

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 325**

51 Int. Cl.:
C23C 22/34 (2006.01) **C09D 143/02** (2006.01)
C23C 22/36 (2006.01) **C09D 143/04** (2006.01)
C23C 22/40 (2006.01)
C23C 22/74 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)
C09D 133/02 (2006.01)
C09D 133/10 (2006.01)
C09D 133/06 (2006.01)
C09D 133/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07729634 .1**
96 Fecha de presentación: **30.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2057303**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.05.2009**

54 Título: **Agente anticorrosivo termoendurecible exento de cromo**

30 Prioridad:
24.08.2006 DE 102006039633

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.09.2012

73 Titular/es:
**HENKEL AG & Co. KGaA
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:
**DE ZEEUW, Ard;
ROTH, Marcel y
SANDER, Jörg**

74 Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

ES 2 387 325 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

Agente anticorrosivo termoendurecible exento de cromo.

5 La presente invención se refiere a un agente anticorrosivo orgánico-inorgánico, exento de cromo y a un procedimiento de protección anticorrosiva para el tratamiento de superficies de acero, que están recubiertas con cinc o con aleaciones de cinc, o con aluminio o con aleaciones de aluminio, así como de las superficies de cinc o aleaciones de cinc, aluminio o aleaciones de aluminio. Es adecuado en especial para el tratamiento de superficies de materiales procedentes de una bobina (coil-coating), estos sustratos están destinados al sector electrodomésticos, arquitectura
10 y automoción.

En el documento WO 99/29927 se describe un agente anticorrosivo acuoso exento de cromo para el tratamiento de superficies de acero cincado o recubierto con aleaciones de cinc y de superficies de aluminio. Contiene como componentes esenciales aniones hexaflúor de titanio y/o circonio, iones de vanadio, iones de cobalto, ácido fosfórico y
15 con preferencia además un ligante filmógeno orgánico, basado en especial en un poliacrilato. Este agente anticorrosivo es indicado en especial para el tratamiento anticorrosivo de bandas metálicas.

En el documento DE 199 23 048 (WO 00/71629) se describe un agente anticorrosivo exento de cromo, que contiene
20 agua y

a.) de 0,5 a 100 g/l de aniones hexaflúor de titanio (IV), silicio (IV) y/o circonio (IV),
b.) de 0 a 100 g/l de ácido fosfórico,
c.) de 0 a 100 g/l de uno o más compuestos de cobalto, níquel, vanadio, hierro, manganeso, molibdeno o volframio,
d.) del 0,5 al 30 % en peso de por lo menos un polímero o copolímero orgánico filmógeno, soluble en agua o disper-
25 sable en agua (porcentaje referido a la sustancia activa),
e.) del 0,1 al 10 % en peso de un ácido organofosfónico,
f.) eventualmente otros auxiliares y aditivos.

Otro objeto de dicho documento se refiere a un procedimiento para el tratamiento anticorrosivo del acero, que estará
30 dotado eventualmente de recubrimiento metálico de cinc, aluminio, cobre, níquel o metales similares, o del aluminio o sus aleaciones, que consta de los siguientes pasos esenciales:

a) se pone en contacto la superficie del sustrato durante un período de tiempo entre 0,5 y 60 segundos a una tempe-
35 ratura de tratamiento entre 10 y 50°C, con preferencia entre 15 y 35°C, con un agente anticorrosivo del tipo mencio-
nado previamente; la temperatura de tratamiento puede ajustarse por aportación de calor a la pieza industrial o la
solución de tratamiento,
b) eventualmente se elimina de la superficie el exceso de agente anticorrosivo y
c) con la oportuna aportación de calor se calienta durante un período de tiempo de 1 a 120 segundos, alcanzándose
40 temperaturas de pico metálico entre 50°C y 150°C, y al mismo tiempo tiene lugar la reticulación de la película de
polímero y su anclaje sobre la superficie metálica.

La presente invención sigue mejorando el estado de la técnica. En un primer aspecto se refiere a un agente antico-
45 rrosivo reticulable (endurecible), exento de cromo, para el primer recubrimiento de sustratos metálicos, que se define
en la reivindicación 1. El procedimiento correspondiente con utilización del agente anticorrosivo se define en la
reivindicación 14. Las formas preferidas de ejecución se definen en las reivindicaciones de 2 a 13 y 15.

50 Cuando se habla de "primer recubrimiento, esto significa que el sustrato metálico no se ha sometido a ningún trata-
miento anticorrosivo antes de poner en contacto con el agente anticorrosivo de la invención. Es decir, el agente
anticorrosivo de la invención se aplica sobre una superficie metálica recién fabricada o recién limpiada. Este trata-
miento constituye la primera o la única medida anticorrosiva que se aplica al sustrato metálico. Obviamente, después
de aplicado el agente anticorrosivo de la invención, es posible aplicar otros recubrimientos decorativos y/o anticorro-
sivos, por ejemplo las habituales pinturas por inmersión, a pistola o en polvo.

Los iones complejos fluorados de titanio y/o circonio son con preferencia iones complejos de hexaflúor. Estos iones
55 se pueden introducir en forma de ácidos libres o en forma de sus sales solubles en el agente anticorrosivo. Para
ajustar el pH a un valor ácido es favorable aportar los iones complejos de flúor en forma de ácidos hexafluorados.
Los iones complejos de flúor pueden estar también presentes en el agente en un número inferior a 6 átomos de flúor
por molécula de complejo. Esto puede conseguirse por ejemplo utilizando, aparte de los iones complejos de hexaflú-
60 úor, otros compuestos o sales que tengan iones de titanio y/o de circonio que sean capaces de formar complejos
con el flúor. Cabe mencionar, por ejemplo, los oxicarbonatos y los hidroxicarbonatos. Por otro lado, el agente antico-
rrosivo puede tener un exceso de iones fluoruro libres, superior a la presencia de los iones complejos de hexaflúor,
dichos iones fluoruro pueden incorporarse en forma de ácido fluorhídrico.

