capa de polímero que se pretenda aplicar sobre el revestimiento de silano (tal como pinturas, adhesivos o cauchos). Por ejemplo, aunque un determinado revestimiento de silano puede proporcionar una excelente adherencia de la pintura y protección contra la corrosión, ese mismo revestimiento de silano puede proporcionar una adhesión pobre o nula a algunos cauchos. En consecuencia, a menudo resulta necesario adaptar el revestimiento de silano a la aplicación específica.  
60

65 Los revestimientos (o películas) de silano conocidos hasta ahora se aplican normalmente a partir de una solución acuosa en la que el silano o silanos están hidrolizados por lo menos parcialmente. Sin embargo, a menudo las

películas de silano resultantes contienen agua residual que sólo se puede eliminar mediante un tratamiento térmico a alta temperatura. Aunque habitualmente las películas están hasta cierto punto reticuladas, los grados más altos de reticulación normalmente exigen un tratamiento térmico a alta temperatura (por ejemplo, 200°C). A menudo, estas películas de silano son muy finas y frágiles, y nunca están completamente desprovistas de poros ni son completamente impermeables al agua. Por lo tanto, la corrosión se puede continuar produciendo hasta cierto punto cuando se exponen metales revestidos de silano a un ambiente húmedo durante un período prolongado. Aunque el tratamiento térmico a alta temperatura puede ayudar a solucionar algunos de estos problemas, dicho tratamiento térmico no siempre resulta práctico. En consecuencia, existe la necesidad de un revestimiento de silano que presente mejores propiedades mecánicas y una mayor densidad de reticulación sin necesidad de llevar a cabo ningún tratamiento a alta temperatura.

Además de la prevención de la corrosión, también resulta interesante la unión adhesiva entre los metales y el caucho. Por ejemplo, muchos componentes de automóvil (por ejemplo, los alambres de refuerzo de los neumáticos y los amortiguadores de vibraciones) presentan una unión adhesiva entre un sustrato metálico y un caucho vulcanizado con azufre. Por ejemplo, los alambres de refuerzo de los neumáticos se suelen recubrir con una capa fina de latón con el fin de favorecer la adherencia entre el acero subyacente y el caucho vulcanizado con azufre. Además, también se utilizan promotores de la adherencia, tales como aditivos de sal de cobalto y sistemas HRH (resorcinol hexametilentetramina y sílice hidratado) para mejorar adicionalmente la adhesión del caucho para alambres de refuerzo de los neumáticos. Los sistemas adhesivos basados en disolventes se utilizan en otras aplicaciones para unir metales a cauchos vulcanizados con azufre. Aunque los resultados de los distintos procedimientos utilizados actualmente son adecuados, no dejan de presentar diversas desventajas. Por ejemplo, las sales de cobalto son costosas y presentan problemas de disponibilidad, mientras que el latón estimula la corrosión galvánica en combinación con el acero. Los adhesivos a base de disolventes son inflamables y, por lo tanto, peligrosos.

Aunque se ha puesto de manifiesto que algunos silanos favorecen la adhesión entre un sustrato metálico y una capa de polímero, normalmente los resultados dependen del sistema. Dicho de otro modo, habitualmente la cantidad de adherencia proporcionada por un determinado revestimiento de silano depende del sustrato metálico y de la capa de polímero que se pretende adherir sobre el mismo. Por ejemplo, mientras determinadas soluciones de silano pueden proporcionar una mejor adhesión entre un sustrato metálico y un caucho vulcanizado con peróxido, a menudo estas mismas soluciones de silano no proporcionan los mismos resultados para el caucho vulcanizado con azufre. Por lo tanto, existe también la necesidad de procedimientos para mejorar la adherencia entre un sustrato metálico y una capa de polímero, particularmente de caucho vulcanizado con azufre.

### Características de la invención

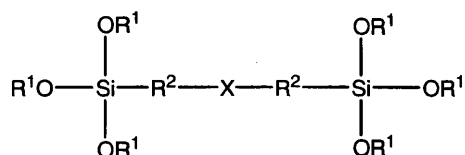
Un objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer revestimientos de silano sobre sustratos metálicos para mejorar la resistencia a la corrosión y/o la adhesión de un polímero.

Otro objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer revestimientos de silano que proporcionan una mejor adherencia al caucho, incluido el caucho vulcanizado con azufre y el caucho vulcanizado con peróxido.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, los objetivos anteriores se alcanzan mediante un procedimiento de tratamiento de un sustrato metálico que comprende:

(a) proporcionar un sustrato metálico;

(b) aplicar un revestimiento de una composición de silano sobre dicho sustrato metálico, comprendiendo dicha composición de silano por lo menos un aminosilano sustancialmente no hidrolizado que presenta uno o más grupos amino secundarios o terciarios, en el que dicho aminosilano comprende un aminosilano de bis-sililo de fórmula



en el que:

cada grupo  $\text{R}^1$  se selecciona individualmente de entre el grupo constituido por: grupos alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$  y grupos acilo  $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ ;

cada grupo  $\text{R}^2$  se selecciona individualmente de entre el grupo constituido por: grupos alifáticos sustituidos, grupos alifáticos no sustituidos, grupos aromáticos sustituidos y grupos aromáticos no sustituidos; y

X es:



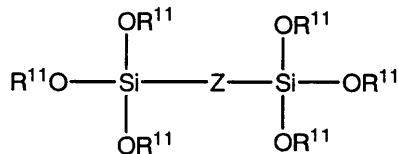
5 en el que cada grupo R<sup>3</sup> se selecciona individualmente de entre el grupo constituido por: hidrógeno, grupos alifáticos sustituidos y no sustituidos, y grupos aromáticos sustituidos y no sustituidos; y

R<sup>4</sup> se selecciona individualmente de entre el grupo constituido por: grupos alifáticos sustituidos y no sustituidos, y grupos aromáticos sustituidos y no sustituidos; y

10 (c) adherir un revestimiento de polímero al revestimiento de silano sobre el sustrato metálico.

Son ejemplos de aminosilanos, entre otros: bis-(trimetoxisililpropil)amina, bis-(trietoxisililpropil)amina y bis-(trietoxisililpropil)etilendiamina.

15 Aunque el revestimiento proporcionado por la composición de aminosilano no hidrolizado proporciona una mejor protección contra la corrosión, dicha composición puede incluir por lo menos "otro" silano sustancialmente no hidrolizado (es decir, un silano no hidrolizado que no sea un aminosilano que tiene por lo menos un grupo amino secundario o terciario). Particularmente, se pueden incluir silanos organofuncionales tales como por lo menos un silano de polisulfuro de bis-sililo sustancialmente no hidrolizado, con el fin de proporcionar una mejor adhesión a un  
20 polímero (tal como una pintura, un adhesivo o un caucho, incluido caucho vulcanizado con azufre). Son ejemplos de "otros" silanos adecuados, entre otros, los silanos de polisulfuro de bis-sililo que comprenden:



25 en el que cada grupo R<sup>11</sup> es un grupo alquilo o acetilo y Z es -Q-S<sub>x</sub>-Q-, en el que cada Q es un grupo alifático o aromático y x es un entero comprendido entre 2 y 10. Un ejemplo de silano de polisulfuro de bis-sililo es el tetrasulfuro de bis-trietoxisililpropilo.

