

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 551**

51 Int. Cl.:

C09D 5/10 (2006.01)

C09D 201/10 (2006.01)

C23F 11/10 (2006.01)

B05D 1/02 (2006.01)

B05D 1/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05708604 .3**

96 Fecha de presentación: **10.02.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1713869**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.10.2006**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE REVESTIMIENTO ANTICORROSIÓN EN DISPERSIÓN ACUOSA QUE
COMPRENDE UN TITANATO Y/O UN CIRCONATO ORGÁNICOS.**

30 Prioridad:
11.02.2004 FR 0401349

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.01.2012

73 Titular/es:
**NOF METAL COATINGS EUROPE
120, RUE GALILÉE ZAET DE CREIL / SAINT-
MAXIMIN
60100 CREIL, FR**

72 Inventor/es:
ESPINOSA, Antonio, F.

74 Agente: **Curell Aguilá, Mireya**

ES 2 371 551 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento anticorrosión en dispersión acuosa que comprende un titanato y/o un circonato orgánicos.

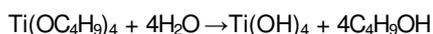
5 La presente invención se refiere a una composición de revestimiento anticorrosión para piezas metálicas, que se basa en un metal en partículas en dispersión acuosa que comprende un titanato o un circonato orgánico compatible en fase acuosa o en fase orgánica, opcionalmente un ligante a base de silano, y agua.

10 En el contexto de la presente invención, las expresiones "titanato(s) compatible(s) en fase orgánica" y "circonato(s) compatible(s) en fase orgánica" hacen referencia a los titanatos y circonatos orgánicos no compatibles con el agua, es decir no solubles en una composición acuosa, y que además son sensibles a la humedad y al agua (reacción de hidrólisis).

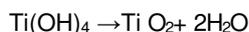
15 En el contexto de la presente invención, las expresiones "titanato(s) compatible(s) en fase acuosa" y "circonato(s) compatible(s) en fase acuosa" se refieren a los titanatos y circonatos orgánicos que son compatibles con el agua, es decir son solubles, emulsionables o dispersables en una composición acuosa. Estos compuestos son en general titanatos orgánicos y circonatos orgánicos que se han estabilizado mediante quelatación, y que asimismo se denominan "titanato(s) (orgánico(s)) quelatado(s)" y "circonato(s) (orgánico(s)) quelatado(s)".

20 Los titanatos orgánicos, así como los circonatos orgánicos, compatibles en fase orgánica pueden utilizarse en composiciones anhidras como catalizadores, agentes reticulantes, agentes de tratamiento de superficie, promotores de adhesión o agentes anticorrosivos. No obstante, estos titanatos orgánicos, así como los circonatos orgánicos, presentan la desventaja de ser muy sensibles al agua y a la humedad, ya que se hidrolizan muy rápidamente. Por ejemplo, en el caso de la hidrólisis del titanato de tetra-n-butilo, tienen lugar las reacciones siguientes:

1) conversión del titanato orgánico en óxido de titanio hidratado $Ti(OH)_4$:



2) a continuación, formación de dióxido de titanio TiO_2 :



35 Por lo tanto, para evitar la formación de dióxido de titanio, los titanatos y circonatos compatibles en fase orgánica deben utilizarse en unas condiciones anhidras estrictas. En consecuencia, la preparación de composiciones anhidras que comprenden un titanato o un circonato compatible en fase orgánica está ligada a unas precauciones de manejo muy restrictivas si se desea evitar la hidrólisis del titanato orgánico hasta dióxido de titanio en contacto con el aire, la humedad o las trazas de agua.

40 La resistencia a la humedad de los titanatos o circonatos compatibles en fase orgánica puede aumentarse sustituyendo los grupos alcoxi por agentes quelatantes. Estos agentes quelatantes contienen grupos funcionales que contienen átomos de oxígeno o nitrógeno que estabilizan el titanato o el circonato orgánico. Los titanatos o circonatos orgánicos en forma quelatada pueden asimismo ser solubles en agua, preferentemente en presencia de un ácido débil como el ácido acético. Por ejemplo, en la patente US nº 4.495.156, se describen titanatos en forma acuosa quelatada (TYZOR AA que es un titanato compatible en fase orgánica, TYZOR LA y TYZOR TE que son titanatos compatibles en fase acuosa) que permiten mejorar la adhesión a un sustrato de la composición que los comprende.

50 La velocidad de hidrólisis de los titanatos y circonatos orgánicos depende del tamaño y la complejidad del grupo alquilo (cuanto más se incrementa el tamaño del grupo alquilo, más se reduce la velocidad de hidrólisis). Esta es la razón por la cual los titanatos y los circonatos orgánicos en forma quelatada son menos sensibles a la hidrólisis que los titanatos de tetraalquilo o los circonatos de tetraalquilo.

55 En la patente US nº 4.224.213, se describen unas composiciones de revestimiento que comprenden un silicato de alquilo de cadena corta de fórmula $Si(OR)_4$, un titanato o circonato de alquilo de cadena corta y polvo de cinc. Esta composición de revestimiento se reticula mediante la reacción del silicato y el titanato con la humedad del aire. Los ejemplos de esta patente demuestran que la adición de silicato permite mejorar la resistencia a la humedad de los titanatos orgánicos. Esta composición de revestimiento es una composición orgánica que no contiene ninguna cantidad de agua. El silicato, al contrario que el silano, no permite la adhesión de la composición que lo comprende a un sustrato.

60 En el documento EP 0 808 883, se describe una composición acuosa de revestimiento, a base de un metal en partículas libre de cromo, elaborada para su aplicación a un sustrato. Una vez que la composición se ha aplicado al sustrato, esta se somete a endurecimiento por calor para proporcionar a dicho sustrato una protección contra la corrosión. Para aumentar la resistencia a la corrosión del sustrato revestido, el sustrato revestido puede revestirse

opcionalmente con una capa complementaria que comprende, por ejemplo, un material de sílice.

5 Sorprendentemente, se han añadido con éxito titanatos orgánicos y/o circonatos orgánicos a una composición acuosa, independientemente de si se encuentran en forma quelatada o no y si son compatibles o no en fase acuosa. Asimismo, se ha descubierto que la aplicación a un sustrato metálico de una composición de revestimiento acuosa a base de un metal en partículas que comprende titanatos orgánicos y/o circonatos orgánicos permite aumentar la resistencia a la corrosión del sustrato. Puesto que los resultados de anticorrosión obtenidos son adecuados, el sustrato revestido mediante dicha composición no necesita ninguna capa complementaria de revestimiento anticorrosión. Además, se obtiene un revestimiento cuya flexibilidad y resistencia al impacto es de muy buena calidad, lo cual resulta particularmente ventajoso en el caso del revestimiento anticorrosión de los tornillos.