El pigmento anticorrosivo b) es con preferencia un compuesto orgánico o inorgánico, dividido en partículas, que
65 gracias al efecto barrera ("pigmento barrera") impide la difusión del agua y/o de otros agentes corrosivos a través del
recubrimiento o puede desprender moléculas o iones de acción anticorrosiva. Como pigmento anticorrosivo se

emplea con preferencia un compuesto que tiene propiedades de intercambiador catiónico. Es especialmente preferido un compuesto que contiene cationes de metales bivalentes o polivalentes que pueden reemplazarse por iones de metales alcalinos. Los cationes preferidos que pueden reemplazarse son los cationes de Ca, Ce, Zn, Sr, La, Y, Al y Mg. Son preferidos en especial los pigmentos anticorrosivos basados en silicatos de estructura laminar o reticulada tridimensional, que contienen este tipo de cationes intercambiables. Por ejemplo, el pigmento anticorrosivo puede ser un ácido silícico amorfo sintético, que está presente por lo menos parcialmente en forma de una sal con iones de calcio intercambiables. Para poder alcanzar el grosor de capa deseado, que se indica a continuación, el agente anticorrosivo reticulado, el tamaño medio de la partícula del pigmento anticorrosivo (valor D50, que puede determinarse por ejemplo por métodos de dispersión de la luz) deberá situarse por ejemplo entre 0,5 y 10 μm , en especial entre 1 y 4 μm .

El polímero orgánico que puede elegirse como componente c) tiene la propiedad intrínseca de presentar en solución acuosa, en una concentración de aprox. el 50 % en peso, un pH comprendido entre 1 y 3, con preferencia entre 1,5 y 2,5 y en especial entre 1,8 y 2,2. Para ello es necesario que el polímero lleve grupos que en solución acuosa tengan una reacción ácida, que confieran a la solución del polímero un pH comprendido dentro del intervalo mencionado, sin que este pH tenga que ajustarse por adición de otro ácido. Este tema se aborda a continuación con mayor detalle.

La presencia del componente c) hace que el agente anticorrosivo sea "reticulable" (endurecible), es decir, provoca que el agente anticorrosivo se compacte sobre la superficie metálica. Esta compactación puede tener lugar por medios puramente físicos: por evaporación del agua y/o del disolvente (fenómeno que puede denominarse "generación de una película"). Pero, el endurecimiento se basa con preferencia por lo menos parcialmente en una reacción química ("reticulación"), que se traduce en un aumento del peso molecular del polímero c). Los ejemplos de reacciones de este tipo son las reacciones de polimerización, por ejemplo a través de los dobles enlaces C=C, o las reacciones de condensación. Estas reacciones pueden desencadenarse térmicamente o por la incidencia de una radiación de gran energía (p.ej. radiación electrónica, rayos gamma, radiación UV o radiación luminosa). En el marco de la presente invención se emplea con preferencia como componente c) un polímero reticulable térmicamente y/o por evaporación de agua y/o de los disolventes. La aportación de calor puede realizarse a través de un vehículo térmico (por ejemplo el mismo sustrato calentado previamente o el aire caliente) o por radiación infrarroja.

El agente anticorrosivo contiene con preferencia iones fosfato como componente d) adicional. Estos pueden introducirse en forma de ácido fosfórico y/o en forma de sus sales. Cuando se emplea el ácido fosfórico puede ser necesario ajustar el pH del agente anticorrosivo al intervalo deseado con la adición de sustancias básicas. Para ello, como sustancias básicas pueden utilizarse óxidos o carbonatos de los metales nombrados a continuación, en el supuesto de que se desee la presencia de los iones metálicos correspondientes. Con independencia de la forma de introducción de los iones fosfato, en función del pH se establecerá en la composición de tratamiento el correspondiente equilibrio entre los tipos de iones fosfatos que están protolizados en distintos grados. Para los datos cuantitativos que se indican a continuación se supondrá para simplificar que los iones fosfato están presentes en forma de ácido fosfórico.

El agente anticorrosivo de la invención puede contener además como componente d) adicional iones de manganeso y/o de magnesio. Es preferida la presencia de iones de manganeso. En este caso, los iones de magnesio pueden estar presentes además de los iones de manganeso, lo cual incluso es preferido. Estos iones metálicos se aportan con preferencia en forma de fosfatos al agente anticorrosivo, para ello se hacen reaccionar óxidos, hidróxidos o carbonatos de estos metales con ácido fosfórico. Estos óxidos, hidróxidos o carbonatos pueden, pues, actuar como componentes básicos para ajustar el pH al intervalo deseado en presencia de ácido fosfórico.

El agente anticorrosivo de la invención contiene además con preferencia como componente f) por lo menos un compuesto orgánico capaz de formar complejos de tipo quelato. Los compuestos orgánicos (moléculas o iones) capaces de formar complejos quelato son por ejemplo los ácidos aminoalquilenos-, en especial aminometileno-fosfónicos, ácidos fosfonocarboxílicos, ácidos difosfónicos geminales, los ésteres de ácido fosfórico y sus sales correspondientes. Los ejemplos seleccionados el ácido fosfonobutanotricarboxílico, ácido aminotris(metilenofosfónico), ácido dietileno-triamina-penta(metilenofosfónico), ácido (2-hidroxietil)aminobis(metilenofosfónico), ácido etileno-diaminotetrakis(metilenofosfónico), ácido hexametileno-diaminotetrakis(metilenofosfónico), ácido (2-etilhexil)-aminobis(metilenofosfónico), ácido n-octilaminobis(metilenofosfónico), ácido ciclohexano-1,2-diamino-tetrakis(metilenofosfónico), ácido pentaetilenohexaamino-octakis(metilenofosfónico), ácido N,N-bis(3-aminopropil)aminohexakis(metilenofosfónico).