30 En una forma de realización preferida, uno o más aminosilanos de bis-sililo sustancialmente no hidrolizados se combinan con uno o más silanos de polisulfuro de bis-sililo sustancialmente no hidrolizados con el fin de proporcionar una composición de silano que se puede aplicar a un sustrato metálico. El revestimiento de silano resultante no sólo proporciona protección contra la corrosión (incluso sin presentar ningún revestimiento polimérico sobre el mismo), sino que también proporciona una adhesión sorprendentemente mejorada a polímeros tales como pinturas, adhesivos y cauchos. En particular, el revestimiento de silano proporciona una mejor adherencia a los  
35 cauchos vulcanizados con azufre y a los cauchos vulcanizados con peróxido. Los compuestos de caucho sin vulcanizar (o incluso vulcanizados) simplemente se aplican directamente sobre el revestimiento de silano y a continuación se vulcanizan del modo habitual (o, si ya se han vulcanizado, simplemente se calienta el caucho aplicando presión). De este modo, se pueden adherir sobre sustratos metálicos los compuestos de caucho vulcanizados con azufre y con peróxido conocidos por los expertos en la materia utilizando los procedimientos estándar de vulcanización de caucho igualmente conocidos por los expertos en la materia.

40 La presente invención proporciona nuevas composiciones particularmente adecuadas para su utilización en el procedimiento, como mínimo un aminosilano -Q-S<sub>x</sub>-Q- sustancialmente no hidrolizado que tiene uno o más grupos amino secundarios o terciarios seleccionados entre el grupo comprendido por: bis-(trimetiloisililpropil)amina, bis-(trietoxisililpropil)amina y bis-(trietoxisililpropil)etilendiamina; y como mínimo, otro silano sustancialmente no  
45 hidrolizado que comprende un silano de polisulfuro de bis-sililo.

#### Descripción detallada de las formas de realización preferidas

50 En la patente US nº 5.750.197 se pone de manifiesto que una solución acuosa de un silano bifuncional hidrolizado (por ejemplo, 1,2-bis-(trimetoxisililpropil)amina) proporciona protección contra la corrosión. Ahora, en el contexto de la presente invención se ha descubierto que las mezclas de por lo menos un aminosilano y por lo menos un silano de polisulfuro de bis-sililo proporcionan mejoras adicionales tanto en la protección contra la corrosión como en la adherencia a polímeros (particularmente al caucho vulcanizado con azufre). Los silanos no tienen que ser

hidrolizados, tal como se creía, dado que dichas mezclas de silanos proporcionan protección contra la corrosión y una mayor adherencia a polímeros estén o no hidrolizadas. Además, se pueden aplicar incluso uno o más aminosilanos no hidrolizados únicamente a un sustrato metálico (con o sin la adición de otros silanos), ya que se ha descubierto que los revestimientos de silano aplicados de este modo forman una película seca que proporciona protección contra la corrosión. Se cree que los grupos amino secundarios o terciarios del aminosilano se reticularon incluso aunque dicho aminosilano no haya sido hidrolizado, lo que permite la formación de una película seca a partir de uno o más silanos no hidrolizados.

Las soluciones y procedimientos según la presente invención se pueden utilizar en una gran variedad de metales, incluidos (aunque sin limitarse a los mismos):

cinc y aleaciones de cinc, tal como aleación de titanio y cinc (cinc que presenta una cantidad muy pequeña de titanio añadido), aleación de cinc y níquel (por lo general, entre aproximadamente 5% y aproximadamente 13% de níquel) y aleación de cinc y cobalto (por lo general, aproximadamente un 1% de cobalto);

sustratos metálicos con un revestimiento que contiene cinc, tal como acero galvanizado (especialmente acero galvanizado por inmersión en caliente ("HDG") y acero electrogalvanizado ("EGS")), GALVALUME® (una lámina de acero revestida con una aleación de 55%-Al/43,4%-Zn/1,6%-Si fabricada y comercializada, por ejemplo, por Bethlehem Steel Corp), GALFAN® (una lámina de acero revestida con una aleación de 5%-Al/95%-Zn fabricada y comercializada por Weirton Steel Corp., de Weirton, EE.UU.), galvaneal (acero galvanizado por inmersión en caliente recocido) y tipos similares de metales revestidos;

acero, tal como acero laminado en frío, acero al carbono, acero laminado en caliente y acero inoxidable, incluido el acero tratado con chorro de arena;

aluminio y sus aleaciones;

cobre y sus aleaciones, como el latón;

aleaciones de magnesio; y

estaño y sus aleaciones, incluidos los sustratos metálicos (por ejemplo, CRS) que presentan revestimientos que contienen estaño.

Las soluciones y mezclas de silanos según la presente invención se pueden aplicar al metal antes de su transporte hasta el usuario final y proporcionan protección contra la corrosión durante el transporte y almacenamiento. El metal revestido se puede utilizar como tal o, más preferentemente, el usuario final puede aplicar una capa de polímero (por ejemplo, una pintura, un caucho o un adhesivo) directamente sobre el revestimiento de silano del modo habitual. Los revestimientos de silano según la presente invención no sólo proporcionan una excelente protección contra la corrosión, sino que también proporcionan una excelente adhesión entre el sustrato metálico y la capa de polímero. Estos revestimientos (y películas) de silano también son muy duraderos y muy deformables, por lo que proporcionan una protección contra la corrosión significativa incluso después del estirado profundo del metal revestido. Los procedimientos y composiciones según la presente invención son particularmente útiles para unir metales al caucho, incluido el caucho vulcanizado con azufre. De hecho, la presente invención proporciona una mejor adhesión entre los metales y el caucho vulcanizado con azufre sin necesidad de utilizar promotores de la adhesión de cobalto en la composición de caucho.

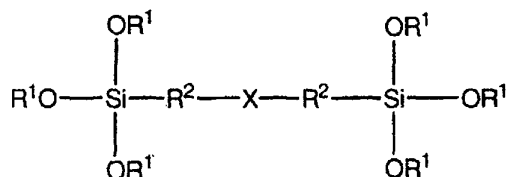
El sustrato metálico se puede incluso tratar con chorro de arena antes de aplicar las soluciones y mezclas de silanos según la presente invención. Por ejemplo, se puede tratar con chorro de arena un sustrato de acero (por ejemplo, de acero laminado en caliente) antes de la aplicación de las soluciones según la presente invención. Normalmente, el tratamiento con chorro de arena confiere una elevada rugosidad a la superficie y una cantidad importante de contaminantes, lo que crea dificultades a la hora de aplicar un revestimiento a dichos sustratos tratados con chorro de arena. Sin embargo, las soluciones y procedimientos según la presente invención permiten la formación de revestimientos de silano sobre sustratos tratados con chorro de arena.

Las composiciones de silano según la presente invención comprenden uno o más aminosilanos y uno o más silanos de polisulfuro de bis-sililo. Las soluciones no requieren el uso o la adición de silicatos o aluminatos y eliminan la necesidad de utilizar revestimientos de conversión de fosfato. Los silanos presentes en la solución de tratamiento pueden estar sustancialmente no hidrolizados. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "sustancialmente no hidrolizado" significa simplemente que el silano o silanos se aplican en estado puro (sin adición de disolventes) o a partir de una solución que no tiene agua. Sin embargo, debe apreciarse que dicho silano o silanos pueden absorber cierta cantidad de agua de la atmósfera, y de ahí el término "sustancialmente no hidrolizado" (el agua no se añade a propósito al silano o silanos).

