

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 927**

51 Int. Cl.:  
**C09D 183/08** (2006.01)  
**C09D 5/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09166237 .9**  
96 Fecha de presentación: **23.07.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2284234**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2011**

54 Título: **Composición condensable que contiene agua, para el tratamiento de superficies metálicas**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.12.2012**

73 Titular/es:  
**HENKEL AG & CO. KGAA (16.7%)**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE;**  
**VOESTALPINE STAHL GMBH (16.7%);**  
**SCHIEMER, MARION (16.7%);**  
**FAFILEK, GÜNTER (16.7%);**  
**FLEISCHHANDL, MARTIN (16.7%) y**  
**WOLPERS, MICHAEL (16.7%)**

72 Inventor/es:  
**SCHIEMER, MARION;**  
**FAFILEK, GÜNTER;**  
**FLEISCHHANDL, MARTIN y**  
**WOLPERS, MICHAEL**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 391 927 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 condensable que contiene agua, para el tratamiento de superficies metálicas

La presente invención se refiere a una composición condensable que contiene agua para el tratamiento de superficies metálicas, en particular cintas metálicas, para aumentar la resistencia a la corrosión y la capacidad de transformación a base de una mezcla de organosilanos que contienen además, al menos un polidiol así como al menos un alcohol monovalente. La invención se refiere además a un método para el revestimiento de una superficie metálica con una composición conforme a la invención, en particular por medio de una aplicación Dry-in-Place se puede revestir una cinta metálica siguiendo el método conforme a la invención.

Se sabe que las cintas metálicas que son sometidas a una deformación y en particular a un proceso de embutición profunda luego son sometidas por el fabricante a una lubricación. Una capa oleosa de este tipo es especialmente adecuada para el transporte y protege de la corrosión. Sin capas oleosas de este tipo sobre la cinta no es posible una transformación de valor cualitativo. El inconveniente de este tipo de revestimientos oleosos convencionales es, sin embargo, que la cinta fría después de la transformación se debe limpiar, para crear una superficie idónea para posteriores lacados. Además el uso de aceites no es conveniente desde el punto de vista ambiental. Para vencer dichos inconvenientes y conseguir a pesar de todo una buena acción lubricante, se han intentado aplicar las ceras en capas de 1 hasta 2  $\mu\text{m}$ , bien fluidas. Sin embargo, en este tipo de revestimientos el inconveniente es que tras la deformación o transformación de la cinta, éstos tengan que ser eliminados o retirados debido a que no se hayan adherido bien y además no ofrezcan una protección suficiente a la corrosión. Por estos motivos se han empleado en el estado de la técnica también cintas metálicas previamente fosfatadas de acero o de acero galvanizado, donde el revestimiento presente además una parte polimérica orgánica, por ejemplo a base de poliacrilato reticulado, poliamidas, resinas de epoxi y poliuretano o ceras de polietileno, de manera que las cintas metálicas revestidas de este modo presenten el comportamiento deseado en la deformación.

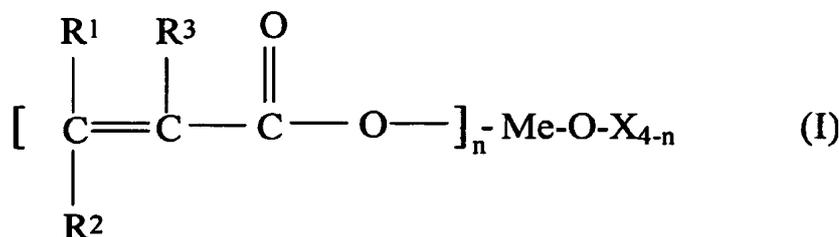
Este tipo de sistemas híbridos inorgánicos-orgánicos se estudian en la DE 102005027568 y en ellos se habla sobre un medio de revestimiento que comprende

- Una cera de poliéter y
- Al menos un polímero X soluble en agua, que comprende grupos ácidos y al menos un ión metálico, donde
  - o El polímero X presenta al menos 0,6 moles de grupos ácidos/100 g de polímero,
  - o El valor de pH de la fórmula no es superior a 5
  - o La cantidad de polímero X es de 1 al 40% respecto a la cantidad de todos los componentes de la fórmula,
  - o En el caso del ión metálico se elige al menos uno del grupo de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ , y
  - o La cantidad de iones metálicos es del 0,01% en peso, hasta el 25% en peso respecto al polímero X.

Otro enfoque o planteamiento consiste en un estado de la técnica en el que se empleen medios de revestimiento endurecibles que contengan organilos metálicos reticulables.

Así la DE 19923118.4-44 informa sobre un medio protector de la corrosión sin cromo, que como revestimiento sobre la tira metálica debe facilitar el estampado y moldeado en piezas de construcción metálicas, y que comprende

- Al menos un compuesto de titanio, silicio y/o zirconio de fórmula general (I)



donde R1 y/o R2 es H, C1 hasta C12-alquilo, aralquilo o el grupo  $-\text{CO-O-Y}$ ,

R3=H o bien C1 hasta C12-alquilo,

Me=un ión de titanio, silicio o zirconio,

X=H, C1 hasta C12-alquilo, arilo o aralquilo, alcoxilo, aroxilo, sulfonilo, fosfato, pirofosfato,

Y=H, C1 hasta C12-alquilo, o Me, y n=0 hasta 4

- Al menos otro comonomero insaturado olefinicamente con al menos dos dobles enlaces insaturados olefinicamente por molécula, así como
- Al menos un iniciador para la polimerización radical y/o catiónica.

Para mejorar la adherencia de la laca la DE 69511905 propone el revestimiento inicial de las superficies metálicas con una solución acuosa de organosilanos modificados por grupos amino- y/o epoxi, de manera que se consiga un

grosor de película seca de la estructura de silano condensada de menos de 2,5 µm.

El inconveniente de una composición compuesta básicamente por organosilanos reside en la baja flexibilidad mecánica de la estructura de silano, que condiciona la deformabilidad insuficiente en los procesos de embutición profunda. Además las elevadas temperaturas de secado que son necesarias para la condensación de los organosilanos en una estructura polimérica dificultan el empleo de dichas composiciones en instalaciones de cintas metálicas con elevada velocidad.