Otros ejemplos concretos son:

ácido 1-hidroxi-1-fenilmetano-1,1-difosfónico
 ácido p-hidroxifenil-1-aminometano-1,1-difosfónico
 ácido 1-hidroxifenilmetano-1,1-difosfónico
 ácido 1-amino-1-fenilmetano-1,1-difosfónico
 ácido 4-aminofenil-1-hidroximetano-1,1-difosfónico
 ácido p-aminofenil-1-aminometano-1,1-difosfónico

- ácido p-clorofenilmetano-1,1-difosfónico
 ácido 1-cloro-1-fenilmetano-1,1-difosfónico
 ácido p-clorofenil-1-hidroximetano-1,1-difosfónico
 ácido 1-clorofenilmetano-1,1-difosfónico
 5 ácido p-clorofenil-1-clorometano-1,1-difosfónico
 ácido 4-clorofenil-1-clorometanodifosfónico
 ácido p-hidroxifenilaminometilendifosfónico
 ácido 3,4-di metilfenil-1-clorometanodifosfónico
 ácido 3,4-di metilfenil-1-hidroximetanodifosfónico
 10 ácido 3,4-di metilfenilaminometanodifosfónico
 ácido 3,4-dimetilfenil-1-clorometano-1,1-difosfónico
 ácido 4-dimetilaminofenil-1-hidroximetanodifosfónico
 ácido 4-(N-bencil-N,N-dimetilamino)-fenil-1-hidroximetanodifosfónico
 ácido 4-trimetilaminofenil-1-hidroximetanodifosfónico
 15 ácido 3,4,5-trimetoxifenil-1-aminometano-1,1-difosfónico
 ácido 1-bis-(N-hidroximetil)-amino-1-fenilmetano-1,1-difosfónico
 ácido 3,5-dicloro-4-hidroxifenil-hidroximetanodifosfónico
 ácido 3, 5-dibromo-4-hidroxifenil-aminometanodifosfónico
 ácido 1-amino-1-ciclohexilmetano-1,1-difosfónico
 20 ácido 1-hidroxi-1-ciclohexilmetano-1,1-difosfónico
 ácido [4-(aminometil)-ciclohexil]-1-hidroximetano-1,1-difosfónico
 ácido N-(hidroximetil)-1-aminoetano-1,1-difosfónico
 ácido 1,3-diaminopropano-1,1-difosfónico
 ácido 3-dimetilamino-1-aminopropano-1,1-difosfónico
 25 ácido 3-monometilamino-1-aminopropano-1,1-difosfónico
 ácido 3-(N-dodecilamino)-1-aminopropano-1,1-difosfónico
 ácido 3-(N,N-dodecilmetilamino)-1-aminopropano-1,1-difosfónico
 ácido 3-(N-dimetildodecilamino)-1-aminopropano-1,1-difosfónico
 ácido 2-amino-2-metil-1-hidroxiopropano-1,1-difosfónico
 30 ácido 3-amino-1-hidroxi-3-fenilpropano -1,1-difosfónico
 ácido 3-amino-3-fenil-1-hidroxiopropano-1, 1-difosfónico
 ácido 3-dietilamino-1-hidroxiopropano-1,1-difosfónico
 ácido 3-N, N-dimetilamino-1 -hidroxiopropano-1,1-difosfónico
 ácido 3-N-bis-(hidroxietil)-amino-1-hidroxiopropano-1,1-difosfónico
 35 ácido 3-(N-dodecilamino)-1-hidroxiopropano-1,1-difosfónico
 ácido 1,3-dihidroxi-3-fenilpropano-1,1-difosfónico
 ácido 3-dimetilamino-1-hidroxiopropano-1,1-difosfónico
 ácido 1,3-dihidroxiopropano-1,1-difosfónico
 ácido 1-hidroxi-3-dietilaminopropano-1,1-difosfónico
 40 ácido 1,3-dihidroxi-3-fenilpropano-1,1-difosfónico
 ácido 1,3-diaminobutano-1,1-difosfónico
 ácido 1-hidroxi-3-aminobutano-1,1-difosfónico
 ácido 3-monoetilamino-1-aminobutano-1,1-difosfónico
 ácido 4-amino-1-hidroxi-butano-1,1-difosfónico
 45 ácido 4-N,N-dimetilamino-1-hidroxi-butano-1,1-difosfónico
 ácido 6-amino-1-hidroxi-hexano-1,1-difosfónico
 ácido 1,6-dihidroxi-hexano-1,1-difosfónico
 ácido 1,11-dihidroxiundecano-1,1-difosfónico
 ácido 11-amino-1-hidroxiundecano-1,1-difosfónico
 50 ácido 1,2-diaminociclohexanotetrakis(metilenofosfónico)
 ácido glucamino-bis(metilenofosfónico)
 ácido 1-ureidoetano-1,1-difosfónico
 ácido pirimidil-2-aminometanodifosfónico
 ácido piridil-2-aminometilendifosfónico
 55 ácido N,N'-dimetilureidometanodifosfónico
 ácido N-(2-hidroxietil)etilendiamina-N,N',N'-trismetilenofosfónico
 ácido aminoacético
 ácido N,N-dimetilenofosfónico
 ácido 1, 2-diaminopropanotetrakis(metilenofosfónico)
 60 ácido 2-hidroxiopropano-1,3-diaminotetrakis(metilenofosfónico)
 ácido 5-hidroxi-3-oxa-1-aminopentano-bis(metilenofosfónico)
 ácido imino-bis(metilenofosfónico)
 γ,γ-difosfona-N-metilbutirolactama
 ácido amidinometilendifosfónico
 65 ácido formilaminometanodifosfónico
 ácido 2-iminopiperidona-6,6-difosfónico