Las soluciones de silano utilizadas en la presente invención pueden comprender uno o más aminosilanos sustancialmente no hidrolizados que presentan por lo menos un grupo amino secundario o terciario, con o sin

silanos adicionales o disolventes no acuosos. Se ha descubierto que estos aminosilanos no hidrolizados se secan dando lugar a una película dura a temperatura ambiente (por lo general, al cabo de 30 minutos o menos). El revestimiento de silano aplicado a partir de uno o más aminosilanos no hidrolizados se reticula fácilmente e incluso reticula otros silanos presentes en el revestimiento. Este descubrimiento resulta bastante sorprendente, ya que los conocimientos convencionales sugieren que los silanos sólo se deben aplicar a los metales en estado hidrolizado (es decir, a partir de una solución que incluye agua).

Los aminosilanos de bis-sililo preferidos que se pueden utilizar en la presente invención tienen dos grupos sililo trisustituídos en los que los sustituyentes se seleccionan individualmente entre el grupo constituido por alcoxi, ariloxi y aciloxi. De este modo, los aminosilanos de bis-sililo tienen la estructura general:



en la que cada grupo  $\text{R}^1$  se selecciona individualmente de entre el grupo constituido por: alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$  (preferentemente alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ ) y acilo  $\text{C}_2\text{-C}_{24}$  (preferentemente acilo  $\text{C}_2\text{-C}_4$ ). Los grupos  $\text{R}^1$  pueden ser idénticos o distintos. Preferentemente, cada grupo  $\text{R}^1$  se selecciona individualmente de entre el grupo constituido por: etilo, metilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, ter-butilo y acetilo.

Cada  $\text{R}^2$  presente en el aminosilano o aminosilanos es un grupo alifático sustituido o no sustituido, o un grupo aromático sustituido o no sustituido, y dichos grupos  $\text{R}^2$  pueden ser idénticos o distintos. Preferentemente, cada grupo  $\text{R}^2$  se selecciona de entre el grupo constituido por: alquilenos  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , alquenileno  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , arileno y alquilarileno. Más preferentemente, cada  $\text{R}^2$  es un grupo alquilenos  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  (particularmente propileno).

X es:

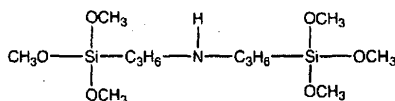


en el que cada  $\text{R}^3$  es un átomo de hidrógeno, un grupo alifático sustituido o no sustituido o un grupo aromático sustituido o no sustituido, y dichos grupos  $\text{R}^3$  pueden ser idénticos o distintos. Preferentemente, cada grupo  $\text{R}^3$  se selecciona de entre el grupo constituido por hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  y alquenilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ . Más preferentemente, todos los grupos  $\text{R}^3$  son átomos de hidrógeno.

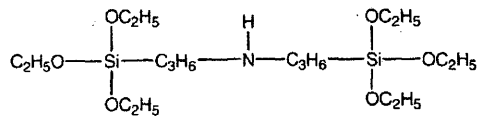
Por último, el grupo  $\text{R}^4$  presente en el aminosilano o aminosilanos es un grupo alifático sustituido o no sustituido o un grupo aromático sustituido o no sustituido. Preferentemente,  $\text{R}^4$  se selecciona de entre el grupo constituido por: alquilenos  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , alquenileno  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , arileno y alquilarileno. Más preferentemente, cada  $\text{R}^4$  es un grupo alquilenos  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  (particularmente etileno).

Entre los ejemplos de aminosilanos de bis-sililo preferentes que se pueden utilizar en la presente invención se encuentran:

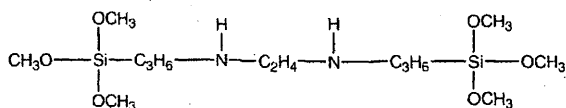
bis-(trimetoxisililpropil)amina (comercializada con el nombre comercial A-1170 por Witco):



bis-(trietoxisililpropil)amina:

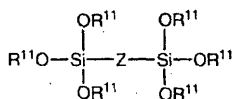


y bis-(trietoxisililpropil)etilendiamina:



5

Entre los silanos de polisulfuro de bis-sililo preferentes que se pueden utilizar en la presente invención se encuentran:



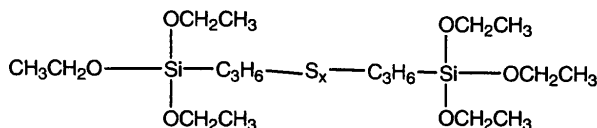
10

en los que cada  $\text{R}^{11}$  es tal como se ha descrito anteriormente. En las soluciones de silano hidrolizado según la presente invención, como mínimo una parte de los grupos  $\text{R}^1$  (y, preferentemente, todos o casi todos) se sustituyen por un átomo de hidrógeno. Z es  $-\text{Q}-\text{S}_x-\text{Q}-$ , en el que cada Q es un grupo alifático (saturado o insaturado) o un grupo aromático y x es un entero comprendido entre 2 y 10. En una forma de realización preferida, cada Q se selecciona individualmente entre el grupo que consiste en: alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$  (lineal o ramificado), alquenilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$  (lineal o ramificado), alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$  sustituido con uno o más grupos amino, alquenilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$  sustituido con uno o más grupos amino, bencilo y bencilo sustituido con alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ .

15

Entre los silanos de polisulfuro de bis-sililo particularmente preferidos se encuentran los sulfuros de bis-trietoxisililpropilo que presentan de 2 a 10 átomos de azufre. Dichos compuestos tienen la fórmula siguiente:

20



en la que x es un entero comprendido entre 2 y 10. Un compuesto particularmente preferente es el tetrasulfuro de bis-trietoxisililpropilo (también conocido como sulfato de bis-trietoxisililpropilo, o "TESPT"). Sin embargo, las formas comercializadas de TESPT (tales como el A-1289, disponible a través de Witco), están mezcladas con sulfuros de bis-trietoxisililpropilo que presentan entre 2 y 10 átomos de azufre. Dicho de otro modo, estas formas comercialmente disponibles de TESPT tienen una distribución de longitudes de cadena de sulfuro en la que predominan los sulfuros  $\text{S}_3$  y  $\text{S}_4$ .

30

### Revestimientos aplicados a partir de silanos no hidrolizados

Sorprendentemente, se ha descubierto que los silanos no hidrolizados se pueden aplicar directamente sobre el sustrato metálico con el fin no sólo de proporcionar protección contra la corrosión, sino también de proporcionar una mejor adhesión a las capas de polímero (tales como pinturas, adhesivos o cauchos). Preferentemente, se aplica por lo menos un aminosilano que tiene por lo menos un grupo amino secundario o terciario (tal como los aminosilanos de bis-sililo descritos anteriormente) al sustrato metálico en un estado sustancialmente no hidrolizado (es decir, los grupos  $\text{R}^1$  no están sustituidos por un átomo de hidrógeno). También se pueden mezclar uno o más silanos adicionales (organofuncionales o no organofuncionales) con el aminosilano, aunque incluso un aminosilano no hidrolizado proporciona protección contra la corrosión por sí mismo.