La WO 00/46310 da una serie de directrices de cómo mejorar la protección de las superficies metálicas ante la corrosión, en las cuales las composiciones que contienen agua que equivalen a una mezcla de silanos y polisilanos sustituidos por grupos amino condensables, se aplican a las superficies metálicas y se secan.

La JP 56125464 tiene como objetivo la configuración de unos revestimientos resistentes al desgaste sobre superficies metálicas con ayuda de compuestos que contienen silano e informa sobre compuestos que contienen silanos sustituidos por grupos epóxido, que presentan una dureza superficial elevada como revestimiento endurecido. El experto tras su experiencia nos indica que cantidades adicionales de polidíoles en las composiciones allí descritas reducen la dureza superficial y aumentan la elasticidad del revestimiento sobre superficies metálicas.

El cometido de la presente invención consiste por tanto en preparar una composición para un primer tratamiento previo que proteja de la corrosión las superficies metálicas a base de organosilanos condensables, que garantice además la no deformabilidad de la cinta fría, en particular en los procesos de embutición profunda, sin aplicar otros medios. Además la composición debe ser especialmente adecuada para poderse aplicar siguiendo un método convencional como una película húmeda sobre la cinta metálica y poderse secar (método "Dry-in-Place") y así se crean unos buenos revestimientos lacados.

Este espectro de tareas comprende una composición que contiene agua y

- a) al menos un organosilano con uno hasta tres sustituyentes hidrolizables en agua y uno hasta tres sustituyentes no hidrolizables en agua, de manera que al menos un sustituyente no hidrolizable presenta al menos una función amino y la cifra completa de sustituyentes en el átomo de silicio de los organosilanos es de 4,
- b) al menos un organosilano con uno hasta tres sustituyentes hidrolizables en agua y uno hasta tres sustituyentes no hidrolizables en agua, que no son los organosilanos conforme al componente a), de manera que el número total de sustituyentes en el átomo de silicio de los organosilanos del componente b) es 4 y de manera que los sustituyentes hidrolizables en agua de los organosilanos del componente b) se eligen de los grupos alcoxi y/o de los átomos halógeno y los sustituyentes no hidrolizables en agua de los organosilanos del componente b) se eligen de los grupos alquilo y/o arilo y/o de los grupos fluoralquilo, de forma que al menos un sustituyente no hidrolizable es sustituido por un meta-acrilo,
- c) al menos un 5% en peso pero no más de un 40% en peso de al menos un polidíol elegido de los poliéter dioles, poliéster dioles y/o policarbonato dioles,
- d) al menos un 25% en peso de al menos un alcohol monovalente con una masa molar inferior a 100 g/mol

donde la proporción molar de los componentes a) respecto a los componentes b) no es inferior a 1:1, pero no superior a 3:1 y el porcentaje total de componentes a) y b) en la composición es al menos del 10% en peso, pero no mayor del 60% en peso.

La composición conforme a la invención se caracteriza por una buena estabilidad del sol debido a una reacción lenta de condensación de los componentes de silano a) y b) a temperatura ambiente y por tanto para la aplicación técnica de la misma por unos periodos de aplicación asimismo satisfactorios. Por otro lado, gracias a la composición el sol se deforma correctamente por ejemplo en los procesos de embutición profunda en el moldeado en frío. Un revestimiento seco de la composición conforme a la invención que contiene los componentes a) y c) condensables consta de una estructura de silano altamente reticulada sobre el polidíol, que otorga a la cinta metálica además de la deformabilidad también una resistencia temporal a la corrosión.

Para una cinética rápida de la reacción de condensación en las condiciones de aplicación y una elevada reticulación del organosilano con el polidíol se prefieren aquellos organosilanos conforme al componente a) en la composición conforme a la invención, cuyos sustituyentes hidrolizables en agua se eligen de los grupos alcoxi, en particular grupos metoxi y/o etoxi, y/o grupos polialcoxi y/o átomos halógeno, en especial átomos de cloro, y cuyos sustituyentes no hidrolizables en agua se eligen de los grupos alquilo, de manera que al menos un sustituyente no hidrolizable presenta un grupo amino. Los representantes seleccionados de los organosilanos conforme al componente a) son pues, por ejemplo, el 3-aminopropil-trimetoxisilano, [3-(metilamino)propil]-trimetoxisilano, [3-(fenilamino)propil]-trimetoxisilano, [3-(dietilamino)propil]-trimetoxisilano, 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoxisilano, N-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina, 1-[3-(trimetoxisilil)propil]urea, bis(3-(metilamino)propil)trimetoxisilano así como los silanos mono- y dialcoxilados correspondientes y los correspondientes silanos parcial o totalmente etoxilados.

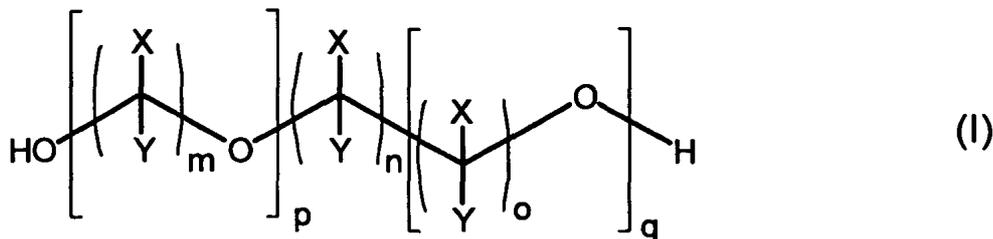
Sorprendentemente se ha demostrado que los organosilanos dialcoxilados conforme al componente a) crean en una