- ácido 2-iminopirrolidona-5,5-difosfónico
 ácido N,N'-dimetiliminopirrolidona-5,5-difosfónico
 ácido 1-metil-2-pirrolidona-5,5-difosfónico
 ácido aminoacético-ácido N-metil-fosfónico
 5 ácido 1,3-dihidroxi-2-metilpropano-N,N-dimetilenfosfónico
 ácido 1,2-dihidroxiopropano-3-amino-bis(metilenofosfónico)
 ácido 2-hidroxiopropano-1,3-diaminotetrakis(metilenofosfónico)
 ácido 3,6-dioxa-1,8-diaminooctano-tetrakis(metilenofosfónico)
 ácido 1,5-diaminopentano-tetrakis(metilenofosfónico)
 10 ácido metilamino-dimetilenofosfónico
 ácido N-hexilamino-dimetilenofosfónico
 ácido decilamino-dimetilenofosfónico
 ácido 3-picolilaminodimetilenofosfónico
 ácido metanodifosfónico
 15 ácido diclorometanodifosfónico
 diclorometanodifosfonato de tetraisopropilo
 ácido 1,1-difosfonetano-2-carboxílico
 ácido etano-1,1-difosfónico
 ácido etano-1,1,2-trifosfónico
 20 ácido 1,2-difosfonetano-1,2-dicarboxílico
 ácido etano-1,1,2,2-tetrafosfónico
 ácido 1-fosfonoetano-1,2,2-tricarboxílico
 ácido fosfonoacético
 ácido α -cloro- α -fosfonoacético
 25 ácido 1-fosfonopropano-2,3-dicarboxílico
 ácido 1-fosfonopropano-1,2,3-tricarboxílico
 ácido propano-1,1,3,3-tetrafosfónico
 ácido aminometanodifosfónico
 ácido dimetilaminometanodifosfónico
 30 ácido N-decilaminometano-1,1-difosfónico
 ácido N-decilaminometanodifosfónico
 ácido N,N-dimetilaminometanodifosfónico
 ácido dimetilaminometanodifosfónico
 ácido 1-aminoetano-1,1-difosfónico
 35 ácido 1-amino-2-cloroetano-1,1-difosfónico
 ácido 1-amino-2-feniletano-1,1-difosfónico
 ácido 1-monometilaminoetano-1,1-difosfónico
 ácido N-monohidroximetilaminoetano-1,1-difosfónico
 ácido 1-aminopropano-1,1-difosfónico
 40 ácido 1-aminopropano-1,1,3-trifosfónico
 ácido 1-aminobutano-1,1-difosfónico
 ácido 1-aminohexano-1,1-difosfónico
 ácido 1-aminodecano-1,1-difosfónico
 ácido 1-aminohexadecano-1,1-difosfónico
 45 ácido 1-hidroxi-3,6,9-trioxadecano-1,1-difosfónico
 ácido (alquilo de coco)aminobis(metilenofosfónico)
 ácido 4-etil-4-metil-3-oxo-1-aminohexano-1,1-difosfónico
 ácido 1-hidroxi-3-oxo-4-etil-4-metilhexano-1,1-difosfónico
 ácido 1-amino-4-etil-4-metil-3-oxohexano-1,1-difosfónico
 50 ácido 4-etil-4-metil-3-oxohex-1-eno-1,1-difosfónico
 ácido 1-amino-3-oxo-4,4-dimetilheptano-1,1-difosfónico
 ácido 1-hidroxi-3-oxo-4,4-dimetilheptano-1,1-difosfónico
 ácido 4,4-dimetil-3-oxo-hept-1-eno-1,1-difosfónico
 ácido 1-amino-3-oxo-4,4-dimetildecano-1,1-difosfónico
 55 ácido N-etilamino-(fenilmetanodifosfónico)
 ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico
 ácido 2-[bencimidazolil-(2.2)-]etanodifosfónico
 ácido N-carboximetano-1-aminoetano-1,1-difosfónico
 ácido 1,5-diaminopentano-1,1,5,5-tetrafosfónico
 60 ácido α -octadecil-fosfonosuccínico
 ácido β -trifluorometil- α -fosfonobutírico
 ácido 1-decilpirrolidona-2,2-difosfónico
 ácido pirrolidona-5,5-difosfónico
 2,2-difosfono-N-decilpirrolidona
 65 γ,γ -difosfono-N-metilbutirolactama
 ácido 1,4-tiazinadioxido-N-metanodifosfónico