35

40

Entre los aminosilanos que se pueden aplicar a un sustrato metálico en un estado no hidrolizado se encuentran aminosilanos que presentan por lo menos un grupo amino secundario o terciario.

45

Entre los aminosilanos particularmente preferidos se encuentran los aminosilanos de bis-sililo descritos anteriormente Aminoetil-aminopropiltrimetoxi silano ("AEPS") y bis-(trietoxisililpropil)etilendiamina (un diaminosilano de bis-sililo).

El aminosilano o aminosilanos secundarios o terciarios no hidrolizados también se pueden combinar con uno o más silanos no hidrolizados adicionales, particularmente silanos organofuncionales, antes de la aplicación al sustrato metálico. De este modo, se puede adaptar el revestimiento de silano a la aplicación en particular. Mientras que uno o más aminosilanos secundarios o terciarios no hidrolizados proporcionan una película duradera y resistente a la corrosión, se ha descubierto que la adición de uno o más silanos no hidrolizados adicionales (particularmente silanos organofuncionales, tales como silanos de polisulfuro de bis-sililo), no sólo proporcionan resistencia a la corrosión, sino también adherencia a polímeros. El término "silano organofuncional" se refiere simplemente a un silano que tiene uno o más grupos de sililo trisustituídos y uno o más grupos organofuncionales.

Una forma de realización preferida según la presente invención comprende una mezcla de uno o más aminosilanos que presentan por lo menos un grupo amino secundario o terciario (particularmente los aminosilanos de bis-sililo descritos anteriormente) y uno o más silanos de polisulfuro de bis-sililo (tal como se ha descrito anteriormente), encontrándose los silanos en un estado sustancialmente no hidrolizado. El silano o silanos (ya sea un aminosilano o una mezcla de uno o más aminosilanos y uno o más silanos distintos) se pueden aplicar al sustrato metálico como una mezcla pura de silanos (es decir, sin disolventes ni agua), o pueden estar diluidos con un disolvente compatible (distinto del agua). Entre los disolventes adecuados se encuentran, por ejemplo, el etanol, el metanol, el propanol y el isopropanol. La dilución del silano o silanos no hidrolizados con un disolvente compatible permite controlar la densidad del silano.

Con el silano o silanos no hidrolizados se reviste directamente el sustrato metálico, por ejemplo por aplicación con un paño, inmersión o pulverización del silano (o mezcla de silanos) sobre el metal. A continuación, preferentemente, se seca el revestimiento de silano. Si la mezcla de silanos no hidrolizados aplicada al sustrato metálico sólo contiene aminosilanos, el revestimiento se seca preferentemente a temperatura ambiente. Alternativamente, el revestimiento de aminosilano se puede secar por calentamiento a una temperatura ambiente comprendida entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 250°C durante un período suficiente para formar una película seca (es decir, el revestimiento de silano).

Si la mezcla de silanos no hidrolizados aplicada sobre el sustrato metálico contiene un aminosilano (tal como un aminosilano de bis-sililo) y un silano organofuncional (por ejemplo, un silano de polisulfuro de bis-sililo), el revestimiento de silano se seca preferentemente por calentamiento del metal revestido a una temperatura comprendida entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 250°C (más preferentemente, a una temperatura comprendida entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 160°C) durante un período suficiente para formar una película seca (por ejemplo, comprendido entre aproximadamente 10 y aproximadamente 60 minutos). Sin embargo, debe apreciarse que el tiempo de secado variará, evidentemente, en función de la temperatura de secado, así como de la naturaleza del revestimiento de silano (por ejemplo, las concentraciones de silano, la cantidad de disolvente orgánico, etc.). De este modo, se pueden aplicar períodos más prolongados que los especificados. A medida que se seca el revestimiento, los silanos no hidrolizados se reticular parcialmente, formando un revestimiento de silano semirreticulado que no sólo proporciona una protección significativa contra la corrosión, sino también una mejor adherencia a los polímeros, tales como pinturas, adhesivos y cauchos (particularmente los cauchos vulcanizados con azufre). Cuando el revestimiento de silano no hidrolizado se utiliza para la adhesión a un polímero (particularmente a caucho vulcanizado con azufre), el metal revestido con silano se debe secar únicamente durante un período suficiente para formar una película seca (es decir, para que la película de silano quede semirreticulada). Cuando se pretende que la película de silano proporcione únicamente protección contra la corrosión, la misma se reticula (o se cura) por completo simplemente calentando el sustrato metálico revestido con silano durante un período más prolongado y/o a una temperatura más elevada. Aunque una película de silano totalmente reticulada no resulta deseable para la adhesión a un polímero, la misma proporciona una protección significativa contra la corrosión.

Las mezclas de silanos no hidrolizados según la presente invención se preparan simplemente mezclando los silanos entre sí en su estado puro, no hidrolizado, y en la proporción deseada. La mezcla de silanos resultante se puede diluir, si se desea, con un disolvente compatible. Si se utiliza un disolvente, la concentración total de silano debe ser por lo menos de aproximadamente 10% (en volumen), más preferentemente por lo menos de aproximadamente 25%.

En cuanto a la relación de aminosilano o aminosilanos no hidrolizados que tienen por lo menos un grupo amino secundario o terciario (es decir, aminosilano o aminosilanos de bis-sililo no hidrolizados) con respecto a otro silano o silanos no hidrolizados (tal como silano o silanos de polisulfuro de bis-sililo no hidrolizados), un amplio espectro de relaciones de silano dan resultados beneficiosos. Sin embargo, la relación de aminosilano o aminosilanos con respecto a otros silanos está comprendida preferentemente entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 10:1. Más preferentemente, particularmente cuando la mezcla de silanos hidrolizados se pretende utilizar para la adhesión a un caucho, dicha relación está comprendida entre aproximadamente 1:3 y aproximadamente 1:1.

Se ha descubierto que las composiciones de silanos no hidrolizados que tienen por lo menos un aminosilano secundario o terciario (particularmente por lo menos un aminosilano de bis-sililo) proporcionan un revestimiento de silano altamente resistente a la corrosión. Cuando las composiciones de silano incluyen uno o más silanos organofuncionales (particularmente por lo menos un silano de polisulfuro de bis-sililo), el revestimiento de silano



resultante proporciona una mayor adhesión a los polímeros (tales como pinturas, adhesivos y gomas). De hecho, la adhesión a cauchos vulcanizados con azufre es incluso mayor que la proporcionada por las soluciones de silano hidrolizado según la presente invención. Las composiciones de silano hidrolizado según la presente invención proporcionan niveles inesperadamente elevados de adhesión a una variedad de composiciones de caucho, incluido el caucho vulcanizado con azufre, tal como sistemas de caucho de alto contenido en azufre, sistemas de caucho de bajo contenido en azufre, sistemas de caucho de vulcanización eficiente (EV) y sistemas de caucho semi-EV.