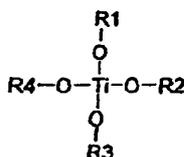
La presente invención se refiere a una composición de revestimiento anticorrosión de piezas metálicas a base de un metal en partículas en dispersión acuosa que comprende, en las proporciones (porcentajes en peso) siguientes:

- 15
- un titanato y/o un circonato orgánico: 0,3 a 24%;
 - un metal en partículas o una mezcla de metales en partículas: 10 a 40%;
 - un ligante a base de silano: 1 a 25%;
 - agua: c.s.p. 100%;

20 con la condición de que la suma del titanato orgánico y/o de circonato orgánicos y del ligante a base de silano esté comprendida entre 5 y 25%.

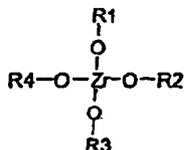
25 La composición comprende ventajosamente entre un 0,5 y un 19% en peso, con respecto al peso total de la composición, de titanato y/o circonato orgánico y entre un 1 y un 20% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un ligante a base de silano, a condición de que la suma de titanato y/o circonato orgánico y el ligante a base de silano se halle entre el 7 y el 20% en peso con respecto al peso total de la composición.

30 Los titanatos orgánicos son titanatos de tetraalquilo C₁-C₈ compatibles en fase orgánica que pueden representarse mediante la fórmula siguiente (I'):



35 en la que R1, R2, R3 y R4 representan de forma independiente un radical alquilo C₁-C₈ sustituido opcionalmente. El titanato de tetraalquilo C₁-C₈ es seleccionado ventajosamente de entre el grupo que comprende titanato de tetraetilo (TET, Ti(OC₂H₅)₄), titanato de tetra-n-butilo (T_nBT, Ti(OC₄H₉)₄) y titanato de octilenglicol (OGT, Ti(O₂C₈H₁₇)₄).

40 Los circonatos orgánicos son circonatos de tetraalquilo C₁-C₁₀ compatibles en fase orgánica, que pueden representarse mediante la fórmula siguiente (I):



45 en la que R1, R2, R3 y R4 representan de forma independiente un radical alquilo C₁-C₁₀ opcionalmente sustituido. El circonato de tetraalquilo C₁-C₁₀ es seleccionado ventajosamente de entre el grupo constituido por el tetra-n-propil circonato y el tetra-n-butil circonato.

50 El metal en partículas de la composición de revestimiento puede ser seleccionado de entre el grupo constituido por los pigmentos metálicos, tales como aluminio, manganeso, níquel, titanio, acero inoxidable, cinc, y las aleaciones y mezclas de estos. El metal en partículas seleccionado es ventajosamente cinc o aluminio o las aleaciones y mezclas de estos o las aleaciones de estos con manganeso, magnesio, estaño o Galfan. El metal en partículas presente en la composición adopta ventajosamente la forma de polvo y diferentes estructuras geométricas homogéneas o heterogéneas, especialmente formas esféricas, laminares y lenticulares u otras formas específicas. El metal en partículas presenta ventajosamente un tamaño de partículas inferior a 100 μm, y todavía más ventajosamente inferior a 40 μm. Cuando el metal en partículas es una aleación o mezcla de cinc y aluminio, el aluminio puede estar presente opcionalmente en cantidades muy pequeñas, por ejemplo, del 1 al 5% en peso del metal en partículas, y

5 sin embargo ofrecer al mismo tiempo un revestimiento de aspecto brillante. Habitualmente, el aluminio representa por lo menos el 10% en peso del metal en partículas, por lo tanto, la razón de peso entre el aluminio y el cinc es del orden de 1:9. Por otra parte, por razones económicas, el aluminio no representa más de aproximadamente el 50% en peso del total de cinc y aluminio, de tal forma que la razón de peso entre el aluminio y el cinc puede llegar a ser de 1:1. El contenido de metal en partículas de la composición de revestimiento no sobrepasará aproximadamente el 40% en peso del peso total de la composición para mantener el mejor aspecto de revestimiento y habitualmente representará por lo menos el 10% en peso para obtener un aspecto de revestimiento brillante.

10 El metal puede contener en cantidades pequeñas uno o varios disolventes, por ejemplo, dipropilenglicol y/o aguarrás mineral, en particular cuando el metal está preparado en forma laminar. Los metales en partículas que contienen disolventes se suelen utilizar en forma de pastas, que pueden utilizarse directamente con otros ingredientes de la composición. No obstante, los metales en partículas pueden utilizarse asimismo en forma seca en la composición de revestimiento.

15 Dicho ligante a base de silano comprende ventajosamente un silano que comprende por lo menos una función hidrolizable en función hidroxilo seleccionada de entre un radical alcoxi C₁-C₄, preferentemente C₁-C₂. El silano ventajosamente comprende tres funciones hidrolizables en función hidroxilo, preferentemente idénticas. El silano puede comprender además una función epoxi (oxirano), que favorece la reticulación y la adhesión con el sustrato. El término "función hidrolizable en función hidroxilo" se refiere a cualquier función química que puede reaccionar con
20 agua para convertirse en una función hidroxilo -OH.

25 Los silanos, en las composiciones de la presente invención, actúan como ligantes, y asimismo permiten que el baño de revestimiento se establezca frente a una reacción autógena perjudicial. El silano parece ligar y pasivar el metal en partículas, y de esta forma aumenta la estabilidad del baño de la composición de revestimiento. Además, el silano permite aumentar la adhesión del revestimiento y su resistencia a la corrosión. El silano representa ventajosamente entre el 3 y el 20% en peso del peso total de la composición.

30 Ventajosamente, el silano se dispersa con facilidad en los medios acuosos y, preferentemente, es soluble en dichos medios. El silano utilizado es ventajosamente un silano con una función epoxi seleccionado de entre el di- o trimetoxisilano con una función epoxi y el di- o trietoxisilano con una función epoxi, así como las mezclas de estos, en particular beta-(3,4-epoxiciclohexil)etil-trimetoxisilano, 4-(trimetoxisilil)butano-1,2-epóxido o gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano.

35 Si el titanato y/o circonato orgánico utilizado es un titanato y/o circonato orgánico compatible en fase acuosa, el silano se añade ventajosamente en cantidades tales que las proporciones de masa, en la composición final, entre el titanato y/o el circonato orgánicos compatibles en fase acuosa y el silano se encuentran entre 95:5 y 5:95.