- ácido p-(1,4-tiazinadioxido)-N-fenileno-hidroximetanodifosfónico
 ácido α -(1,4-tiazinadioxido)-N-etano- α,α -difosfónico
 ácido 3-(1,4-tiazinadioxido)-N-1-hidroxipropano-1,1-difosfónico
 ácido 6-(1,4-tiazinadioxido)-N-1-hidroxihexano-1,1-difosfónico
 5 ácido 11-(1,4-tiazinadioxido)-N-1-hidroxiundecano-1,1-di-fosfónico
 ácido azaciclopentano-2,2-difosfónico
 ácido N-metilazaciclopentano-2,2-difosfónico
 ácido N-decilazaciclopentano-2,2-difosfónico
 ácido N-tetradecilazaciclopentano-2,2-difosfónico
 10 ácido azaciclohexano-2,2-difosfónico
 ácido 1-(4,5-dihidro-3H-pirrol-2-il-)-pirrolidinilideno-2,2difosfónico
 ácido hidroximetanodifosfónico
 ácido 1-oxaetano-1,2-difosfónico
 ácido 1-hidroxipropano-1,1-difosfónico
 15 ácido 1-hidroxibutano-1,1-difosfónico
 ácido 1-hidroxipentano-1,1-difosfónico
 ácido 1-hidroxi octano-1,1-difosfónico.
- Es también preferido que el agente anticorrosivo contenga como componente g) iones molibdato y/o volframato.
 20 Estos se emplean con preferencia en forma de sales amónicas o alcalinas.
- Es preferido además que el agente anticorrosivo contenga como componente h) por lo menos un catión elegido entre los iones de cinc, cobalto, níquel, vanadio e hierro. Con ello se indican los iones disueltos en el agente anticorrosivo y no aquellos iones que están unidos al pigmento anticorrosivo b) en forma de cationes intercambiables (reemplazables). Al igual que los iones de manganeso y/o magnesio citados anteriormente, estos cationes se incorporan con preferencia en forma de fosfatos. Esto puede realizarse haciendo reaccionar los óxidos, hidróxidos o carbonatos de estos iones con ácido fosfórico. El agente anticorrosivo contiene con preferencia especial iones de cinc.
 25
- Es también preferido que el agente anticorrosivo contenga como componente i) por lo menos un reductor elegido entre los iones de hierro(II), la hidroxilamina, sales de hidroxilamonio o compuestos que generan hidroxilamina. Esto se aplica en especial para el caso, en el que el agente anticorrosivo contenga iones de manganeso(II).
 30
- El agente anticorrosivo contiene por definición por lo menos los componentes a), b) y c). Cada uno de los restantes componentes opcionales de d) a i) mejora determinados puntos del perfil de propiedades del agente anticorrosivo de la invención. Por ello es especialmente preferido que el agente anticorrosivo contenga por lo menos uno, con preferencia por lo menos 2 y en especial por lo menos 3 de los componentes opcionales de d) a i). Es especialmente preferido por ejemplo que el agente anticorrosivo contenga no solo iones fosfato sino también iones manganeso y/o magnesio. Es también preferido que el agente anticorrosivo contenga al mismo tiempo iones fosfato y por lo menos un compuesto orgánico capaz de formar complejos quelato. En otra forma preferida de ejecución, el agente anticorrosivo contiene iones de manganeso y/o magnesio y además por lo menos un catión elegido entre los iones de cinc, cobalto, níquel, vanadio e hierro. En el supuesto de que estén presentes iones de manganeso (II), el agente anticorrosivo contendrá también con preferencia un reductor i).
 35
 40
- En otra forma preferida de ejecución, el agente anticorrosivo contiene por lo menos uno de los componentes d), e), f) y h) junto con iones molibdato y/o volframato.
 45
- Un agente anticorrosivo especialmente preferido contiene por lo menos un representante de cada uno de los componentes d), e), f), g) y h).
 50
- El polímero orgánico c) contiene monómeros etilénicamente insaturados polimerizables fácilmente por radicales.
- Pueden utilizarse por ejemplo los siguientes monómeros etilénicamente insaturados: monómeros vinilaromáticos, por ejemplo estireno y [alfa]-metilestireno, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tienen con preferencia de 3 a 6 átomos de C, en especial del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcanoles que tienen en general de 1 a 12, con preferencia de 1 a 8 átomos de C, en especial los acrilatos y metacrilatos de metilo, etilo, n-butilo, isobutilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y 2-etilhexilo, los fumaratos y maleatos de dimetilo o de di-n-butilo.
 55
- Pueden utilizarse también monómeros que tengan varios enlaces etilénicamente insaturados. Son ejemplos de ello los diacrilatos y dimetacrilatos de alquilenglicol, por ejemplo el diacrilato de etilenglicol, el diacrilato de 1,2-propilenglicol, diacrilato de 1,3-propilenglicol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol así como el divinilbenceno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, metilenobisacrilamida, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo o isocianurato de trialilo.
 60
 65

El polímero orgánico c) está constituido de manera que contenga por lo menos dos monómeros elegidos entre el ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos y metacrilatos, pero que tendrá incorporado por lo menos un monómero elegido entre acrilatos y metacrilatos.

- 5 Los polímeros llevan grupos ácido fosfórico o fosfato. Dentro del polímero, la porción de monómeros, que llevan grupos ácido fosfórico o fosfato, se sitúa entre el 0,5 y el 4 % molar, con preferencia entre el 1 y el 2 % molar. Además de los grupos ácido fosfórico o fosfato, el polímero contiene con preferencia por lo menos un grupo adicional elegido entre los grupos epoxi, silano, carboxilo e hidroxilo. El contenido de grupos hidroxilo dentro del polímero se situará entre 0,5 y 3,5 g/kg del polímero. Un polímero especialmente preferido contiene grupos ácido fosfórico o fosfato, carboxilo e hidroxilo.

Es también preferido que, aparte de los grupos hidroxilo, carboxilo, ácido fosfórico o fosfato, el polímero contenga también grupos amida de ácido carboxílico, en los que sobre el átomo de N de la amida del ácido carboxílico esté unido con preferencia por lo menos un resto hidroximetilo. Son especialmente preferidos los polímeros que contienen grupos ácido fosfórico o fosfato y además no solo grupos hidroxilo sino también grupos carboxilo y los mencionados grupos amida de ácido carboxílico.

20 Son ejemplos de tales monómeros los ésteres de hidroxialquilo C1-C8 del ácido acrílico y metacrílico, por ejemplo el acrilato o el metacrilato de n-hidroxietilo, n-hidroxipropilo o n-hidroxibutilo, así los compuestos del tipo N-metilolacrilamida, metacrilato de glicidilo y los fosfatos de hidroxiacrilatos y de hidroximetacrilatos.

La adición de compuestos orgánicos f) capaces de formar complejos quelato es recomendable sobre todo cuando el polímero c) no lleva grupos silano.

- 25 Además de este polímero esencial c) pueden estar presentes otros polímeros, cuyo cometido es especial mejorar la compatibilidad con pinturas especiales de acabado. Son ejemplos de ello los polímeros adicionales provistos de grupos OH y los polímeros de tipo poliuretano, poliéster y epóxido. La cantidad de estos polímeros adicionales puede situarse por ejemplo entre el 1 y el 20 % en peso, porcentaje referido del peso total de polímeros dentro del agente anticorrosivo.

30 El agente anticorrosivo puede contener además aditivos de acción dispersante, ya conocidos por ejemplo por la molienda de pastas pigmentarias para la fabricación de pinturas.