Las composiciones de silano no hidrolizado según la presente invención también proporcionan una mayor adhesión a otras capas de polímero, tales como distintos tipos de pinturas. Los ensayos han puesto de manifiesto que los revestimientos de silano según la presente invención proporcionan una mayor protección a la corrosión y una mayor adherencia a una gran variedad de pinturas y sistemas de pintura, incluidas pinturas de poliéster, poliuretano, epoxi y acrílicas (o combinaciones de las mismas). Estas pinturas pueden ser basadas en agua, basadas en disolvente o incluso pinturas en polvo. De este modo, la presente solicitud no se limita a revestimientos de silano para mejorar la protección a la corrosión o la adhesión al caucho.

Los revestimientos proporcionados por las composiciones de silano no hidrolizado según la presente invención son también muy estables. En consecuencia, se puede aplicar una capa de polímero mucho después de disponer el revestimiento de silano sobre el sustrato metálico, y el metal revestido de silano (sin ninguna capa de polímero) se puede exponer a la intemperie sin sufrir efectos perjudiciales significativos. Así, los revestimientos de silano proporcionados por las composiciones de silano no hidrolizado según la presente invención proporcionan un elevado nivel de protección contra la corrosión, incluso sin presentar ninguna capa de polímero, y todavía proporcionan una mejor adherencia a los polímeros, incluso tras una prolongada exposición a la intemperie.

### Ejemplos

Se utilizaron composiciones de silano no hidrolizado. A menos que se indique lo contrario, todos los revestimientos de silano se aplicaron a partir de silanos puros (A1170 puro o una mezcla que consiste solamente en A1170 y A1289 en la proporción indicada). Tras mezclar los silanos, la mezcla de silanos resultante se aplicó sobre el metal (que se había limpiado con disolvente, limpiado con una solución alcalina, enjuagado con agua y secado) utilizando una toalla de papel. A menos que se indique lo contrario, el revestimiento de silano aplicado de este modo se secó durante una hora a 150°C.

En la mayor parte de los ensayos de adhesión a caucho que se describen a continuación, se utilizaron tres tipos de formulaciones de caucho vulcanizado con azufre: (1) un compuesto típico de alambón de refuerzo de neumáticos con un promotor de la adherencia de cobalto; (2) un compuesto típico de alambón de refuerzo de neumáticos sin promotor de la adherencia de cobalto; y (3) un compuesto de bajo contenido en azufre utilizado, por ejemplo, en aplicaciones de montaje del motor. Las formulaciones utilizadas se indican a continuación (en partes por peso).

### Formulaciones de caucho

	Compuesto 1	Compuesto 2	Compuesto 3
Caucho NatSyn	100,0	100,0	---
caucho natural (SMR-5)	---	---	---
Óxido de cinc	10,0	10,0	3,0
Ácido esteárico	1,2	1,2	2,0
Negro de carbono	60,0 (N326)	60,0 (N326)	50,0 (N330)
Santoflex 13	1,0	1,0	2,0
Sundex 790	---	---	10,0
Naftenato de cobalto 10%	2,0	---	---
Vulkacit DZ	0,5	0,5	---
PVI	0,2	0,2	---
Azufre insoluble (20% de aceite)	7,0	7,0	---
Cera microcristalina	---	---	2,0
CBS	---	---	1,4
Azufre	---	---	2,5

Con el fin de evaluar la adhesión al caucho proporcionada por los revestimientos de silano, se dispuso una capa de la composición de caucho no vulcanizado especificada entre dos paneles revestidos con silano. La mitad de cada panel metálico se protegió del caucho mediante una película de Mylar con el fin de impedir la adhesión en esa zona. A continuación, el artículo compuesto se curó en una prensa hidráulica a 160°C (8 minutos para el compuesto de caucho 1, 11 minutos para el compuesto de caucho 2 y 5 minutos para el compuesto de caucho 3). Después del curado, se midió la fuerza de adherencia tirando de la parte de cada panel metálico no unida al caucho curado (gracias a la película de Mylar) en dirección opuesta al caucho utilizando un medidor de ensayo de tracción Instron (Instron 4465) con una velocidad de travesaño de 2,54 cm/min. La fuerza necesaria para separar el compuesto se indica en la tabla junto con el modo de fallo. Un modo de fallo "100% interfaz" hace referencia a que el metal se separó del caucho, mientras que "fallo de cohesión" hace referencia a que el propio caucho falló antes que la unión entre el metal y el caucho.

**Ejemplo 1**

Se recubrieron paneles de latón 63/67 con silanos no hidrolizados y se estudió la adhesión a caucho tal como se ha descrito anteriormente:

Silano, conc.	Compuesto de caucho	Instron N	Modo de fallo
Blanco	1	800 ± 50	100% cohesión
A1170:A1289 = 1:3	1	685 ± 80	75% cohesión
Blanco	2	450 ± 30	60% cohesión
A1170:A1289 = 1:3	2	926 ± 70	90% cohesión
Blanco	3	380 ± 33	100% interfaz
A1170:A1289 = 1:3	3	679 ± 49	70% cohesión

Aunque el caucho vulcanizado con azufre que presenta un promotor de la adhesión de cobalto se adhiere bien al latón 63/67 sin revestimiento, la mezcla A1170/A1289 no hidrolizada proporcionó una excelente adhesión a las tres formulaciones de caucho (con o sin el promotor de adhesión de cobalto). De este modo, las mezclas de silanos según la presente invención permiten la eliminación del promotor de adhesión de cobalto y proporcionan una mejor protección contra la corrosión.

**Ejemplo 2**

Se recubrieron paneles de aleación de latón 360 y aleación de latón 260 con silanos no hidrolizados y se adhirieron a una composición de caucho del mismo modo que en el ejemplo 1. A continuación, se estudió la adhesión a caucho según la norma ASTM D429 (B), cuyos resultados se indican a continuación.

Metal	Silano, conc.	Compuesto de caucho	Adhesión N/mm
Aleación de latón 360	Blanco	1	0
	Blanco	2	0
	A1170:A1289 = 1:3	2	10,46 ± 1,6
Aleación de latón 260	Blanco	1	12,13 ± 3,0
	Blanco	2	10,23 ± 3,6
	A1170:A1289 = 1:3	2	11,14 ± 1,4

Tal como indican los resultados anteriores, las mezclas de silanos no hidrolizados según la presente invención proporcionan una excelente adherencia a caucho en una variedad de aleaciones de latón, incluyendo aleación de latón 360 (que no se adhiere a caucho vulcanizado con azufre).