- composición conforme a la invención unos revestimientos reticulados, secos, cuya deformabilidad se incrementa todavía más, sin que la resistencia a la corrosión se vea influida negativamente por ello. Estos organosilanos dietoxilados conforme al componente a) se prefieren especialmente cuando la capacidad de transformación es el criterio decisivo para las propiedades de la composición seca, condensada sobre la cinta metálica, ya que en particular el periodo de secado de la composición sobre la cinta metálica es algo más largo que el de los silanos trialcoxilados. Mezclas de organosilanos di y trialcoxilados según el componente a) representan un buen compromiso para las composiciones conforme a la invención, proporcionándoles una elevada capacidad de transformación de la banda metálica revestida en periodos de secado cortos de la composición.
- Los representantes preferidos son los silanos etoxilados ya que éstos liberan etanol menos tóxico en lo que se refiere a la seguridad ambiental y de funcionamiento, tras la aplicación de la composición conforme a la invención en la reticulación de los componentes de reacción a) y c).
- Se prefieren en particular los 3-aminopropilsilanos mono-, di- y/o trietoxilados, especialmente el 3-aminopropil-trietoxisilano, como organosilano conforme al componente a) de la composición conforme a la invención.
- La presente invención se caracteriza en particular por largos periodos de aplicación de la composición condensable, de manera que se pueden formular composiciones con un perfil de exigencia concreto, sin que las propiedades de secado de la composición o la capacidad de transformación de las cintas metálicas revestidas resulten perjudicadas. Así se ha constatado que debido a la presencia de organosilanos conforme al componente b), normalmente mejora la resistencia a la corrosión, la resistencia a la hidrólisis y/o la adherencia del lacado de la superficie metálica revestida con la composición conforme a la invención y secada.
- Como organosilanos conforme al componente b) se prefieren aquellos representantes cuyos sustituyentes hidrolizables en agua se eligen de los grupos metoxi y/o etoxi, y/o átomos de cloro, y cuyos sustituyentes no hidrolizables en agua se eligen de los grupos metilo, etilo o propilo. Mediante ello se consigue además una buena capacidad de lacado de la composición conforme a la invención condensada o reticulada como revestimiento sobre la cinta metálica con sistemas de lacado que se endurecen por vía térmica o actínica.
- El valor del pH de la composición conforme a la invención se sitúa preferiblemente en el intervalo de 5-9, en especial 6-8. Las composiciones, que se ajustan en un medio ácido o alcalino, tienden a una condensación acelerada de los componentes de silano y por tanto a tiempos de aplicación cortos, que son un inconveniente desde el punto de vista técnico del método.
- Además se prefieren aquellas composiciones conforme a la invención que comprenden organosilanos según los componentes a) y b), que al menos contienen un porcentaje determinado de organosilanos aminofuncionalizados conforme al componente a) respecto al contenido total en organosilanos, que en la aplicación de un grosor de película húmeda de composición de  $5 \text{ g/m}^2$  resulta una temperatura de secado de la composición no superior a  $100^\circ\text{C}$  para un tiempo de secado no mayor de 10 segundos. La temperatura de secado es aquella temperatura conforme a la invención que es suficiente para que en las condiciones antes mencionadas se cree una condensación o bien reticulación tal de los componentes reactivos, que tras la unión forzada de una chapa no revestida con la chapa que soporta el revestimiento endurecido, a una presión de unión de  $10 \text{ kN/m}^2$  durante 10 segundos sobre la chapa no revestida, se constate un cambio de la base de silicio no superior a  $5 \text{ mg/m}^2$ , a ser posible sin incremento alguno. De acuerdo con ello, el tiempo de secado es aquel periodo de tiempo que se necesita a una temperatura predeterminada para prolongar un revestimiento endurecido, que en una prueba de unión anteriormente descrita a una chapa no revestida pero del mismo tipo, proporciona resultados idénticos. La capa de silicio se determina por medio de un análisis por fluorescencia de rayos X, de manera que en una superficie de la chapa de  $100 \text{ cm}^2$  se sitúan al menos 10 puntos de medición a una misma distancia lo más corta posible y se fija la capa de silicio calculando el valor medio de los puntos de medición.
- Con las composiciones conforme a la invención se obtienen temperaturas de secado no superiores a  $100^\circ\text{C}$ , en particular cuando el cociente molar de organosilanos amino-funcionalizados conforme al componente a) frente a los organosilanos conforme al componente b) no es inferior a 5:4. Mediante temperaturas de secado bajas no superiores a  $100^\circ\text{C}$  se garantiza que en la llamada "Aplicación en línea" de la composición, que está integrada en el proceso de fabricación de la cinta metálica y que es inmediatamente posterior al mismo, se realiza un secado rápido o un endurecimiento de la composición sobre la cinta metálica en un intervalo de pocos segundos.
- Según la invención se cumplen asimismo los requisitos en lo que se refiere a una resistencia a la corrosión satisfactoria de las cintas metálicas revestidas de la composición endurecida así como a su buena capacidad de transformación. Aquí se demuestra de nuevo que se prefieren aquellas composiciones cuyo cociente molar de organosilanos aminofuncionalizados conforme al componente a) frente a los organosilanos conforme al componente b) no es superior a 2:1.
- El porcentaje total de organosilanos conforme a los componentes a) y b) en la composición conforme a la invención

no es inferior al 30% en peso pero tampoco excede el 50% en peso. Un porcentaje de estos organosilanos que es superior al indicado según la invención, da lugar a unos revestimientos frágiles como revestimiento reticulado o condensado de la composición sobre la cinta metálica, que son poco adecuados para la transformación o el remodelado de la cinta metálica. La condensación de los componentes reactivos compuestos por organosilanos a) y b) por un lado y por polidíoles por otro lado bajo una elevada reticulación de los componentes requiere sin embargo un porcentaje mínimo de organosilanos, de manera que por debajo de unos porcentajes de organosilanos a) y b) conforme a la invención existen menos revestimientos reticulados que proporcionen a la cinta metálica la resistencia a la corrosión máxima posible.