35 El agente anticorrosivo en su estado listo para la aplicación contiene con preferencia los componentes en las siguientes cantidades en % en peso, porcentajes referidos al peso total del agente anticorrosivo:

agua: del 25 al 69,7 % en peso,

- a) iones complejos fluorados de titanio y/o circonio, calculados como ácido hexafluortitánico o ácido hexafluorcircónico, en total del 0,3 al 3 % en peso, con preferencia del 0,5 al 2 % en peso,

- 40 b) pigmento o pigmentos anticorrosivos: en total del 5 al 25 % en peso, con preferencia en total del 10 al 20 % en peso,

c) polímero orgánico soluble en agua o dispersable en agua en el intervalo de pH mencionado, que en solución acuosa y en una concentración del 50 % en peso tiene un pH comprendido entre 1 y 3: del 25 al 50 % en peso, con preferencia del 30 al 40 % en peso,

- 45 d) iones fosfato, calculados como ácido fosfórico: del 0 al 5 % en peso, con preferencia del 0,5 al 4 % en peso,

e) iones manganeso y/o magnesio: en total del 0 al 2 % en peso, con preferencia del 0,1 al 1 % en peso,

f) compuesto o compuestos orgánicos capaces de formar complejos quelato: en total del 0 al 5 % en peso, con preferencia del 0,5 al 3 % en peso,

- 50 g) iones molibdato y/o volframato, calculados como sales amónicas: en total del 0 al 1 % en peso, con preferencia del 0,05 al 0,5 % en peso,

h) cationes elegidos entre iones de cinc, cobalto, níquel, vanadio e hierro: en total del 0 al 1 % en peso, con preferencia del 0,1 al 0,5 % en peso,

i) reductores elegidos entre iones de hierro(II), hidroxilamina, sales de hidroxilamonio y compuestos que generan hidroxilamina: en total del 0 al 0,1 % en peso, con preferencia del 0,005 al 0,05 % en peso.

55 Aparte de estos componentes pueden estar también presentes otras sustancias activas o auxiliares, por ejemplo los polímeros adicionales mencionados previamente y/o los aditivos de acción dispersante. Obviamente, las porciones de los distintos componentes deberán elegirse de manera que sumen el 100 %. Esto se aplica también para el caso en el que, además de los compuestos mencionados de a) a i), estén presentes otros componentes. En una forma preferida de ejecución, el agente anticorrosivo contiene exclusivamente agua y los componentes de a) a c) y uno o varios de los componentes de d) a i), complementados eventualmente con los polímeros y aditivos adicionales mencionados previamente. Para ello hay que prestar atención a que tienen que estar presentes los contraiones corresponden de los componentes iónicos ya mencionados. Por ejemplo, los iones molibdato y/o volframato se emplean con preferencia en forma de sales amónicas o alcalinas. Pero en general es preferido que el agente anticorrosivo no contenga más aniones, aparte de los complejos de flúor que están presentes como aniones a), contenga grupos aniónicos del pigmento anticorrosivo b) y del polímero c), de los iones fosfato d) y eventualmente de los

aniones de los compuestos orgánicos f) capaces de formar complejos quelato. Esta condición permite asegurar que después de la aplicación y de la reticulación (compactación) del agente anticorrosivo no quedarán sales en el recubrimiento que sean fácilmente solubles en agua y que puedan debilitar el efecto anticorrosivo.

- 5 El agente anticorrosivo de la invención deberá contener la menor cantidad posible de compuestos orgánicos, por ejemplo disolventes orgánicos, que durante el secado al horno puedan evaporarse y que se emiten al aire de la atmósfera en forma de "carbono orgánico volátil" (VQC). Por consiguiente es preferido que el agente anticorrosivo no contenga más del 5 % en peso, con preferencia no contenga más del 2 % en peso y en especial no más del 0,5 % en peso de compuestos orgánicos que, a presión atmosférica tengan un punto de ebullición inferior a 150°C y, como máximo, igual a 150°C.

- 15 Por motivos de una amplia aplicabilidad, de la velocidad de producción y del consumo energético es deseable compactar el sustrato metálico y el agente anticorrosivo depositado sobre a una temperatura no superior a 150°C. Por consiguiente, el polímero orgánico c) tendrá con preferencia la propiedad de que, a una temperatura no superior a 150°C, con preferencia no superior a 100°C, pueda compactarse (reticularse) en un período de tiempo no superior a 60 segundos, con preferencia no superior a 30 segundos. Las temperaturas mencionadas son las temperaturas del sustrato metálico con el agente anticorrosivo aplicado sobre él.

- 20 La composición recién descrita constituye el agente anticorrosivo en la forma lista para la aplicación, que puede ponerse en contacto con el sustrato metálico. En función de la composición concreta, es posible que tenga una estabilidad temporalmente limitada, es decir, con el tiempo puede formarse un precipitado o una gelificación. Pero por lo general agente anticorrosivo listo para la aplicación tiene una estabilidad suficiente para poderse emplear en un proceso productivo. El "pot-life", también llamado tiempo disponible para la transformación del agente anticorrosivo listo para la aplicación, es decir, para aplicarlo sobre el sustrato metálico, se sitúa por lo general por lo menos en 12 horas, con preferencia por lo menos en 24 horas y en especial por lo menos en 7 días. Contribuye esencialmente a darle esta estabilidad la elección del polímero c), tal como se ha descrito previamente. Pueden tener también efectos positivos los aditivos de acción dispersante.