**Ejemplo 3**

Se revistieron los paneles de CRS con silanos no hidrolizados y se estudió la adhesión a caucho del mismo modo que en el ejemplo 1:

Silano, conc.	Compuesto de caucho	Instron N	Modo de fallo
Blanco	2	0	100% interfaz
A1170:A1289 = 1:3*	2	325 ± 36	10% cohesión
A1170:A1289 = 1:3**	2	752 ± 124	2 muestras ≈ 80% de fallo de cohesión, 1 muestra ≈ fallo de cohesión
A1170:A1289 = 1:3**	2	476 ± 296	1 muestra ≈ 80% de fallo de cohesión, 2 muestras ≈ 30% de fallo de cohesión
A1170:A1289 = 1:1*	2	284 ± 34	10% cohesión
A1170:A1289 = 1:1**	2	398 ± 163	≈ 20% fallo de cohesión
A1170:A1289 = 1:1**	2	261 ± 39	10% fallo de cohesión
Blanco	3	0	100% interfaz
A1170:A1289 = 1:3**	3	209 ± 29	100% interfaz
* la mezcla de silanos había envejecido durante 2 días			
** la mezcla de silanos había envejecido durante una semana			

De nuevo, las grandes diferencias en los valores de adhesión indicadas en la tabla anterior se deben, en parte, a la naturaleza del ensayo utilizado. En consecuencia, se considera que el modo de fallo es más significativo. Los resultados anteriores demuestran que las mezclas no hidrolizadas de A1170 y A1289 proporcionan una adhesión al caucho aún mayor que las soluciones de silano hidrolizado según la presente invención. Este hecho resulta sorprendente, ya que los conocimientos convencionales indican que los silanos se deben aplicar a los metales en estado hidrolizado antes que sustancialmente no hidrolizado. Además, se ha descubierto que, mientras que el A1289 no hidrolizado no forma una película seca por sí solo, cuando se combina con el A1170 no hidrolizado proporciona un revestimiento de silano reticulado de calidad superior. Este revestimiento de silano muy reticulado no sólo proporciona una mejor adhesión a los cauchos y otros polímeros (como pinturas), sino también una excelente protección contra la corrosión (incluso sin la presencia de una capa de polímero sobre los revestimientos de silano).

#### Ejemplo 4

Los paneles de EGS se recubrieron con silanos no hidrolizados y se estudió la adhesión a caucho del mismo modo que en el ejemplo 1:

Silano, conc.	Compuesto de caucho	Instron N	Modo de fallo
Blanco	2	0	100% interfaz
A1170:A1289 = 1:3*	2	567 ± 200	2 muestras ≈ 80% de fallo de cohesión, 1 muestra ≈ 30% de fallo de cohesión
A1170:A1289 = 1:3**	2	629 ± 132	1 muestra ≈ 80% de fallo de cohesión, 2 muestras ≈ 40% de fallo de cohesión
A1170:A1289 = 1:3**	2	422 ± 73	20% fallo de cohesión
A1170:A1290 = 1:1*	2	640 ± 70	85-90% cohesión
A1170:A1289 = 1:1**	2	606 ± 124	≈ 40-50% fallo de cohesión
A1170:A1289 = 1:1**	2	433 ± 245	1 muestra ≈ 80% de fallo de cohesión, 2 muestras ≈ 20% de fallo de cohesión
Blanco	3	0	100% interfaz
A1170:A1289 = 1:3**	3	534 ± 157	2 muestras ≈ 60% de fallo de cohesión, 1 muestra ≈ 40% de fallo de cohesión
A1170:A1289 = 1:1**	3	391 ± 135	≈ 30% fallo de cohesión

\* la mezcla de silanos había envejecido durante 2 días

\*\* la mezcla de silanos había envejecido durante una semana

**Ejemplo 5**

Los paneles de NedCinc (una aleación de cinc y titanio) se recubrieron con silanos no hidrolizados y se estudió la adhesión a caucho del mismo modo que en el ejemplo 1:

5

Silano, conc.	Compuesto de caucho	Instron N	Modo de fallo
A1170:A1289 = 1:3*	2	434 ± 131	50% fallo de cohesión
* la mezcla de silanos había envejecido durante 2 días			

**Ejemplo 6**

Con el fin de evaluar la estabilidad de la unión del aluminio al caucho utilizando silanos no hidrolizados, se recubrieron los paneles de aluminio con silanos no hidrolizados. En este ensayo se utilizaron las composiciones de caucho SBR, NBR y EPDM y las formulaciones de caucho fueron las siguientes:

10

	SBR	NBR
SBR 1500	100,0	---
NBR	---	100,0
Óxido de cinc	5,0	5,0
Ácido esteárico	2,0	2,0
Coadyuvante de transformación	4,0	---
DOP	---	10,0
Negro de carbono	50,0 (N330)	30,0 (N770) 70,0 (N550)
MBTS	1,0	---
TMTD	0,5	2,0
Azufre	2,0	1,5
CBS	---	1,0

	EPDM 1	EPDM 2
Vistalon 2504	100,0	---
Vistalon 5630/5300	---	50,0/50,0
Óxido de cinc	5,0	5,0
Ácido esteárico	1,0	1,0
Aceites aromáticos	35,0	---
Aceite nafténico	---	60,0
Negro de carbono	60,0 (N990) 70,0 (N550)	75,0 (N990) 75,0 (N550)
TMTD	0,6	2,0
MBTS	1,0	---
CBS	---	2,0
ZDBC	2,0	---
DTDM	---	2,0
Azufre	2,0	0,3

Las composiciones de caucho vulcanizado se aplicaron a paneles revestidos con silano y a continuación se curaron en condiciones estándar de curado. Se estudió la adhesión a caucho según la norma ISO 813 (equivalente a la norma ASTM D429B) y se evaluó cualitativamente. Los paneles fueron evaluados inmediatamente después del curado y tras el tiempo de exposición especificado en agua a 100°C.

5

Silano, conc.	Compuesto de caucho	Adherencia* tras un tiempo de exposición en agua a 100°C de:				
		Inicial	24 h	48 h	72 h	168 h
A1170:A1289 = 1:3	EPDM 1	3,8	3,5	3,5	3,5	3,5
A1170:A1289 = 1:3	EPDM 2	3,5	3,4	3,4	3,4	3,0
A1170:A1289 = 1:3	SBR	4	4	3,8	3,8	3,8
A1170:A1289 = 1:3	NBR	4	4	4	4	4

\*4 = ≥ 95% fallo de caucho (es decir, de cohesión)  
 3 = alta resistencia, rotura parcial, > 10% de fallo de caucho  
 2 = resistencia media a la separación - rotura interfacial  
 1 = resistencia baja a la separación  
 0 = sin unión

**Ejemplo 7**

Se adhirieron otros metales a caucho del mismo modo que en el ejemplo 6 utilizando una mezcla de A1170 no hidrolizado y A1289 no hidrolizado (relación de 1:3). La adhesión a caucho se evaluó según la norma ISO 813 y los resultados de adhesión se presentan a continuación (en N/mm).

10

Metal	Compuesto de caucho	Adherencia (N/mm) tras un tiempo de exposición en agua a 100°C de:			
		Inicial	72 h	168 h	336 h
Acero inoxidable 304	EPDM 1	6,1 8,0	7,1	6,1 8,5	8,1
Acero al carbono 1010	EPDM1	8,3 6,3	6,0	7,4 5,1	4,9
Aluminio	EPDM 1	5,3	5,9	6,1	
Latón 70/30	EPDM 1	7,9	6,5	6,8	
Acero inoxidable 304	NBR	12,9	9,9	11,4	
Acero al carbono 1010	NBR	14,6	10,4	15,3	
Aluminio	NBR	8,6	7,8	10,4	
Latón 70/30	NBR	15,1	9,34	8,7	
Acero inoxidable 304	EPDM 3	8,9	8,5	5,6	
Acero al carbono 1010	NBR 2	20,6	10,3	9,4	

“EPDM 3” y “NBR 2” eran cauchos EPDM y NBR estándar vulcanizados con peróxido, respectivamente.