De acuerdo con la invención se prefieren aquellos polidíoles conforme al componente c) de la composición conforme a la invención, en los cuales ambos grupos hidroxilo estén unidos por medio de una cadena principal que contiene al menos 8 átomos de carbono, en particular al menos 14 átomos de carbono, pero nunca más de 40 átomos de carbono, y muy especialmente no más de 30 átomos de carbono, de manera que la cadena principal equivale al compuesto acoplado más corto de átomos de polidíol entre los grupos hidroxilo. Mediante esta condición adicional se obtienen aquellas composiciones conforme a la invención, que se aplican sobre la cinta metálica en un estado condensado o secado y permiten tanto una protección satisfactoria frente a la corrosión como la capacidad de transformación requerida. La limitación corresponde por tanto a un compromiso que es obligado en el espectro de tareas de la presente invención y que se basa en que la capacidad de transformación de una composición condensada sobre la cinta metálica con una longitud de cadena del poliol creciente aumenta, pero que al mismo tiempo la resistencia a la corrosión disminuye. La elección en lo que se refiere a los polidíoles empleados en una composición conforme a la invención se ha de realizar para cada caso en particular, dentro de estos límites preferidos, preestablecidos, teniendo en cuenta el perfil de características exigido para un revestimiento a base de una composición condensada, conforme a la invención, sobre una cinta metálica.

La capacidad de transformación y la protección frente a la corrosión que proporciona un revestimiento condensado o reticulado de la composición conforme a la invención a la cinta metálica se puede ver incrementada si esta contiene polieterdíoles de fórmula general (I) como polidíoles conforme al componente c) de la composición conforme a la invención



donde los radicales X, Y se eligen independientemente uno de otro entre los átomos de hidrógeno, flúor, y los grupos fluoralquilo o alquilo con no más de 6 átomos de carbono,  
 donde m y o son números naturales mayores que el cero, pero no mayores que el 4,  
 donde n es un número natural no mayor a 30,  
 donde p y q son números naturales mayores que cero, pero no mayores que 30.

Se prefieren especialmente aquellas composiciones conforme a la invención, en las que como componentes c) se eligen al menos un 50% en peso de todos los polieterdíoles, en particular el conjunto de polieterdíoles del componente c) se elige de los polialquilenglicoles, especialmente de los polietilen-, y/o polipropilenglicoles, y/o aquellas composiciones conforme a la invención en las cuales al menos un 50% de todos los polieterdíoles, en particular el conjunto de polieterdíoles del componente c) se eligen de aquellos para los cuales la suma de los números naturales enteros p y q conforme a la fórmula estructural general (I) no es mayor que 20, preferiblemente no es mayor que 15, y no es menor a 5, donde el número natural n adquiere el valor de 0.

Con esta última condición se obtendrán aquellas composiciones que se aplicarán a la cinta metálica en un estado condensado o seco, proporcionando a la cinta metálica una protección frente a la corrosión para fines de almacenamiento y de transporte así como la necesaria capacidad de transformación en los procesos de embutición profunda.

El porcentaje total de polidíoles respecto a la masa según el componente c) en la composición que contiene agua conforme a la invención es preferiblemente de al menos un 15% en peso, pero no excede el 25% en peso. Por debajo del 5% en peso de polidíoles conforme a la invención ya no existe una capacidad de transformación suficiente de la composición que se aplica y condensa sobre la cinta metálica. Inversamente a ello, por encima del 40% en peso en polidíoles conforme a la invención no se produce una condensación completa con los organosilanos, de manera que los revestimientos a base de dichas composiciones proporcionan una resistencia a la corrosión débil y al mismo tiempo el efecto o la acción lubricante por el exceso de polidíoles resulta ser demasiado pronunciada, de manera que se dificulta el transporte de la cinta metálica revestida y apilada o enrollada.

5 El alcohol monovalente necesario para la estabilización de la composición conforme a la invención según el componente c) se elige preferiblemente entre el metanol, etanol, propanol y/o butanol, a ser posible entre el metanol y/o etanol debido a las bajas temperaturas de secado durante el endurecimiento de un revestimiento de la composición conforme a la invención, en particular del etanol puesto que al secarse la composición sobre la cinta metálica se libera el etanol menos tóxico para la seguridad ambiental y de la reacción.

10 El porcentaje en peso respecto a la masa de alcoholes conforme al componente d) en la composición es de cómo mínimo un 25% en peso, de manera que se garantiza la estabilidad de la composición durante semanas y meses. El porcentaje máximo en alcoholes conforme al componente d) viene determinado por los porcentajes mínimos requeridos para los otros componentes a-c. Así en la composición conforme a la invención existe preferiblemente al menos una cantidad estequiométrica de agua, o preferiblemente al menos un 10% en peso de agua, para una hidrólisis completa de los organosilanos a) y b). Esta proporción es preferiblemente no superior al 25% en peso en agua, ya que para proporciones de agua superiores se produce una condensación inmediata de los componentes a)-c).

15 En particular se prefieren aquellas composiciones que contienen agua, que contienen los componentes siguientes a)-d) en las proporciones siguientes, de manera que además se pueden cumplir una o varias de las condiciones anteriormente mencionadas en lo que se refiere a los componentes a)-d):

- 20 a) 10-30% en peso de al menos un organosilano con al menos una función amino, preferiblemente el aminopropiltriethoxisilano  
 b) 10-30% en peso de los organosilanos con un grupo metacrílico  
 c) 5-25% en peso de los polidíoles elegidos entre los polieterdíoles, poliesterdíoles y/o policarbonatodíoles, preferiblemente entre los polieterdíoles según la fórmula estructural (I), en particular los polietilen- y/o polipropilenglicoles  
 25 d) 25-50% en peso de metanol y/o etanol

30 En otras configuraciones la composición que contiene agua puede contener además como componente e) inhibidores de la corrosión, que se elegirán preferiblemente entre los ácidos organofosfónicos, ácidos organofosfóricos, heterociclos que contienen azufre, mercaptanos, benzimidazoles y/o fosfatos metálicos insolubles, preferiblemente ácidos organofosfónicos, ácidos organofosfóricos, heterociclos que contienen azufre y/o mercaptanos, de manera que el porcentaje total respecto a la masa de los inhibidores de la corrosión no exceda el 10% en peso, preferiblemente no exceda el 5% en peso. Además se prefieren aquellos inhibidores que no presenten ningún grupo funcional reticulado con los componentes a)-c) de la composición que contiene agua. Los inhibidores con largas cadenas laterales orgánicas apolares, que aun así son solubles en agua, son los preferidos. Por ejemplo, los inhibidores que contienen azufre y los ácidos fosfóricos bis-alquilados, que además mejoran la capacidad de transformación de la cinta metálica revestida con la composición seca.