40 La composición anticorrosión puede prepararse mezclando una fase orgánica, que comprende especialmente el silano y el metal en partículas, con una fase acuosa, que comprende especialmente agua y el silano. El titanato y/o el circonato orgánicos compatibles en fase acuosa pueden ser introducidos en la fase acuosa o en la fase orgánica.

45 Cuando el titanato y/o el circonato orgánicos compatibles en fase acuosa son introducidos en la fase orgánica, resulta posible sustituir el silano, presente normalmente en la fase orgánica, por estos titanato y/o circonato orgánicos. Las proporciones en masa, expresadas en partes secas, de titanato y/o circonato orgánicos y de silano se encuentran ventajosamente entre 1:19 y 2:1, más ventajosamente entre 1:16 y 1:8.

50 Cuando el titanato y/o el circonato orgánicos compatibles en fase acuosa son añadidos a la fase acuosa, son ventajosamente cohidrolizados primero con el silano presente normalmente en la fase acuosa. Las proporciones de masa del titanato y/o circonato orgánico y del silano durante la cohidrólisis están ventajosamente comprendidas entre 0,12 y 0,36, expresadas en partes secas. Las condiciones óptimas para la cohidrólisis se obtienen para una razón de masa de 0,24 titanato y/o circonato para 1 silano, expresada en partes secas.

55 Para cohidrolizar el titanato y/o circonato orgánico y el silano, el titanato y/o circonato orgánico se añade al silano, en la proporción adecuada, y entonces se cohidrolizan mediante adición de una cantidad de agua comprendida entre 200 y 500%. Según parece, la duración de la reacción de cohidrólisis, es decir, el tiempo de espera tras la adición del agua, por ejemplo 30 ó 90 minutos, no influye en las propiedades del producto cohidrolizado obtenido. Si en lugar de cohidrolizar el silano y el titanato y/o el circonato orgánicos compatibles en fase acuosa estos se hidrolizan por separado, los resultados obtenidos son menos satisfactorios desde el punto de vista de la estabilidad del
60 producto.

La adición del titanato y/o el circonato orgánicos compatibles en fase acuosa a la fase acuosa de la composición anticorrosión mejora las propiedades de anticorrosión de la composición más que cuando el titanato y/o el circonato se añaden a la fase orgánica.

65 Si el titanato y/o el circonato orgánicos utilizados son un titanato y/o un circonato orgánicos compatibles en fase orgánica, ventajosamente un titanato y/o circonato de tetraalquilo C₁-C₈, el silano se añade ventajosamente en

cantidades tales que las proporciones de masa, en la composición final, entre el titanato y/o circonato compatible en fase orgánica y el silano están comprendidas entre 60/40 y 5/95 y ventajosamente entre 50/50 y 10/90.

5 El medio líquido de la composición de revestimiento es casi siempre agua o una combinación de agua y un disolvente orgánico. Opcionalmente, se pueden utilizar otros disolventes, aunque preferentemente en cantidades muy pequeñas. La composición suele comprender entre un 28 y un 65% en peso de agua, con respecto al peso total de la composición.

10 Según una forma de realización ventajosa de la presente invención, la composición de revestimiento comprende además entre el 1 y el 30% en peso de un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos, con respecto al peso total de la composición. Los disolventes orgánicos son seleccionados ventajosamente de entre el grupo constituido por los disolventes glicólicos, tales como los éteres de glicol, en particular el dietilenglicol, el trietilenglicol y el dipropilenglicol, los acetatos, el propilenglicol, el polipropilenglicol, el nitropropano, los alcoholes, las cetonas, el éter metílico de propilenglicol, el 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol isobutirato (texanol), el aguarrás mineral, así como las mezclas de estos.

15 El dipropilenglicol es particularmente ventajoso, en especial por razones de economía y de protección del entorno. La cantidad de disolventes es ventajosamente inferior al 25% en peso, y todavía más ventajosamente inferior al 16% en peso, con respecto al peso total de la composición. Cuando las partículas metálicas se preparan en forma laminar en un disolvente, el metal en partículas resultante puede adoptar la forma de una pasta y puede, pues, formar parte del disolvente orgánico de la composición según la presente invención.

20 Según una forma de realización ventajosa de la presente invención, la composición de revestimiento comprende además entre el 0,1 y el 7% en peso de óxido de molibdeno, con respecto al peso total de la composición. La presencia de óxido de molibdeno MoO_3 en la composición de revestimiento anticorrosión permite mejorar el control de la protección catódica por ánodo de sacrificio ejercida por el metal en partículas que se halla en suspensión en la composición. El óxido de molibdeno MoO_3 se utiliza preferentemente en una forma cristalina ortorrómbica esencialmente pura que presenta un contenido en molibdeno superior a aproximadamente el 60% en masa. Ventajosamente, el óxido de molibdeno MoO_3 se utiliza en las composiciones anticorrosión en forma de partículas de dimensiones comprendidas entre 5 y 200 μm .

25 Según una forma de realización ventajosa de la presente invención, la composición de revestimiento comprende además entre el 0,5 y el 10% en peso de un agente reforzador de las propiedades de anticorrosión de la composición, seleccionado de entre el grupo constituido por itrio, circonio, lantano, cerio y praseodimio, en forma de óxidos o de sales. Dicho agente reforzador de las propiedades de anticorrosión de la composición es ventajosamente óxido de itrio Y_2O_3 o cloruro de cerio. Dicho agente reforzador de las propiedades de anticorrosión de la composición puede combinarse ventajosamente con el óxido de molibdeno mencionado anteriormente, en una razón de masa de 0,25 < agente reforzador de las propiedades de anticorrosión: MoO_3 < 20, ventajosamente de 0,5 < agente reforzador de las propiedades de anticorrosión: MoO_3 < 16 y todavía más ventajosamente de 0,5 < agente reforzador de las propiedades de anticorrosión : MoO_3 < 14.

30 Según una forma de realización ventajosa, la composición de revestimiento comprende además uno o varios pigmentos inhibidores de la corrosión, tales como el tri- o polifosfato de aluminio, los fosfatos, los molibdatos, los silicatos y los boratos de cinc, estroncio, calcio, bario y sus mezclas, a niveles comprendidos entre 0,2 y 4% en peso, con respecto al peso total de la composición de revestimiento.

35 La composición de revestimiento según la presente invención puede comprender además un agente espesante. El agente espesante es seleccionado de entre el grupo constituido por los derivados de la celulosa, tales como la hidroximetilcelulosa, la hidroxietilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa, el acetobutirato de celulosa, la goma de xantano, los espesantes asociativos de poliuretano o acrílicos, los silicatos tales como los silicatos de magnesio y/o litio tratados opcionalmente o las arcillas organofílicas, así como las mezclas de estos. El contenido del agente espesante es ventajosamente inferior al 7% en peso con respecto al peso total de la composición, y está comprendido ventajosamente entre el 0,005 y el 7% en peso con respecto al peso total de la composición.