15

**Ejemplo 8**

Con el fin de examinar el efecto de envejecimiento del silano, se unió acero bajo en carbono (SAE C-1018) a caucho del mismo modo que en el ejemplo 7 (silanos no hidrolizados, A1170:A1289 = 1:3). La adhesión a caucho también se examinó según la norma ASTM D429B.

20

Edad de la mezcla de silanos	Resistencia a la separación, N/mm	Modo de fallo
Fresca	11,7 ± 1,5	100% cohesión
2,5 semanas	11,2 ± 1,3	100% cohesión
8 semanas	13,0 ± 0,8	100% cohesión

**Ejemplo 9**

5 Con el fin de examinar el efecto de la concentración de silano en los sistemas no hidrolizados según la presente invención, se unió CRS a caucho del mismo modo que en el ejemplo 7 (silanos no hidrolizados, A1170:A1289 = 1:3). La adhesión a caucho también se examinó del mismo modo que en el ejemplo 8.

Silano, conc.	Compuesto de caucho	Fuerza de adhesión (N/mm)	Modo de fallo
100% silanos (A1170:A1289 = 1:3)	2	11,7 ± 1,5	100% cohesión
50% silanos en etanol	2	9,5 ± 1,7	100% cohesión
25% silanos en etanol	2	10,4 ± 4,4	90% cohesión
100% silanos (A1170:A1289 = 1:3)	3	10,2 ± 2,3	80% cohesión

10 Tal como se ha señalado anteriormente, las mezclas de silanos no hidrolizados según la presente invención se pueden aplicar como silanos puros (es decir, sin disolventes), o con cantidades significativas de disolventes no acuosos (tal como etanol o metanol).

**Comparación de la protección contra la corrosión proporcionada por silanos hidrolizados y no hidrolizados**

15 **Ejemplo 10**

Con el fin de examinar la protección contra la corrosión proporcionada por las composiciones de silano hidrolizadas y no hidrolizadas según la presente invención, se aplicaron revestimientos de silano a paneles de aluminio puro. Las soluciones de silano hidrolizado se prepararon y aplicaron de la manera siguiente:

20 Para cada una de las soluciones de silano, se mezcló la concentración indicada (en volumen) del silano con alcohol (metanol o etanol) y una cantidad de agua equivalente a la concentración de silano. Por ejemplo, se preparó una solución de A1170 al 5% mezclando un 5% de A1170, un 5% de agua y un 90% de etanol (en volumen). El pH se ajustó a la cantidad indicada mediante la adición de ácido acético según necesidad. La solución de silano se agitó por lo menos durante 24 horas para completar la hidrólisis. Para las mezclas de A1170 y A1289, los silanos se hidrolizaron por separado del mismo modo (5% de silano, 5% de agua y 90% de alcohol). Tras por lo menos 24 horas de hidrólisis, las dos soluciones de silano se mezclaron para obtener la relación indicada de A1170:A1289, siendo la concentración total de silano en las soluciones de silano mixtas del 5% en todos los casos.

30 Los paneles de CRS se limpiaron mediante ultrasonidos en acetona, hexano y metanol. A continuación, dichos paneles se limpiaron con solución alcalina del modo habitual, se enjuagaron con agua desionizada y se secaron por soplado de aire caliente. A continuación, los paneles se sumergieron en la solución de silano durante 30-45 segundos y posteriormente se secaron.

35 Los silanos no hidrolizados se prepararon y aplicaron tal como se ha descrito en el ejemplo 1. A continuación, se introdujeron los paneles revestidos con silano en una solución al 3% de NaCl durante 192 horas. Se evaluó la corrosión cualitativamente y los resultados se muestran a continuación.

Solución de silano	pH	Condiciones de curado	Observaciones en la superficie
Blanco	N/A	---	hoyos de gran tamaño, distribuidos uniformemente
A1170, hidrolizado, solución al 5%	8	secado a temperatura ambiente <sup>a</sup>	hoyos pequeños, distribuidos uniformemente
A1289, hidrolizado, solución al 5%	8	secado a temperatura ambiente	aspecto casi idéntico al original
5% A1170 + 5% A1289, hidrolizados	8	secado a temperatura ambiente	aspecto casi idéntico al original
A1170 puro, sin hidrolizar	N/A	160°C durante 30 min	aspecto original
mezcla 1:1 de A1170 y A1289, no hidrolizados (sin disolventes)	N/A	160°C durante 30 min	aspecto casi idéntico al original

5 Tal como se muestra en la tabla anterior, la mezcla de A1170 y A1289 hidrolizados proporcionó una excelente protección contra la corrosión (superior a la proporcionada por A1170 hidrolizado solo y por lo menos equivalente a la proporcionada por A1289 hidrolizado solo). Los silanos no hidrolizados (incluido el A1170 puro, así como la mezcla A1170/A1289) también proporcionaron una excelente protección contra la corrosión. De este modo, las soluciones de silano y los procedimientos según la presente invención no sólo proporcionan una mejor adherencia a polímeros, sino que también proporcionan protección contra la corrosión (con o sin una capa de polímero sobre el revestimiento de silano).

10 La protección contra la corrosión proporcionada por los procedimientos de la invención en CRS y EGS también se midió cuantitativamente mediante la realización de ensayos estándares de polarización electroquímica. Los resultados de estos ensayos se indican a continuación, en los que la velocidad de corrosión se expresa en milímetros por año.

Solución de silano	pH	Condiciones de curado	Velocidad de corrosión (mm/año)
CRS			
Blanco	N/A	---	143,4
A1170, hidrolizado, solución al 2%	8	100°C durante 10 min	36,6
A1289, hidrolizado, solución al 2%	4,5-5	100°C durante 10 min	5,7
A1170 puro, sin hidrolizar	N/A	secado a temperatura ambiente	5,6
mezcla 1:3 de A1170 y A1289, no hidrolizados (sin disolventes)	N/A	160°C durante 40 min	2,4
EGS			
A1170, hidrolizado, solución al 2%	8	100°C durante 10 min	30,7
A1289, hidrolizado, solución al 2%	4,5-5	100°C durante 10 min	0,78
A1170 puro, sin hidrolizar	N/A	secado a temperatura ambiente	3,7
mezcla 1:3 de A1170 y A1289, no hidrolizados (sin disolventes)	N/A	160°C durante 40 min	1,5

### 15 Ejemplo 11

20 Con el fin de examinar la protección contra la corrosión proporcionada por las composiciones de silano según la presente invención en aleaciones de magnesio, se aplicó un revestimiento de silano a un panel de aleación de magnesio AZ31-B del modo descrito anteriormente. Debe apreciarse que tanto el panel revestido con silano como el control sin revestimiento se limpiaron inicialmente en una solución de ácido crómico con el fin de eliminar la capa de grafito presente sobre los paneles. La solución de silano comprende una mezcla 1:1 no hidrolizada de A-1170 y A1289. La película de silano resultante se secó a temperatura ambiente durante 24 horas. A continuación, se sometieron el panel de magnesio revestido con silano y un panel de magnesio sin revestimiento a dos horas de ensayo de niebla salina neutra con el fin de evaluar la protección contra la corrosión. El panel sin tratar mostró una enorme cantidad de picaduras, así como una corrosión uniforme y galvánica. El panel tratado con silano no mostró ninguna corrosión galvánica y muchas menos picaduras y corrosión uniforme que el panel no tratado. Por lo tanto, las soluciones de silano y los procedimientos según la presente invención proporcionan protección contra la corrosión a aleaciones de magnesio (con o sin una capa de polímero sobre el revestimiento de silano).