40 Para el experto resulta evidente que las composiciones conforme a la invención que contienen agua, forman unas con otras unas reacciones complejas de hidrólisis y condensación, y a partir de ellas se forman soles coloidales estables. La existencia de una composición conforme a la invención no se puede limitar a la existencia de componentes individuales como aquellas composiciones contenidas en el agua, sino que engloba también la composición real del sol coloidal, que se obtiene al mezclar cada uno de los componentes individuales.

45 Las composiciones conforme a la invención no contienen preferiblemente además del componente c) ningún otro polímero orgánico, cuya estructura básica no presente átomos de silicio. En particular las composiciones conforme a la invención contienen además de agua y los componentes a)-e) no más de un 1% en peso, en particular no más de un 0,1% en peso de otros componentes.

50 En otro aspecto la presente invención hace referencia a un método para aplicar un revestimiento sobre la cinta metálica que protege de la corrosión, de manera que la superficie metálica

- i) se limpia y desengrasa  
 ii) se recubre de una película húmeda de una composición que contiene agua que comprende  
 a) al menos un organosilano con uno hasta tres sustituyentes hidrolizables en agua y uno hasta tres sustituyentes no hidrolizables en agua, de manera que al menos un sustituyente no hidrolizable presenta al menos una función amino y la cifra completa de sustituyentes en el átomo de silicio de los organosilanos es de 4,  
 55 b) al menos un organosilano con uno hasta tres sustituyentes hidrolizables en agua y uno hasta tres sustituyentes no hidrolizables en agua, que no son los organosilanos conforme al componente a), de manera que el número total de sustituyentes en el átomo de silicio de los organosilanos del componente b) es 4 y de manera que los sustituyentes hidrolizables en agua de los organosilanos del componente b) se eligen de los grupos alcoxi y/o de los átomos halógeno y los sustituyentes no hidrolizables en agua de los organosilanos del componente b) se eligen de los grupos alquilo y/o arilo y/o de los grupos fluoralquilo, de forma que al menos un sustituyente no hidrolizable es sustituido por un meta-acrilo,  
 60

- c) al menos un 5% en peso pero no más de un 40% en peso de al menos un polidíol elegido de los poliéter dioles, poliéster dioles y/o policarbonato dioles,  
 d) al menos un 25% en peso de al menos un alcohol monovalente con una masa molar inferior a 100 g/mol,
- 5 donde la relación molar de los componentes a) respecto a los componentes b) no es inferior a 1:1, pero no es superior a 3:1 y la cantidad total de componentes a) y b) en la composición es de al menos un 10% en peso pero no superior al 60% en peso, y
- 10 iii) la película húmeda aplicada sobre la superficie metálica en el paso ii) se seca, preferiblemente a una presión atmosférica a una temperatura superior a 15°C, preferiblemente superior a 30°C, pero por debajo de una temperatura de 200°C, en particular de 100°C.

15 La composición que contiene agua que se aplica en el método conforme a la invención puede presentarse conforme a las especificaciones anteriormente citadas.

20 El aplicar la composición condensable que contiene agua a la superficie metálica, en especial a una cinta metálica, en el apartado ii) del método conforme a la invención se realiza de forma conocida siguiendo el método de aplicación de cilindros (Chem-Coating), separación, inmersión/estrangulamiento o inyección. La aplicación tiene lugar a las temperaturas indicadas en el paso iii). La temperatura se puede ajustar añadiendo calor a la pieza o bien a la composición. A continuación mediante la adición adecuada de calor tiene lugar al mismo tiempo la formación de una película húmeda y la reticulación o condensación de esta película húmeda que contiene un sol coloidal de los componentes de reacción a)-c) da lugar a un revestimiento homogéneo. En este proceso durante un periodo de tiempo entre 1 y 60 segundos, preferiblemente entre 1 y 30 segundos, se alcanzan temperaturas máximas del metal (PMT) de 15 hasta 200°C, preferiblemente de 30 hasta 100°C.

25 Por secado se entiende en este contexto un proceso temporalmente limitado, durante el cual los alcoholes de bajo peso molecular formados en la hidrólisis y condensación de los componentes de una composición conforme a la invención se separan casi totalmente de la película húmeda. Dicho proceso de secado se puede acelerar aumentando la temperatura, en particular la temperatura de la superficie metálica ("Peak Metal Temperature"). Debido a su amplia capacidad de uso, a la velocidad de producción y al consumo de energía en el tratamiento de la cinta metálica las composiciones conforme a la invención se caracterizan por que se reticulan totalmente incluso a temperaturas bajas y se aplican como una película delgada sobre una superficie metálica, es decir se secan en un intervalo de tiempo corto, formando un revestimiento con un rozamiento por deslizamiento mínimo y una buena protección frente a la corrosión. Las temperaturas de secado mencionadas en el apartado iii) del método conforme a la invención son pues las temperaturas del sustrato ("Peak Metal Temperature") del sustrato metálico con la composición aplicada.

35 Al paso iii) del método conforme a la invención pueden seguir con o sin otros pasos intermedios, por ejemplo de lavado y enjuagado, otros pasos para aplicar un revestimiento orgánico polimérico, en particular sistemas de lacas endurecidas por vía actínica o térmica.

40 Es preferible además que la composición se aplique en un paso ii) del método conforme a la invención en un grosor de película húmeda tal que el grosor de la película seca del revestimiento conforme al paso iii) no sea mayor a 5 µm, en particular no sea mayor a 2 µm. Los grosores de película seca más grandes de la composición reticulada conforme a la invención, que se aplican en un método de aplicación de cilindros, presentan normalmente un número elevado de defectos que son un inconveniente en la protección frente a la corrosión, de manera que no se fabrican grosores de película seca superiores a 10 µm en un método conforme a la invención. Por otro lado se debe ajustar preferiblemente un grosor de película seca mínimo de al menos 1 µm, ya que de lo contrario resultan una resistencia a la corrosión demasiado baja y una capacidad de transformación de la superficie metálica revestida insuficiente.