- 30 Sin embargo, el agente anticorrosivo por lo general no tiene una estabilidad al almacenaje de varias semanas ni meses. Por lo tanto se suministrará y almacenará con preferencia en forma de 2 soluciones o dispersiones separadas, que no se mezclarán entre sí hasta el momento en que tengan que procesarse, dentro del tiempo abierto o "pot-life" mencionado previamente. Para ello es especialmente preferido que la primera solución o dispersión contenga el pigmento anticorrosivo b) dispersado en agua, con preferencia junto por lo menos con un aditivo de acción dispersante, por ejemplo los ya conocidos para la molienda de pastas pigmentarias para la fabricación de pinturas. Esta solución o dispersión no contendrá con preferencia ningún polímero c). La segunda solución o dispersión contendrá el polímero c). Los componentes a) y eventualmente uno o varios de los componentes de d) a i) pueden estar presentes en la primera o en la segunda solución o dispersión. Es preferible que estos componentes se hallen en la segunda solución o dispersión que contiene el polímero.

- 40 Los expertos ya saben que los componentes mencionados anteriormente, en especial los compuestos inorgánicos, pueden reaccionar entre sí, de modo que deberán estar presentes en la solución de tratamiento en una forma que sea estable en las condiciones mencionadas de pH. Por ejemplo, los iones de complejos de flúor estarán presentes en parte en forma de ácido libre.

- 45 En otra aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para recubrir bandas metálicas, caracterizado porque se aplica sobre la banda metálica en movimiento un agente anticorrosivo del tipo antes descrito en un grosor de capa determinado y se compacta (reticula) por calentamiento de la banda metálica a una temperatura como máximo de 150°C, con preferencia como máximo de 100°C, durante un período de tiempo como máximo de 60 segundos, con preferencia como máximo de 30 segundos, y porque después de la compactación se obtiene una capa de un grosor comprendido entre 0,5 y 10 µm, con preferencia entre 1 y 5 µm.

- 50 Para la aplicación en especial sobre la superficie de una banda metálica, la solución aplicada se deposita sobre la banda metálica por métodos de por sí conocidos, por ejemplo con rodillos (chem-coating), con rasqueta, por inmersión/escurrido o con pistola/escurrido. La aplicación se realiza con preferencia a una temperatura comprendida entre 10 y 50°C, en especial entre 15 y 35°C. La temperatura puede ajustarse por aportación de calor a través de la pieza industrial o la solución de tratamiento. A continuación gracias a la aportación adecuada de calor se realiza al mismo tiempo la formación de una película, la reticulación de esta película y el anclaje de la misma sobre la superficie metálica. Para ello, durante un período de 1 a 60, con preferencia de 1 a 30 segundos deberán alcanzarse temperaturas picos en el metal (PMT) de 50 a 150°C, con preferencia de 60 al 100°C.

- 60 El recubrimiento con el agente anticorrosivo de la invención constituye la primera medida anticorrosiva, es decir, que se pone en contacto el agente anticorrosivo de la invención con una superficie metálica recién fabricada o recién limpiada, que todavía no ha recibido ninguna medida anticorrosiva, y se reticulada (compacta) dicho agente anticorrosivo. De este modo se obtiene una superficie metálica provista de un recubrimiento anticorrosivo de base. La banda metálica puede almacenarse y/o expedirse en esta forma. Puede también cortarse en partes, moldearse o ensamblarse con otras piezas para formar unidades constructivas. Las superficies metálicas recubiertas con el

agente anticorrosivo de la invención pueden también venderse como productos comerciales y someterse a tratamientos ulteriores, sin aplicar ningún otro recubrimiento sobre el agente anticorrosivo. En función de la última finalidad de uso puede realizarse la aplicación de otros recubrimientos decorativos o de recubrimientos anticorrosivos después de haberse fabricado el objeto metálico definitivo.

5 Como alternativa, la banda metálica recubierta con el agente anticorrosivo de la invención o las chapas metálicas cortadas a partir de la misma pueden repintarse por lo menos con otro recubrimiento decorativo o recubrimiento anticorrosivo, por ejemplo con una pintura, antes de estas bandas o chapas metálicas se vendan como productos comerciales y/o se procesen para fabricar piezas industriales. En este caso, el agente anticorrosivo de la invención
10 sirve como una imprimación.

El procedimiento de la invención es adecuado en especial para el recubrimiento de bandas metálicas, elegidas entre bandas de cinc o aleaciones de cinc, aluminio o aleaciones de aluminio y bandas de acero que están recubiertas con cinc o aleaciones de cinc o con aluminio o aleaciones de aluminio. Se entiende por "aleaciones de cinc" o "aleaciones de aluminio" aquellas aleaciones formadas por más de un 50 % molar de cinc o de aluminio. Las bandas de acero recubiertas con cinc o aleaciones de cinc pueden recubrirse por electrólisis o por un procedimiento de inmersión en cinc fundido o aleaciones de cinc fundidas. Las aleaciones de cinc depositadas sobre la banda de acero pueden ser ricas en aluminio o bien las aleaciones de aluminio depositadas sobre la banda de acero pueden ser ricas en cinc. Las bandas de acero recubiertas de este modo son productos comerciales que se suministran con los nombres de Galfan^R o Galvalume^R.
15
20

La invención se refiere finalmente, en un tercer aspecto, a una banda metálica recubierta o una chapa metálica recortada a partir de la anterior, que eventualmente puede moldearse, que tiene un recubrimiento que puede conseguirse por el procedimiento de la invención. También en este caso las bandas metálicas y las chapas metálicas recortadas a partir de las anteriores son preferidas entre los materiales enumerados previamente. Con arreglo a las indicaciones realizadas sobre el procedimiento de la invención, la banda metálica recubierta o la chapa metálica recortada a partir de la primera puede eventualmente moldearse para obtener una pieza industrial, que como único recubrimiento anticorrosivo tiene el recubrimiento que puede obtenerse por el procedimiento de la invención. En este caso, el recubrimiento de la invención no está, pues, recubierto a su vez con otra capa decorativa o anticorrosiva.
25
30 Sin embargo, la invención se refiere también a una banda metálica recubierta o una chapa metálica recortada a partir de la anterior, que eventualmente puede moldearse para obtener piezas industriales y que sobre el primer recubrimiento que puede conseguirse aplicando el procedimiento de la invención lleva por lo menos otro recubrimiento decorativo o anticorrosivo.