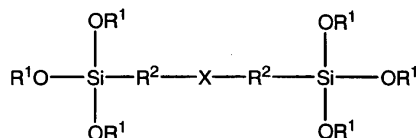
## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para tratar un sustrato metálico, que comprende:

5 (a) proporcionar un sustrato metálico;

(b) aplicar un revestimiento de una composición de silano sobre dicho sustrato metálico, comprendiendo dicha composición de silano por lo menos un aminosilano sustancialmente no hidrolizado que presenta uno o más grupos amino secundarios o terciarios, en el que dicho aminosilano comprende

10 un aminosilano de bis-sililo que presenta la fórmula



15 en la que:

cada  $\text{R}^1$  se selecciona individualmente de entre el grupo constituido por: alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{24}$  y acilo  $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ ;

20 cada  $\text{R}^2$  se selecciona individualmente de entre el grupo constituido por: grupos alifáticos sustituidos, grupos alifáticos no sustituidos, grupos aromáticos sustituidos y grupos aromáticos no sustituidos; y  
X es:



25 en el que cada  $\text{R}^3$  se selecciona individualmente de entre el grupo constituido por: hidrógeno, grupos alifáticos sustituidos y no sustituidos, y grupos aromáticos sustituidos y no sustituidos; y

$\text{R}^4$  se selecciona de entre el grupo constituido por: grupos alifáticos sustituidos y no sustituidos, y grupos aromáticos sustituidos y no sustituidos; y

30 (c) adherir un revestimiento de polímero al revestimiento de silano sobre el sustrato metálico.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que cada grupo  $\text{R}^1$  se selecciona individualmente de entre el grupo constituido por: etilo, metilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, ter-butilo y acetilo.

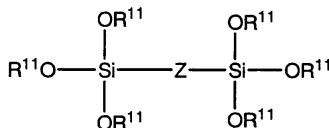
35 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que cada grupo  $\text{R}^2$  se selecciona individualmente de entre el grupo constituido por: hidrógeno, etilo, metilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, ter-butilo y acetilo.

40 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho aminosilano se selecciona de entre el grupo constituido por: bis-(trimetoxisililpropil)amina, bis-(trietoxisililpropil)amina y bis-(trietoxisililpropil)etilendiamina.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha composición de silano comprende además por lo menos un silano adicional sustancialmente no hidrolizado.

45 6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha composición de silano comprende además por lo menos un silano de polisulfuro de bis-sililo sustancialmente no hidrolizado.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicho silano de polisulfuro de bis-sililo comprende:



50



en el que cada R<sup>11</sup> es un grupo alquilo o acetilo y Z es -Q-S<sub>x</sub>-Q-, en el que cada Q es un grupo alifático o aromático y x es un entero de 2 a 10.

5 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que cada R<sup>11</sup> se selecciona individualmente de entre el grupo constituido por: etilo, metilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, ter-butilo y acetilo.

10 9. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que cada Q se selecciona individualmente de entre el grupo constituido por: alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (lineal o ramificado), alquenodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> (lineal o ramificado), alcanodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> sustituido con uno o más grupos amino, alquenodiilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> sustituido con uno o más grupos amino, bencilo y bencilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

10. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicho por lo menos un silano de polisulfuro de bis-sililo comprende un sulfuro de bis-(trietoxisililpropilo) que presenta de 2 a 10 átomos de azufre.

15 11. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicho por lo menos un silano de polisulfuro de bis-sililo comprende tetrasulfuro de bis-(trietoxisililpropilo).

20 12. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la relación de aminosilanos de bis-sililo con respecto a silanos de polisulfuro de bis-sililo en dicha composición de silano está comprendida entre 1:10 y 10:1.

13. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la relación de aminosilanos de bis-sililo con respecto a silanos de polisulfuro de bis-sililo en dicha composición de silano está comprendida entre 1:3 y 1:1.

25 14. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicha composición de silano comprende además un disolvente no acuoso.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que dicho disolvente se selecciona de entre el grupo constituido por: etanol, metanol, propanol e isopropanol.

30 16. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha composición de silano está constituida esencialmente por lo menos por un aminosilano de bis-sililo sustancialmente no hidrolizado y por lo menos un silano de polisulfuro de bis-sililo sustancialmente no hidrolizado y un disolvente opcional.

35 17. Procedimiento según la reivindicación 16, en el que dicha composición de silano está constituida esencialmente por lo menos por un aminosilano de bis-sililo sustancialmente no hidrolizado, dicho por lo menos un silano de polisulfuro de bis-sililo sustancialmente no hidrolizado, y un disolvente no acuoso.

18. Procedimiento según la reivindicación 6, que comprende además la etapa de secado de dicho revestimiento de composición de silano.

40 19. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha capa de polímero comprende caucho.

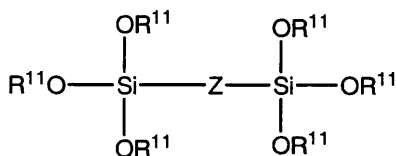
45 20. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que dicha capa de polímero comprende un caucho vulcanizado con azufre.

21. Composición de silano que comprende:

50 por lo menos un aminosilano sustancialmente no hidrolizado que presenta uno o más grupos amino secundarios o terciarios seleccionados de entre el grupo constituido por: bis-(trimeoxisililpropil)amina, bis-(trietoxisililpropil)amina y bis-(trietoxisililpropil)etilendiamina; y

por lo menos otro silano sustancialmente no hidrolizado que comprende un silano de polisulfuro de bis-sililo.

55 22. Composición de silano según la reivindicación 21, en la que dicho silano de polisulfuro de bis-sililo comprende:



en la que cada grupo R<sup>11</sup> es un grupo alquilo o acetilo y Z es -Q-S<sub>x</sub>-Q-, en el que cada Q es un grupo alifático o aromático y X es un entero de 2 a 10.

23. Composición de silano según la reivindicación 21, en la que dicho por lo menos un silano de polisulfuro de bis-sililo comprende un sulfuro de bis-(trietoxisililpropilo) que presenta de 2 a 10 átomos de azufre.
- 5 24. Composición de silano según la reivindicación 21, en la que la relación de aminosilanos de bis-sililo con respecto a silanos de polisulfuro de bis-sililo en dicha composición de silano está comprendida entre aproximadamente 1:10 y 10:1.
- 10 25. Composición de silano según la reivindicación 21, en la que dicha composición de silano comprende además un disolvente no acuoso.
- 15 26. Composición de silano según la reivindicación 21, en la que dicha composición de silano está constituida esencialmente por dicho por lo menos un aminosilano sustancialmente no hidrolizado y dicho por lo menos un silano de polisulfuro de bis-sililo sustancialmente no hidrolizado.