45 El método conforme a la invención se puede caracterizar en particular por unas propiedades físicas de la capa determinadas. Según ello se prefiere aquel método que tras su aplicación se presentan superficies metálicas revestidas con una composición secada conforme a la invención, que en la prueba de embutición profunda Erichsen conforme a DIN EN 1669 se mide una fuerza de sujeción máxima para una embutición profunda de 33 mm y una velocidad de embutición de 0,1 cm por segundo de al menos 100 kN.

50 Las superficies metálicas tratadas en un método conforme a la invención se eligen preferiblemente de superficies de hierro, zinc, aluminio y/o magnesio así como de sus aleaciones, preferiblemente de hierro y zinc así como de sus aleaciones con magnesio y aluminio.

55 Una cinta metálica se puede revestir en un proceso conforme a la invención como el definido antes.

#### Ejemplos:

60 Las composiciones conforme a la invención aportan una buena resistencia a la corrosión como revestimiento con-

densado, secado sobre la cinta metálica y en particular una importante capacidad de transformación. Además las composiciones conforme a la invención se secan incluso a temperaturas bajas y forman un revestimiento altamente reticulado y totalmente condensado, de manera que la composición conforme a la invención es adecuada para la aplicación de la película húmeda en la "fabricación en línea" de la cinta metálica, en la que un secado rápido de la composición aplicada requiere una velocidad de cinta elevada de varios metros por segundo en el tren de laminación.

En las tablas 1 y 2 se muestran composiciones que satisfacen las propiedades requeridas por la invención del revestimiento y de la composición. Las composiciones aquí mencionadas se han aplicado mediante una rasqueta en un grosor de capa húmeda determinado sobre la chapa de acero de la cinta fría (DC04A), de tal forma que se ha obtenido un peso de capa de película húmeda de 5 g/m<sup>2</sup>. Tras el secado de la película húmeda aplicada a 80°C en un horno de aire circulante se han examinado las propiedades del revestimiento condensado en lo que se refiere a la resistencia a la corrosión, la capacidad de transformación, la resistencia a la hidrólisis y la adherencia de la laca en las pruebas mostradas en las tablas.

Así una mezcla B1 conforme a la invención que contiene aminopropiltrióxosilano, metacriloxipropiltrióxosilano y polietilenglicol (Mn= 300 g/mol) muestra una muy buena capacidad de transformación en una prueba de embutición profunda de Erichsen como revestimiento condensado, secado sobre chapas de acero frías, lo que viene documentado por una fuerza de sujeción de 100 kN para una profundidad de 33 mm y una velocidad de embutición de 0,1 cm por segundo. Además un revestimiento con una composición B1 proporciona una protección temporal suficiente ante la corrosión como la que se demuestra mediante la prueba de condensación de agua en unas condiciones climáticas variables (KFW-test según DIN EN ISO 6270-2), en la cual se observa inicialmente tras 7 ciclos la formación de óxido rojo sobre las chapas revestidas. La composición propiamente presenta además el tiempo de secado corto requerido inferior a 10 segundos a 80°C.

Las composiciones que no siguen la invención VB2 y VB3 presentan en lugar del aminosilano el metacriloxipropiltrióxosilano o bien el glicidiloxipropiltrióxosilano como revestimiento sobre la chapa de acero y tienen una destacada resistencia a la corrosión y a la hidrólisis y en el caso del metacriloxipropiltrióxosilano también una buena adherencia de la laca, pero no se da una buena capacidad de transformación que es una parte esencial del cometido de la presente invención. Además las composiciones VB2-3 que no contienen aminosilano no se pueden secar en el intervalo de 10 segundos como película húmeda sobre la chapa de acero ni reticular, de manera que este es claramente otro inconveniente decisivo de estas composiciones en comparación con las composiciones conforme a la invención.

Los ejemplos conforme a la invención B1-B5 demuestran por un lado la ventaja de las composiciones, que contienen además del aminosilano como componente a) otro silano como componente b) y documentan o razonan además la acción o el efecto del cociente de los porcentajes de estos componentes en la composición. Así las composiciones que contienen metacriloxipropiltrióxosilano como componente b) son básicamente mejores para la preparación de una resistencia a la corrosión elevada en el caso de una capacidad de transformación igualmente buena de las chapas de acero revestidas (B1-B3). Sin embargo, si el porcentaje en metacriloxipropiltrióxosilano excede un valor crítico, no se obtendrán soles coloidales estables y la composición (B4, B5) será como un todo inestable, de manera que resultarán unos periodos de aplicación muy cortos. Este tipo de composiciones (B4, B5) que contienen elevados porcentajes de metacriloxipropiltrióxosilano precisan de su formulación justo antes de la aplicación a la cinta metálica y por tanto son poco prácticas. En el óptimo de los ejemplos de aplicación aquí visualizados B1-B5 se pueden producir unos revestimientos secos y condensados con las composiciones conforme a la invención, sobre las chapas de acero, que en una prueba de condensación de agua después de 30 ciclos den lugar a los primeros signos de óxido rojo y en la prueba del corte reticular conforme a EN DIN ISO 2409 no aparezcan signos de despegado (ver ejemplo de configuración B3).

Los ejemplos que se recogen en la tabla 2 B10-B14 contienen los componentes a) - e) en un porcentaje similar, de manera que en general la longitud de la cadena del polietilenglicol y el grado de etoxilación del aminosilano varía.

Así se demuestra que las composiciones conforme a la invención tras un secado completo a 80°C como revestimiento sobre la chapa de acero con una creciente longitud de cadena de los polidíoles producen una capacidad de transformación elevada de la chapa metálica en la prueba de embutición profunda de Erichsen. La elevada flexibilidad mecánica del revestimiento seco implica no obstante una pérdida en la resistencia a la corrosión (B12: 25 ciclos hasta formación de óxido rojo/fuerza de sujeción de 120 kN)

En general se puede obtener una elevada capacidad de deformación para una resistencia a la corrosión igualmente buena en una prueba de condensación del agua, ya que se emplean aminosilanos dietoxilados en las composiciones conforme a la invención (B13, B14).