40 La composición de revestimiento según la presente invención puede comprender asimismo un agente humectante en un contenido que es ventajosamente inferior al 4% en peso, más ventajosamente entre el 0,1 y el 4% en peso, con respecto al peso total de la composición. La composición según la presente invención puede comprender también un estabilizador de pH tal como el ácido bórico, el ácido metabórico, el ácido tetrabórico y el óxido de boro o las sales de boro. La composición puede comprender, con respecto al peso total de la composición, un estabilizador de pH en cantidades comprendidas entre el 0,1 y el 10% en peso, ventajosamente entre el 0,2 y el 5% en peso y todavía más ventajosamente entre el 0,4 y el 0,8% en peso.

45 Asimismo, la composición puede comprender un modificador de pH, seleccionado generalmente entre los óxidos y los hidróxidos de metales alcalinos, ventajosamente el litio y el sodio, los óxidos y los hidróxidos de metales pertenecientes a los grupos IIA y IIB de la tabla periódica, tales como los compuestos de estroncio, calcio, bario, magnesio y cinc. El modificador de pH puede ser también un carbonato o un nitrato de los metales mencionados.

La composición según la presente invención puede igualmente comprender fosfatos, sustituyentes que contienen fósforo, tales como el ferrofosfato (pigmento), y sales no orgánicas, en cantidades inferiores al 2% en peso con respecto al peso de la composición.

La composición según la presente invención carece ventajosamente de cromo VI. No obstante, la composición puede contener cromo en forma soluble o no, tal como el cromo metálico o el cromo de estado de oxidación III.

La composición presenta una buena estabilidad al almacenamiento, lo cual confirma la función protectora del silano frente a una reacción perjudicial del metal en partículas con otros ingredientes de la composición. El silano permite además estabilizar el titanato orgánico.

La presente invención se refiere asimismo al revestimiento obtenido aplicando a un sustrato la composición de revestimiento según la presente invención, ventajosamente pulverizando, remojando-escurriendo o escurriendo-centrifugando, siendo la capa de revestimiento sometida a continuación a una operación de horneado, preferentemente a una temperatura de entre 180 °C y 350 °C durante un tiempo entre aproximadamente 10 y 60 minutos mediante suministro de energía térmica, por ejemplo mediante convección o infrarrojos, o durante un tiempo aproximado comprendido entre 30 segundos y 5 minutos mediante inducción.

Según una forma de realización ventajosa, el revestimiento anticorrosión se obtiene a partir de una operación de aplicación que comprende, antes de la operación de horneado, una operación de secado de las piezas metálicas revestidas mediante suministro de energía térmica, por ejemplo mediante convección, infrarrojos o inducción, a una temperatura de entre 30 y 250 °C, ventajosamente del orden de 70 °C, mediante convección o infrarrojos durante 10 a 30 minutos seguidos o durante 30 a 5 minutos aproximadamente mediante inducción. Antes de aplicar el revestimiento, resulta ventajoso en la mayoría de casos eliminar las sustancias extrañas de la superficie del sustrato, en especial mediante lavado y un cuidadoso desengrasado. En estas condiciones, el grosor de la película de revestimiento seca aplicada de esta forma está comprendido entre 3 μm (11 g/m²) y 30 μm (110 g/m²), preferentemente entre 4 μm (15 g/m²) y 12 μm (45 g/m²) y más preferentemente entre 5 μm (18 g/m²) y 10 μm (40 g/m²).

La presente invención comprende asimismo el sustrato metálico, preferentemente de acero o acero recubierto con cinc o con una capa base de cinc depositada, mediante procedimientos de aplicación diferentes incluida la deposición mecánica, sobre hierro fundido o aluminio, provista de un revestimiento anticorrosión según la presente invención aplicado con ayuda de las composiciones mencionadas anteriormente.

El sustrato metálico puede tratarse previamente, por ejemplo, con un tratamiento de cromo o fosfato. Por lo tanto, es posible someter el sustrato a un pretratamiento para que presente, por ejemplo, un revestimiento de fosfato con hierro en una cantidad entre 0,1 y 1 g/m² o un revestimiento de fosfato con cinc en una cantidad entre 1,5 y 4 g/m².

La presente invención describe asimismo una composición acuosa de titanato de tetraalquilo C₁-C₈ y/o circonato de tetraalquilo C₁-C₈, elaborada para la preparación de una composición de revestimiento para un sustrato metálico en dispersión acuosa, preparada a partir de un disolvente orgánico soluble en agua, un ligante que contiene un silano que comprende por lo menos una función hidrolizable en función hidroxilo, un titanato y/o circonato de tetraalquilo C₁-C₈ y agua, en las proporciones (porcentajes en masa) siguientes:

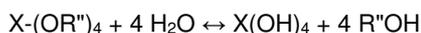
- disolvente orgánico soluble en agua: 0 a 20%
- ligante a base de silano: 20 a 50%
- titanato y/o circonato de tetraalquilo C₁-C₈: 5 a 25%
- agua: 40 a 70%

En el contexto de la descripción, es decir, cuando el silano se encuentra en presencia de titanato y/o circonato de tetraalquilo C₁-C₈, parece ser que el silano en forma hidrolizada antes de la condensación puede reaccionar con el óxido de titanio hidratado y/o circonato para generar una cadena polimérica parcialmente estable que comprende silicio y titanio y/o átomos de circonato. El silano parece entonces poder estabilizar el titanato y/o circonato de tetraalquilo C₁-C₈. Las reacciones químicas pueden representarse de las siguientes formas:

(1) hidrólisis del silano:



(2) conversión del titanato o circonato orgánico en óxido de titanio o circonio hidratado:

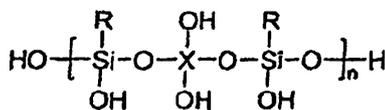


(3) reacción entre el óxido de titanio o circonio hidratado y el silano hidrolizado:



El silano y el titanato o circonato orgánico se asocian pues para formar la siguiente cadena polimérica parcial:
 $\text{X(OH)}_2 \cdot 2[\text{R-SiO(OH)}_2]$

La reacción puede continuar y formar una cadena polimérica con la fórmula (III) siguiente:



Fórmula (III)

en la que X representa Ti o Zr.

El disolvente orgánico soluble en agua es seleccionado ventajosamente de entre el grupo constituido por los disolventes glicólicos, tales como los éteres de glicol, en particular dietilenglicol, trietilenglicol y dipropilenglicol, los acetatos, propilenglicol, los alcoholes, las cetonas, éter de propilenglicol, así como sus mezclas.