REIVINDICACIONES

1. Agente anticorrosivo reticulable, exento de cromo, para la imprimación (primer recubrimiento) de sustratos metálicos, que tiene un pH comprendido entre 1 y 3 y que contiene agua y
- 5 a) iones complejos fluorados de titanio y/o circonio,
 b) por lo menos un pigmento anticorrosivo,
 c) por lo menos un polímero orgánico soluble en agua o dispersable en agua en el intervalo de pH mencionado, que en solución acuosa y en una concentración del 50 % en peso tiene un pH comprendido entre 1 y 3,
- 10 caracterizado porque el polímero orgánico c) contiene
 i) por lo menos dos monómeros etilénicamente insaturados distintos, polimerizables por radicales, elegidos entre ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato y metacrilato, en el que está integrado por lo menos un monómero se elige entre acrilato y metacrilato, y
 ii) tiene en el polímero una porción de monómeros, que llevan grupos ácido fosfórico o fosfato, comprendida entre el
 15 0,5 y el 4 % molar.
2. Agente anticorrosivo según la reivindicación 1, caracterizado porque d) además contiene iones fosfato.
3. Agente anticorrosivo según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque e) contiene además iones manganeso y/o
 20 magnesio.
4. Agente anticorrosivo según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque f) contiene además por lo menos un compuesto orgánico capaz de formar complejos quelato.
- 25 5. Agente anticorrosivo según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque g) contiene además iones molibdato y/o volframato.
6. Agente anticorrosivo según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque h) contiene además por lo menos un catión elegido entre iones de cinc, cobalto, níquel, vanadio e hierro.
 30
7. Agente anticorrosivo según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque i) contiene además por lo menos un reductor elegido entre iones de hierro(II), hidroxilamina, sales de hidroxilamonio o compuestos que generan hidroxilamina.
- 35 8. Agente anticorrosivo según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 7, caracterizado porque el pigmento anticorrosivo b) tiene propiedades de intercambiador catiónico.
9. Agente anticorrosivo según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 8, caracterizado porque dentro del polímero la porción de monómeros, que llevan grupos ácido fosfórico o fosfato, está comprendida entre el 1 y el 2 % molar.
 40
10. Agente anticorrosivo según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 9, caracterizado porque el polímero orgánico c) aparte de los grupos ácido fosfórico o fosfato contiene por lo menos otro grupo elegido entre epoxi, silano, carboxilo e hidroxilo.
- 45 11. Agente anticorrosivo según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 10, caracterizado porque el polímero contiene además grupos amida de ácido carboxílico, cuyo átomo de N del grupo amida de ácido carboxílico lleva unido por lo menos un resto hidroxialquilo, con preferencia por lo menos un resto hidroximetilo.
12. Agente anticorrosivo según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 11, caracterizado porque en su estado
 50 listo para la aplicación contiene las siguientes porciones en % en peso, porcentajes referido al agente anticorrosivo total:
- agua: del 25 al 69,7 % en peso,
- 55 a) iones complejos fluorados de titanio y/o circonio, calculados como ácido hexafluortitánico o ácido hexafluorcircónico, en total del 0,3 al 3 % en peso, con preferencia del 0,5 al 2 % en peso,
 b) pigmento o pigmentos anticorrosivos: en total del 5 al 25 % en peso, con preferencia en total del 10 al 20 % en peso,
 60 c) polímero orgánico soluble en agua o dispersable en agua en el intervalo de pH mencionado, que en solución acuosa y en una concentración del 50 % en peso tiene un pH comprendido entre 1 y 3: del 25 al 50 % en peso, con preferencia del 30 al 40 % en peso,
 d) iones fosfato, calculados como ácido fosfórico: del 0 al 5 % en peso, con preferencia del 0,5 al 4 % en peso,
 e) iones manganeso y/o magnesio: en total del 0 al 2 % en peso, con preferencia del 0,1 al 1 % en peso,
 65 f) compuesto o compuestos orgánicos capaces de formar complejos quelato: en total del 0 al 5 % en peso, con preferencia del 0,5 al 3 % en peso,

- g) iones molibdato y/o volframato, calculados como sales amónicas: en total del 0 al 1 % en peso, con preferencia del 0,05 al 0,5 % en peso,
- h) cationes elegidos entre iones de cinc, cobalto, níquel, vanadio e hierro: en total del 0 al 1 % en peso, con preferencia del 0,1 al 0,5 % en peso,
- 5 i) reductores elegidos entre iones de hierro(II), hidroxilamina, sales de hidroxilamonio y compuestos que generan hidroxilamina: en total del 0 al 0,1 % en peso, con preferencia del 0,005 al 0,05 % en peso.
- 10 13. Agente anticorrosivo según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 12, caracterizado porque contiene menos del 5 % en peso, con preferencia menos del 2 % en peso y en especial menos del 0,5 % en peso de compuestos orgánicos, que a presión atmosférica tienen un punto de ebullición inferior a 150°C.
- 15 14. Procedimiento para recubrir una banda metálica, caracterizado porque se aplica (se deposita) un agente anticorrosivo según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 13 en un grosor de capa determinado sobre la banda metálica en movimiento y se compacta (reticula) por calentamiento de dicha banda metálica a una temperatura de 50°C a 150°C, con preferencia de 60°C a 100°C durante un período de tiempo como máximo de 60 segundos, con preferencia como máximo de 30 segundos, y porque después de la compactación se obtiene una capa que tiene un grosor comprendido entre 0,5 y 10 µm, con preferencia entre 1 y 5 µm.
- 20 15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la superficie de la banda metálica antes de la aplicación del agente anticorrosivo según una o varias de las reivindicaciones de 1 a 13 no se ha sometido previamente a ningún otro tratamiento anticorrosivo.