Tabla 1: Influencia de los organosilanos conforme a los componentes a) y b) y al contenido en polietardiol de la composición conforme a la invención sobre la resistencia a la corrosión y el comportamiento de un revestimiento condensado, secado de las composiciones B1-B9 y VB1-VB3 con un peso de capa seca de 2 g/m<sup>2</sup> sobre una chapa fría no galvanizada (DC04A)

5

	Componentes en % en peso					Resistencia a la corrosión #	Capacidad de transformación*	Secado <sup>x</sup>	Estabilidad de hidrólisis <sup>y</sup>	Adherencia de la laca <sup>z</sup>
	a,b)organosilanos)polietardiol)etanol					KFW	Fuerza de sujeción	Tiempo de Secado	Δ capa de Si=0	GT=0
	a) <sup>1</sup>	b) <sup>2,3</sup>	c) <sup>4</sup>	d)	Agua	Nº ciclos	kN	< 10 s		
VB1	30	-	17	25	20	7	100	Si	No	No
VB2	-	30	17	25	20	>30	60	No	si	si
VB3	-	30	17	25	20	>30	70	No	Si	No
B1	22,5	7,5	20	25	22	7	120	Si	No	No
B2	20	10	20	25	22	12	100	Si	No	No
B3	15	15	20	25	22	>30	100	Si	si	si
B4	10	20	20	25	22	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
B5	7,5	22,5	20	25	22	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
B6	16,9	16,9	30	25	11,2	>30	160	No	k.A.	Si
B7	18,75	18,75	22,5	25	15	>30	100	Si	k.A.	No
B8	16,9	16,9	18,7	25	22,5	>30	100	Si	k.A.	si
B9	18,75	18,75	15	25	22,5	>30	40	Si	k.A.	No

1: Aminopropiltrióxosilano 2: Metacriloxipropiltrióxosilano 3: glicidiloxipropiltrióxosilano 4: PEG, m=0=2, n=0, p+q=6 según la fórmula estructural (I) # conforme a DIN EN ISO 6270-2; \* Prueba de embutición profunda de Erichsen conforme a DIN EN 1669 para una profundidad de 33 mm y una velocidad de embutición de 0,1 cm por segundo X tiempo de secado de una película húmeda de aproximadamente 5 g/m<sup>2</sup> de la composición sobre una chapa fría (DC04) en un horno de aire circulante a 80°C conforme a la prueba de prensado con chapa fría (DC04)

10

Y evalúa positivamente cuando no se produce ningún cambio en la capa de silicio (Δ capa de Si=0), de acuerdo con el análisis por fluorescencia de rayos X tras la deposición del revestimiento seco en agua desionizada durante un periodo de tiempo de una hora

15

Z según el método B del corte reticular conforme a EN DIN ISO 2409; GT=0; los bordes del corte son lisos/ningún cuadrado de la retícula está agrietado

Tabla 2: Influencia del grado de etoxilación de los organosilanos conforme al componente a) y a la longitud de cadena del polietardiol conforme al componente b) de la composición conforme a la invención sobre la resistencia a la corrosión y el comportamiento de un revestimiento condensado de las composiciones B10-B14 con un peso de capa seca de 2 g/m<sup>2</sup> sobre una chapa fría no galvanizada (DC04A)

20

	Componentes en % en peso					Resistencia a la corrosión #	Capacidad de transformación*	Secado <sup>x</sup>	Estabilidad de hidrólisis <sup>y</sup>	Adherencia de la laca <sup>z</sup>
	a,b)organosilanos; c)PEG; d) etanol 20,8% en peso de agua					KFW	Fuerza de sujeción	Tiempo de Secado	Δ capa de Si=0	GT=0
	a) <sup>1</sup>	b) <sup>2,3</sup>	c) <sup>4,5,6</sup>	d) <sup>7</sup>	e) <sup>8</sup>	Nº ciclos	kN	< 10 s		
B10 <sup>1,4</sup>	15,5	15,5	17,2	24,8	6,2	>30	40	Si	si	si
B11 <sup>1,5</sup>	15,5	15,5	17,2	24,8	6,2	>30	100	Si	si	si
B12 <sup>1,6</sup>	15,5	15,5	17,2	24,8	6,2	25	120	Si	si	si
B13 <sup>2,4</sup>	15,5	15,5	17,2	24,8	6,2	>30	80	Si	si	si
B14 <sup>2,5</sup>	15,5	15,5	17,2	24,8	6,2	>30	120	Si	si	si

25 1: Aminopropiltrióxosilano 2: Aminopropilmetildietoxisilano 3: metacriloxipropiltrióxosilano polietilenglicol con m=0=2, n=0, así como 4:p+q=4 ó 5: p+q=6 o bien 6: p+q=8 según la fórmula estructural (I) 7 : etanol

30

8: ácido bis-(2-etilhexil)-fosfórico # conforme a DIN EN ISO 6270-2; \* conforme a DIN EN 1669 X tiempo de secado de una película húmeda de aproximadamente 5 g/m<sup>2</sup> de la composición sobre una chapa fría (DC04) en un horno de aire circulante a 80°C conforme a la prueba de prensado con chapa fría (DC04)

35

Y evalúa positivamente cuando no se produce ningún cambio en la capa de silicio (Δ capa de Si=0), de acuerdo con el análisis por fluorescencia de rayos X tras la deposición del revestimiento seco en agua desionizada durante un periodo de tiempo de una hora

Z según el método B del corte reticular conforme a EN DIN ISO 2409; GT=0; los bordes del corte son lisos/ningún cuadrado de la retícula está agrietado