Como silano que comprende por lo menos una función hidrolizable en función hidroxilo y está contenido en el ligante, se elige ventajosamente un radical alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ y más ventajosamente un radical alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_2$. Además, este silano comprende ventajosamente una función epoxi. Dicho silano seleccionado es preferentemente di- o trimetoxisilano con una función epoxi y di- o trietoxisilano con una función epoxi, así como sus mezclas, en particular gamma-glicidoxipropil-trimetoxisilano o beta-(3,4-epoxiciclohexil)etil-trimetoxisilano.

El titanato de tetraalquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ es seleccionado ventajosamente de entre el grupo que comprende titanato de tetraetilo (TET), titanato de tetra-n-butilo (T_nBT) y titanato de octilenglicol (OGT), y el circonato de tetraalquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ es seleccionado de entre el grupo que comprende el tetra-n-propil circonato y el tetra-n-butil circonato. En la composición acuosa, la razón de masa del titanato y/o circonato de tetraalquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ con respecto al silano es de 60/40 como máximo, ventajosamente de 50/50 como máximo y más ventajosamente de 40/60 como máximo.

La composición acuosa de titanato de tetraalquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ y/o circonato de tetraalquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ puede prepararse mezclando el ligante a base de silano, dicho titanato o circonato y si es necesario dicho disolvente orgánico soluble en agua con una pequeña cantidad de agua, y a continuación añadiendo de forma continua y progresiva el resto de la cantidad de agua a baja velocidad.

En esta forma estabilizada, el titanato y/o circonato de tetraalquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ pueden, por ejemplo, añadirse a una composición de revestimiento para un sustrato metálico en fase acuosa, especialmente una composición de revestimiento anticorrosión a base de un metal en partículas en dispersión acuosa, mientras se limita la formación de dióxido de titanio.

Por último, la presente invención se refiere a la utilización de la composición acuosa de titanato de tetraalquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ y/o circonato de tetraalquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ definidos anteriormente en el pretratamiento de revestimientos o adhesivos (de poliuretano, acrílicos, de caucho, etc.). Esta composición también se puede utilizar en un postratamiento como sellador basado en partículas metálicas. Asimismo, esta composición se puede utilizar en el tratamiento de pasivación de sustratos a base de acero, cinc, aluminio o acero con revestimiento basado en cinc. Finalmente, esta composición se puede utilizar en un aditivo para aumentar la adhesión de los revestimientos o adhesivos (de poliuretano, acrílicos, de caucho, etc.) en fase acuosa.

Los ejemplos siguientes muestran de qué maneras puede utilizarse la presente invención, pero no la limitan en ningún sentido.

Preparación de los tableros de pruebas:

A menos que se indique lo contrario, los tableros de pruebas suelen ser tableros de acero inoxidable con bajo contenido en carbono, laminados en frío. Los tableros se pueden preparar sumergiéndolos primero en una solución limpiadora, secándolos con un paño y a continuación enjuagándolos con agua y volviéndolos a sumergir en la solución limpiadora. Finalmente, una vez retirada la solución, los tableros se aclaran con agua del grifo y se secan.

Aplicación del revestimiento a los tableros de pruebas y peso del revestimiento:

Las piezas limpias se revisten, de la manera habitual, sumergiéndolas en la composición de revestimiento, retirando y vaciando el exceso de composición varias veces con una acción de agitación moderada, seguida de inmediato por un horneado o secado a temperatura ambiente o preendurecimiento a una temperatura moderada hasta que el revestimiento se vuelve seco al tacto y, por lo tanto, está correctamente horneado. Los pesos de revestimiento (mg/cm^2) se determinan mediante pesajes comparativos antes y después del revestimiento.

Prueba de resistencia a la corrosión (ISO 9227) y cálculo:

5 La resistencia a la corrosión de las piezas revestidas se mide por medio del ensayo de proyección de sal estándar (niebla salina) para pinturas y barnices de la norma ISO 9227. En este ensayo, las piezas se colocan en una cámara que se mantiene a temperatura constante, donde se exponen a una exposición fina (niebla) de solución salina al 5% durante períodos de tiempo específicos, se enjuagan con agua y se secan. El grado de corrosión de las piezas del ensayo puede expresarse en forma de porcentaje de óxido rojo:

10 **Ejemplo 1: composición a base de titanato orgánico compatible en fase orgánica**

Tabla 1

<i>Componente</i>	<i>Cantidad (g/kg)</i>
DPG (dipropilenglicol)	170,60
R40 ⁵	13,00
R95 ⁶	14,00
Aluminio seco ²	25,00
Pasta de cinc ¹	245,00
Silano A-187 ³	90,00
Dehydran ¹⁰	5,00
Silicato de sodio ⁴	8,00
Ácido bórico	7,50
Óxido de molibdeno ⁹	8,00
T _n BT (titanato de tetra-n-butilo) ⁸	40,00
Kelzan ⁷	0,65
Agua	373,30

- 15 ¹cinc en forma de pasta aproximadamente al 92% en aguarrás mineral
²polvo Alu Chromal VIII comercializado por Eckart Werks
³γ-glicidoxipropil trimetoxisilano (Crompton)
⁴silicato de sodio (Rhodia)
^{5,6}nonil fenol etoxilado de R40 o R95, suministrado por Oxiteno SA (Brasil)
20 ⁷Kelzan/Rhodopol 23 de Rodhia
⁸suministrado por DuPont de Nemours
⁹suministrado por Lavollée
¹⁰suministrado por Cognis SA

25 **Ejemplo 2: composición a base de titanato orgánico compatible en fase acuosa**

a) composición:

Tabla 2

30

<i>Componente</i>	<i>Cantidad (g/kg)</i>
DPG (dipropilenglicol)	175,60
R40	13,00
R95	14,00
Aluminio seco	10,00
Pasta de cinc	260,00
Silano A-187	115,00
Silicato H300	10,00
Ácido bórico	9,50
Oxido de molibdeno	10,00
T _n BT (titanato de tetra-n-butilo)	60,00
Kelzan	0,65
Agua	317,25

b) Resultados de los ensayos de resistencia a la niebla salina

Tabla 3

<i>Duración de baño (días)</i>	<i>Densidad de capa de revestimiento (g/m²)</i>	<i>Resistencia a niebla salina (horas)</i>
5	23,6	2064
10	19,8	1944
15	20,1	1752

Ejemplo 3: composición a base de titanato orgánico compatible en fase orgánica

5

a) composición:

Tabla 4

<i>Componente</i>	<i>Cantidad (g/kg)</i>
DPG (dipropilenglicol)	153,50
R40	13,00
R95	14,00
Aluminio seco	10,00
Pasta de cinc	260,00
Silano A-187	95,00
Silicato H300	10,00
Ácido bórico	9,50
Óxido de molibdeno	10,00
TET (titanato de tetraetilo) ¹¹	40,00
Kelzan	0,65
Agua	379,35

10

¹¹suministrado por DuPont de Nemours

b) resultados de los ensayos de resistencia a la niebla salina

15

Tabla 5

<i>Duración de baño (días)</i>	<i>Densidad de capa de revestimiento (g/m²)</i>	<i>Resistencia a niebla salina (horas)</i>
5	20,8	456
10	19,7	360

Ejemplo 4: procedimiento de preparación de una composición acuosa de titanato de tetrabutilo, titanato orgánico compatible en fase orgánica:

20

Se mezclan por orden los reactivos siguientes:

- 30,00 g de DPG (dipropilenglicol)
- 50,00 g de silano A-187
- 20,00 g de TBT (titanato de tetrabutilo)

25

Se deja reposar la disolución obtenida durante 24 horas. El silano, introducido en el DPG antes que el T_nBT, reacciona con el agua presente opcionalmente en el DPG. De esta manera, se impide la reacción descontrolada del titanato orgánico con el agua presente opcionalmente en el DPG.

30

Se añaden 100,00 g (= 100,00 ml) de agua según el procedimiento siguiente:

- se añaden 125 ml de agua, gota a gota, y se mantiene a continuación la disolución en reposo durante 10 minutos;
- se repite la etapa i) 5 veces;
- se añade la cantidad restante de agua a una velocidad de 0,25 ml de agua/minuto/3 impulsos, o aproximadamente 0,083 ml de agua cada 20 segundos.

35

40

Se obtiene una composición acuosa de titanato orgánico incoloro. Pueden aparecer pequeños cristales, presumiblemente cristales de sílice.

La duración total de la preparación de la composición acuosa de titanato orgánico es aproximadamente de 7 h 30 min.

5 Se deja reposar la composición acuosa de titanato orgánico durante por lo menos 24 horas antes de añadirla opcionalmente a una composición de revestimiento anticorrosión.

Ejemplo 5: procedimiento de preparación de una composición acuosa de titanato orgánico compatible en fase orgánica:

10 El procedimiento se realiza de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto porque la cantidad de T_nBT introducida es de 30,00 g. Se obtiene una composición acuosa de titanato orgánico incolora o a veces ligeramente amarillenta.

15 **Ejemplo 6: procedimiento para la preparación de una composición acuosa de titanato orgánico compatible en fase orgánica:**

El procedimiento se realiza de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto porque la cantidad de T_nBT introducida es de 40,00 g. Se obtiene una composición acuosa de titanato orgánico incolora o a veces ligeramente amarillenta.

20 **Ejemplo 7: procedimiento para la preparación de una composición acuosa de titanato orgánico compatible en fase orgánica:**

25 El procedimiento se realiza de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto porque la cantidad de T_nBT introducida es de 40,00 g y la cantidad de silano A 187 introducida es de 70,00 g. Se obtiene una composición acuosa de titanato orgánico incolora o a veces ligeramente amarillenta.

30 **Ejemplo 8: resistencia a la corrosión de una composición de revestimiento según la presente invención a base de titanato orgánico compatible en fase orgánica:**

La composición acuosa de titanato orgánico obtenida en el ejemplo 6 se añade a una composición de revestimiento anticorrosión. La tabla 6 siguiente presenta la formulación de la composición obtenida y la de una composición de revestimiento anticorrosión de la técnica anterior que no contiene titanato orgánico.

35 Tabla 6

	<i>Composición según la presente invención A (g/kg)</i>	<i>Composición de la técnica anterior B (g/kg)</i>
DPG	160,60	160,60
Silano A 187	90,00	90,00
Agua	383,30	421,10
Titanato de tetra-n-butilo	40,00	-
Laminillas de aluminio seco	25,00	25,00
Pasta de cinc	245,00	245,00
Óxido de molibdeno	8,00	10,00
R40	13,00	13,00
R95	14,00	14,00
Dehydran	5,00	5,00
Silicato de sodio	8,00	8,00
Ácido bórico	7,50	7,50
Kelzan	0,60	0,80

Las características de la composición A se presentan en la tabla 7 siguiente:

40 Tabla 7

<i>Duración del baño</i>	<i>adhesión</i>	<i>aspecto</i>	<i>pH</i>	<i>densidad</i>	<i>% materia sólida</i>	<i>viscosidad</i>
72 horas	excelente	muy bueno	7,7	1,35	36,1	54s (23 °C)
5 días	excelente	muy bueno	7,9	1,36	37,0	64s (23 °C)
10 días	excelente	muy bueno	8,1	1,39	38,3	70s (26 °C)
15 días	excelente	muy bueno	7,9	1,40	40,0	83s (26 °C)
20 días	excelente	muy bueno	7,8	1,42	41,9	121s (25 °C)
25 días	excelente	muy bueno	8,1	1,39	39,4	90s (24 °C)

Se compara la resistencia de las dos composiciones a la niebla salina. Los valores de resistencia a la niebla salina

medidos se resumen en la tabla 8 siguiente.

Tabla 8

<i>Composición según la presente invención A</i>		<i>Composición de técnica anterior B</i>	
Densidad de capa de revestimiento (g/m ²)	Resistencia a niebla salina (horas)	Densidad de capa de revestimiento (g/m ²)	Resistencia a niebla salina (horas)
16	704	16	208
20	880	20	260
24	1056	24	312
28	1232	28	364
32	1408	32	416
36	1584	36	468

5 Por lo tanto, se aprecian resultados satisfactorios para la resistencia a la niebla salina de la composición de revestimiento según la presente invención. En realidad, para una densidad de capa de 24 g/m², es posible alcanzar valores de duración de la resistencia a la niebla salina superiores a 1.000 horas, mientras que para una composición sin titanato orgánico la duración de la resistencia a la niebla salina es de solamente de 312 horas. La adición de titanato orgánico permite por lo menos triplicar la resistencia a la corrosión del revestimiento en estas condiciones.

Ejemplo 9: composición a base de titanato orgánico compatible en fase orgánica:

15 La adición de pequeñas cantidades de titanato orgánico (10, 20 ó 30 g/kg) permite reducir la cantidad de silano y de óxido de molibdeno que se va a añadir, permitiendo limitar los costes a la vez que se mantienen buenos resultados de anticorrosión.