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene agua que comprende

- 5 a) al menos un organosilano con uno hasta tres sustituyentes hidrolizables en agua y uno hasta tres sustituyentes no hidrolizables en agua, de manera que al menos un sustituyente no hidrolizable presenta al menos una función amino y la cifra completa de sustituyentes en el átomo de silicio de los organosilanos es de 4,  
 b) al menos un organosilano con uno hasta tres sustituyentes hidrolizables en agua y uno hasta tres sustituyentes no hidrolizables en agua, que no son los organosilanos conforme al componente a), de manera que el número total de sustituyentes en el átomo de silicio de los organosilanos del componente b) es 4 y de manera que los sustituyentes hidrolizables en agua de los organosilanos del componente b) se eligen de los grupos alcoxi y/o de los átomos halógeno y los sustituyentes no hidrolizables en agua de los organosilanos del componente b) se eligen de los grupos alquilo y/o arilo y/o de los grupos fluoralkilo, de forma que al menos un sustituyente no hidrolizable es sustituido por un meta-acrilo,  
 10 c) al menos un 5% en peso pero no más de un 40% en peso de al menos un polidíol elegido de los poliéter dioles, poliéster dioles y/o policarbonato dioles,  
 15 d) al menos un 25% en peso de al menos un alcohol monovalente con una masa molar inferior a 100 g/mol

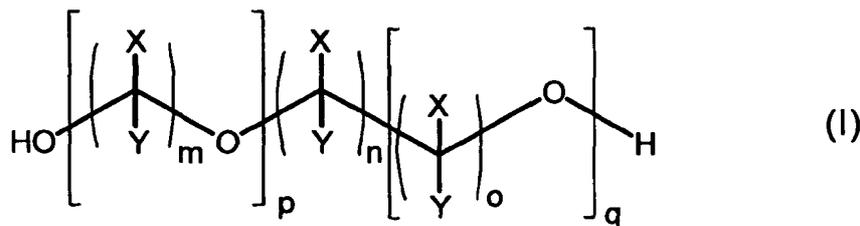
20 donde la proporción molar de los componentes a) respecto a los componentes b) no es inferior a 1:1, pero no superior a 3:1 y el porcentaje total de componentes a) y b) en la composición es al menos del 10% en peso, pero no mayor del 60% en peso.

2. Composición que contiene agua conforme a la reivindicación 1, que se caracteriza por que los sustituyentes hidrolizables en agua de los organosilanos del componente a) se eligen de los grupos alcoxi, preferiblemente grupos metoxi y/o etoxi, y/o átomos de halógenos, preferiblemente átomos de cloro, y los sustituyentes no hidrolizables en agua de los organosilanos del componente a) se eligen de los grupos alquilo, de manera que al menos un sustituyente no hidrolizable presenta un grupo amino.

3. Composición que contiene agua conforme a una o varias de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que el cociente molar de los componentes a) respecto a los componentes b) no es menor de 5:4 y no es mayor de 2:1.

4. Composición que contiene agua conforme a una o varias de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que el porcentaje total respecto a la masa de organosilanos conforme a los componentes a) y b) en la composición no es menor del 30% en peso pero un porcentaje total no excede el 50% en peso.

5. Composición que contiene agua conforme a una o varias de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que los polidíoles del componente c) se eligen de los poliéterdioles de fórmula general (I)



40 donde los radicales X, Y se eligen independientemente uno de otro entre los átomos de hidrógeno, flúor, y los grupos fluoralkilo o alquilo con no más de 6 átomos de carbono,  
 45 donde m y o son números naturales mayores que cero, pero no mayores que 4,  
 donde n es un número natural no mayor a 30,  
 donde p y q son números naturales mayores que cero, pero no mayores que 30.

6. Composición que contiene agua conforme a la reivindicación 5, que se caracteriza por que al menos un 50% de todos los poliéterdioles, preferiblemente del conjunto de poliéterdioles del componente c) se eligen de aquellos para los cuales la suma de todos los números naturales p y q conforme a la fórmula estructural general (I) no es mayor a 20, preferiblemente no es mayor a 15, y no es menor de 5, donde el número natural total n adquiere el valor de cero.

7. Composición que contiene agua conforme a una o varias de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que el porcentaje en peso respecto a la masa de polidíoles conforme al componente c) en la composición es al menos de un 15% pero no es superior al 25% en peso.

8. Composición que contiene agua conforme a una o varias de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que los alcoholes conforme al componente d) se eligen del metanol, etanol, propanol y/o butanol, preferiblemente del metanol y/o etanol.
- 5 9. Composición que contiene agua conforme a una o varias de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que el porcentaje en peso respecto a la masa de agua en la composición es al menos de un 10% pero no es superior al 25% en peso.
- 10 10. Composición que contiene agua conforme a una o varias de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que la composición contiene los componentes siguientes a)-d) en las proporciones referidas a la masa siguientes:
- a) 10-30% en peso de al menos un organosilano con al menos una función amino, preferiblemente el aminopropiltrietoxisilano
- 15 b) 10-30% en peso de los organosilanos con un grupo metacrílico
- c) 5-25% en peso de los polidíoles elegidos entre los polieterdíoles, poliesterdíoles y/o policarbonatodíoles, preferiblemente entre los polieterdíoles según la fórmula estructural (I), en particular los polietilen- y/o polipropilenglicoles
- 20 d) 25-50% en peso de metanol y/o etanol
11. Composición que contiene agua conforme a una o varias de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que la composición no contiene además del componente c) ningún otro polímero orgánico, cuya estructura de base no presente átomos de silicio.
- 25 12. Composición que contiene agua conforme a una o varias de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que la composición además de agua y de los componentes a)-d) contiene inhibidores de la corrosión en un porcentaje no superior al 10% en peso, de manera que no más del 1% en peso, preferiblemente no más del 0,1% en peso son componentes adicionales junto a los componentes a)-e).
- 30 13. Método para aplicar un revestimiento protector de la corrosión sobre las superficies metálicas, que se caracteriza por que la superficie metálica
- i) se limpia y desengrasa,
- ii) se ha previsto que se recubre de una película húmeda de una composición conforme a una o varias de las reivindicaciones anteriores, y
- 35 iii) la película húmeda aplicada sobre la superficie metálica en el paso ii) se seca, preferiblemente a una presión atmosférica a una temperatura superior a 15°C, preferiblemente superior a 30°C, pero por debajo de una temperatura de 200°C, en particular de 100°C.