20 En los ejemplos de composiciones siguientes (tabla 9), la cantidad de silano se reduce hasta el 44% en peso y la cantidad de óxido de molibdeno se reduce hasta el 20% en peso, con respecto a las cantidades añadidas convencionalmente a las composiciones de revestimiento anticorrosión.

Tabla 9

	<i>Composición C (g/kg)</i>	<i>Composición D (g/kg)</i>	<i>Composición E (g/kg)</i>
DPG	160,60	160,60	160,60
Silano A 187	50,00	50,00	50,00
Agua	453,20	443,20	433,20
Titanato de tetra-n-butilo	10,00	20,00	30,00
Laminillas de aluminio seco	25,00	25,00	25,00
Pasta de cinc	245,00	245,00	245,00
Óxido de molibdeno	8,00	8,00	8,00
R40	13,00	13,00	13,00
R95	14,00	14,00	14,00
Dehydran	5,00	5,00	5,00
Silicato de sodio	8,00	8,00	8,00
Ácido bórico	7,50	7,50	7,50
Kelzan	0,70	0,70	0,70

25 Los valores de resistencia a la niebla salina medidos se resumen en la tabla 10 siguiente.

Tabla 10

	<i>Composición C</i>	<i>Composición D</i>	<i>Composición E</i>
Peso de capa (g/m ²)	21	22,5	20,5
Óxido rojo (número de horas)	170	310	430

30 **Ejemplo 10: procedimiento de adición de titanatos o circonatos orgánicos quelatados, compatibles en fase acuosa, a una fase acuosa - cohidrólisis con el silano:**

a) titanatos

35 i) preparación de la fase acuosa:

Se mezclan 10 partes en peso de TYZOR® TEP (suministrado por DuPont de Nemours, 60% extracto seco) y 25 partes en peso de silano A-187 con agitación magnética durante una hora. A continuación, se añaden rápidamente 113 partes en peso de agua y se mantiene la agitación magnética durante una hora.

40 La mezcla se añade entonces a una composición acuosa constituida por 350 partes en peso de agua, 8,8 partes en

peso de silicato de sodio, 8,2 partes en peso de ácido bórico y 9 partes en peso de óxido de molibdeno.

ii) composición de la fase orgánica:

5 La fase orgánica contiene los siguientes compuestos:

- Dipropilenglicol	75 partes en peso
- Remcopal N4 100 ¹²	14 partes en peso
- Remcopal N9 1001 ¹³	15,5 partes en peso
- Silano A 187	70 partes en peso
- Pasta de cinc	235 partes en peso
- Aluminium Stapa ¹⁴	30 partes en peso
- Schwego foam 8325 ¹⁵	5,5 partes en peso
- Óxido de itrio ¹⁶	30 partes en peso
- Aerosil 380 ¹⁷	0,4 partes en peso

¹² agente humectante tipo nonilfenol etoxilado (CECA)

¹³ agente humectante tipo nonilfenol etoxilado (CECA)

10 ¹⁴ 80% Chromal VIII en dipropilenglicol, comercializado por Eckart Werke

¹⁵ antiespumante tipo hidrocarburo (Schwegman)

¹⁶ Y₂O₃ de pureza igual al 99,99%

¹⁷ agente antisedimentante tipo sílice (Degussa)

15 iii) resultados de los ensayos de niebla salina:

- Baño según la presente invención: composición de revestimiento anticorrosión según la presente invención: se mezclan las fases orgánica y acuosa obtenidas (etapas ii) e i), respectivamente).

20 - Baño de referencia: composición de referencia:

La fase acuosa de la composición de referencia contiene los siguientes compuestos:

Agua	463 partes en peso
Silicato de sodio 20 N 32	8,8 partes en peso
Ácido bórico	8,2 partes en peso
Óxido de molibdeno	9 partes en peso
Silano A 187	31 partes en peso

25 La fase orgánica de la composición de referencia presenta la misma composición que la fase orgánica del baño según la presente invención (etapa ii)).

Los ensayos de niebla salina se realizan tras someter los baños a un envejecimiento, según la presente invención y la referencia, de aproximadamente 48 horas. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 11 siguiente.

30

Tabla 11

	Resultados en tornillos (5 ^d /4,8 ^e)			Resultados en soporte de acero	
	Tales como	V+CM ^a	2xG ^b	Protección por sacrificio ^c	2xG ^b
Baño de referencia	672/672	456/840	168/336	624	168
Baño según la presente invención	> 1150	840/912	336/576	1150	744

35 ^a V + CM: resultados de niebla salina una vez que los tornillos se han sometido a las sacudidas mecánicas de las vibraciones y las caídas.

^b 2 x G: resultados de niebla salina una vez que los tornillos o las placas se han sometido dos veces a un picado, es decir a un bombardeo de impactos.

^c Protección catódica por ánodo de sacrificio: número de horas de exposición a la niebla salina, sin óxido rojo tras incisión del revestimiento hasta el metal.

40 ^d Notación 5: resultados correspondientes a valores inferiores al 1% de óxido rojo en la superficie.

^e Notación 4,8: resultados correspondientes a valores inferiores al 5% de óxido rojo en la superficie.

45 La tabla 11 pone claramente de manifiesto que la adición de titanato orgánico quelatado, compatible en fase acuosa, cohidrolizado con el silano en las composiciones de revestimiento mejora el buen comportamiento ante la niebla salina de las muestras tratadas mediante estas composiciones.

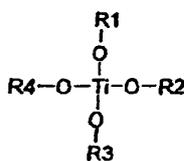
REIVINDICACIONES

1. Composición de revestimiento anticorrosión de piezas metálicas a base de un metal en partículas en dispersión acuosa que comprende en las proporciones siguientes (porcentajes en masa):

- 5
- un titanato y/o un circonato orgánicos quelatados: 0,3 a 24%;
 - un metal en partículas o una mezcla de metales en partículas: 10 al 40%;
 - un ligante a base de silano 1 a 25%;
 - agua c.s.p. 100%;

en la que la suma del titanato y/o del circonato orgánicos quelatados y del ligante a base de silano está comprendida entre 5 y 25%, y

10 en la que el titanato orgánico es seleccionado de entre el grupo constituido por titanato de tetraalquilo C₁-C₈ de fórmula:



15 en la que R1, R2, R3 y R4 representan de manera independiente un radical alquilo C₁-C₈ sustituido opcionalmente, y en la que el circonato orgánico es seleccionado de entre el grupo constituido por circonato de tetraalquilo C₁-C₁₀ de fórmula:



25 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque los titanatos de tetraalquilo C₁-C₈ son seleccionados de entre el grupo que comprende titanato de tetraetil, titanato de tetra-n-butilo y titanato de octilenglicol, y los circonatos de tetraalquilo C₁-C₁₀ son seleccionados de entre el grupo constituido por tetra-n-propil circonato y tetra-n-butil circonato.

30 3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el metal en partículas es seleccionado de entre cinc y aluminio, así como sus aleaciones y sus mezclas, o sus aleaciones con manganeso, magnesio, estaño o Galvan.

35 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el ligante a base de silano comprende un silano que contiene por lo menos una función hidrolizable en función hidroxilo seleccionado de entre un radical alcoxi C₁-C₄.

40 5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el silano contiene además una función epoxi.

45 6. Composición según la reivindicación 5, caracterizada porque el silano es seleccionado de entre di- o trimetoxisilano con una función epoxi o di- o trimetoxisilano con una función epoxi, así como sus mezclas, en particular el gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano o el beta-(3,4-epoxiciclohexil) etiltrimetoxisilano.

7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende además 1 a 30% en peso de disolvente orgánico o de una mezcla de disolventes orgánicos, con respecto al peso total de la composición.

50 8. Composición según la reivindicación 7, caracterizada porque el disolvente orgánico es seleccionado de entre el grupo constituido por los disolventes glicólicos, tales como los éteres de glicol, en particular el dietilenglicol, el trietilenglicol y el dipropilenglicol, los acetatos, el propilenglicol, el polipropilenglicol, el nitropropano, los alcoholes, las

etonas, el éter metílico de propilenglicol, el 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol isobutirato (texanol), el aguarrás mineral, así como sus mezclas.

- 5 9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende además 0,1 a 7% en peso de óxido de molibdeno, con respecto al peso total de la composición.
- 10 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende además 0,5 a 10% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un agente reforzador de las propiedades anticorrosión seleccionado de entre el grupo constituido por itrio, circonio, lantano, cerio y praseodimio, en forma de óxidos o de sales, ventajosamente óxido de itrio Y_2O_3 , o 0,2 a 4% en peso, con respecto al peso total de la composición, de un pigmento inhibidor de la corrosión tal como el trifostato de aluminio.
- 15 11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende además un agente espesante, ventajosamente 0,005 a 7% en peso con respecto al peso total de la composición, y/o un agente humectante, ventajosamente 0,1 a 4% en peso con respecto al peso total de la composición.
- 20 12. Revestimiento anticorrosión de piezas metálicas, caracterizado porque se obtiene a partir de una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, mediante pulverización, remojo-escurrimiento o escurrimiento-centrifugado, siendo la capa de revestimiento sometida a continuación a una operación de horneado mediante el suministro de energía térmica, tal como mediante convección, infrarrojos o inducción, realizada preferentemente a una temperatura de entre 180 °C y 350 °C, durante aproximadamente 10 a 60 minutos mediante convección o infrarrojos, o durante 30 segundos a 5 minutos mediante inducción.
- 25 13. Revestimiento anticorrosión de piezas metálicas según la reivindicación 12, caracterizado porque, antes de la operación de horneado, las piezas metálicas revestidas se someten a una operación de secado mediante el suministro de energía térmica, tal como mediante convección, infrarrojos o inducción, particularmente a una temperatura de entre 30 a 250 °C mediante convección durante aproximadamente 10 a 30 minutos seguidos, o mediante inducción durante 30 segundos a 5 minutos.
- 30 14. Revestimiento anticorrosión de piezas metálicas según una de las reivindicaciones 12 ó 13, caracterizado porque es aplicado a las piezas metálicas que se desean proteger, con un grosor de película seca de entre 3 μm (11 g/m^2) y 30 μm (110 g/m^2), preferentemente entre 4 μm (15 g/m^2) y 12 μm (45 g/m^2) y más particularmente entre 5 μm (18 g/m^2) y 10 μm (40 g/m^2).
- 35 15. Sustrato metálico, preferentemente de acero o de acero recubierto de cinc o de una capa base de cinc depositada mediante diferentes procedimientos de aplicación que comprenden la deposición mecánica, de hierro fundido o aluminio, provisto de un revestimiento anticorrosión según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14.
- 40 16. Composición acuosa de titanato y/o circonato de tetraalquilo C_1-C_8 destinada a la preparación de una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para un sustrato metálico en dispersión acuosa, preparada a partir de un disolvente orgánico soluble en agua, a partir de un ligante que contiene un silano portador de por lo menos una función hidrolizable en función hidroxilo, a partir de un titanato o circonato compatible en fase orgánica y a partir de agua, en las proporciones siguientes (porcentajes en masa):
- 45
- disolvente orgánico soluble en agua: 0 a 20%
 - ligante a base de silano: 20 a 50%
 - titanato y/o circonato de tetraalquilo C_1-C_8 : 5 a 25%
 - agua: c.s.p. 100%.
- 50
- 55 17. Composición según la reivindicación 16, caracterizada porque el disolvente orgánico soluble en agua es seleccionado de entre el grupo constituido por los disolventes glicólicos tales como los éteres de glicol, en particular dietilenglicol, trietilenglicol y dipropilenglicol, acetatos, propilenglicol, polipropilenglicol, éter metílico de propilenglicol, alcoholes, cetonas, así como sus mezclas.
- 60 18. Composición según una de las reivindicaciones 16 y 17, caracterizada porque el ligante comprende un silano portador de por lo menos una función hidrolizable en función hidroxilo seleccionado de entre un radical alcoxi C_1-C_4 .
- 65 19. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizada porque el silano es portador además de una función epoxi.
20. Composición según la reivindicación 19, caracterizada porque el silano es seleccionado de entre un di- o trimetoxisilano con una función epoxi y un di- o trietoxisilano con una función epoxi, así como sus mezclas, en particular el gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano o el beta-(3,4-epoxiciclohexil)etil-trimetoxisilano.
21. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, caracterizada porque el titanato de tetraalquilo

C₁-C₈ es seleccionado ventajosamente de entre el grupo que comprende titanato de tetraetilo, titanato de tetra-n-butilo y titanato de octilenglicol y el circonato de tetraalquilo C₁-C₈ es seleccionado ventajosamente de entre el grupo que comprende tetra-n-propil circonato y tetra-n-butil circonato.

- 5 22. Utilización de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 21, en el pretratamiento para adhesivos o revestimientos, en el postratamiento como un sellador a base de partículas metálicas, en el tratamiento de pasivación para sustratos a base de acero, cinc, aluminio o acero recubierto con un revestimiento a base de cinc, o en un aditivo para mejorar la adhesión de los revestimientos o adhesivos en la fase acuosa.