

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 553**

51 Int. Cl.:

C09D 1/04 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C09D 183/08 (2006.01)

C23C 22/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2013 PCT/EP2013/069983**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14049000**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2013 E 13766539 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2900766**

54 Título: **Composición alcalina de pasivación a base de vidrio soluble**

30 Prioridad:

28.09.2012 DE 102012217833

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

21.02.2017

73 Titular/es:

HENKEL AG&CO. KGAA (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

STODT, JÜRGEN;

WOLPERS, MICHAEL y

ROTH, MARCEL

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 602 553 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 alcalina de pasivación a base de vidrio soluble

5 La presente invención se refiere a una composición acuosa alcalina a base de vidrio soluble y organosilanos con sustituyentes no hidrolizables, que presentan un grupo amino primario en el sustituyente, para proporcionar revestimientos anticorrosión sobre superficies de metal que facilitan buenas propiedades de conformado en el mecanizado de los metales. Para la funcionalidad deseada, las composiciones de acuerdo con la invención contienen el organosilano y el vidrio soluble en una relación predeterminada entre sí. Además, la invención se refiere a un procedimiento para el pretratamiento de superficies de metal con el uso de las composiciones acuosas alcalinas, proporcionando el procedimiento en particular sobre aluminio y sobre acero en bandas dotado de revestimientos metálicos aleados con aluminio excelentes resultados en cuanto a la protección contra la corrosión, la adherencia de lacas y la conformabilidad.

15 En la producción de productos semiacabados metálicos, por ejemplo de banda metálica, bobinas o chapas, estas se dotan normalmente de una protección contra la corrosión temporal antes de un almacenamiento y el transporte hasta el comprador, que garantizará una alta calidad superficial de la banda de metal ante el comprador de los productos semiacabados. El fabricante de estos productos semiacabados habla entonces de una protección de transporte en el caso de la aplicación de un revestimiento anticorrosión. En especial, en el caso de bandas de metal acabadas por inmersión en fundido, que presentan un porcentaje de aleación de aluminio en el revestimiento metálico, es válido suprimir de manera efectiva la corrosión filiforme que se favorece por condiciones meteorológicas cambiantes durante el almacenamiento de las bandas de metal. La protección de transporte no se limita sin embargo solo a mantener la calidad superficial del producto semiacabado metálico durante el almacenamiento y el transporte y con ello la supresión de fenómenos de corrosión. Más bien, la protección de transporte en el comprador, que a su vez es un fabricante de elementos constructivos, será compatible con las etapas de fabricación que van a efectuarse allí y, en el mejor de los casos, estará equipado de modo que se facilitan o ahorran etapas de fabricación. Esto es válido en especial medida, por un lado, para procesos de conformado que van a efectuarse por parte del comprador, por ejemplo el perfilado o la embutición profunda y, por otro lado, para una limpieza posterior al conformado de las superficies de metal antes de un recubrimiento con una imprimación orgánica o laca en polvo. Así, se humedece con un líquido de mecanizado de metales el producto semiacabado metálico para su conformado por parte del fabricante de elementos constructivos, para la protección de las superficies de metal y de las herramientas de conformado, debiendo darse la compatibilidad con la protección de transporte para conseguir un bajo coeficiente de fricción durante el perfilado o durante la embutición profunda. Además, el fabricante de los elementos constructivos desea que la protección contra la corrosión temporal se mantenga en la medida de lo posible tras la limpieza de los productos semiacabados perfilados o sometidos a embutición profunda para eliminar el líquido de mecanizado de metales y además represente un buen sustrato adherente para la aplicación de una imprimación orgánica o una laca en polvo, de modo que puede prescindirse de una etapa de pretratamiento por parte del fabricante de los elementos constructivos.

40 En el estado de la técnica se conoce una pluralidad de métodos de pretratamiento para productos semiacabados que proporcionan revestimientos adecuados para la protección de transporte.

45 El documento WO 0014631 0 enseña mejorar la protección contra la corrosión de superficies de metal aplicándose sobre las superficies de metal y secándose composiciones que contienen agua, que representan una mezcla de silanos amino-sustituídos condensables y polisilanos.

50 El documento JP 56125464 tiene por objeto la formación de recubrimientos resistentes al desgaste sobre superficies de metal con ayuda de composiciones que contienen silano y enseña composiciones que contienen silanos sustituidos con epóxido, que presentan una alta dureza superficial como recubrimiento endurecido. Por el documento JP56125464, el experto conoce que cantidades adicionales de polidíoles en las composiciones allí descritas reducen la dureza superficial y aumentan la elasticidad del recubrimiento sobre superficies de metal.

55 El documento EP 2284234 A1 enseña un primer pretratamiento anticorrosión de superficies de banda de metal a base de organosilanos condensables, que garantiza además la conformabilidad de la banda fría, en particular en procesos de embutición profunda, sin la aplicación de agentes adicionales. Para ello se divulgan composiciones que contienen una mezcla de organosilanos, que se componen al menos en parte de aminosilanos, así como polieterdíoles, poliesterdíoles y/o policarbonatodíoles, que presentan forzosamente un alto porcentaje de alcoholes volátiles.

60 El documento EP221637 divulga revestimientos delgados, resistentes a la corrosión, a base de vidrio soluble y organosilanos, que son adecuados en particular como recubrimiento de alta temperatura, presentando las soluciones de aplicación un bajo porcentaje de compuestos orgánicos volátiles.

65 El documento DE102011085230 divulga una composición acuosa que contiene un vidrio soluble de sodio, potasio y/o amonio y al menos un organosilano, encontrándose la relación de cantidades de vidrio soluble con respecto a organosilano en el intervalo de 0,1:1 a 2:1 y presentando el silano uno o varios grupos amino.

A pesar del extenso estado de la técnica, por un lado, con respecto a pretratamientos anticorrosión, que facilitan una buena protección de transporte de productos semiacabados metálicos y, por otro lado, con respecto a aquellos pretratamientos que forman revestimientos, que durante el procesamiento de productos semiacabados metálicos presentan una buena conformabilidad, se conocen pocos pretratamientos, que faciliten tanto una excelente protección de transporte como también satisfagan los requisitos de los fabricantes de elementos constructivos metálicos en cuanto a compatibilidad y funcionalidad de los productos semiacabados pretratados.

El objetivo de la presente invención consiste por consiguiente en desarrollar una composición para el pretratamiento de productos semiacabados metálicos, que facilite una excelente protección contra la corrosión tanto para el almacenamiento y el transporte de los productos semiacabados como para el elemento constructivo recubierto acabado. Para ello, el revestimiento anticorrosión aplicado en el pretratamiento debe sobrevivir en su mayor parte intacto las etapas de fabricación del fabricante de los elementos constructivos y por ejemplo presentar una alta resistencia a álcalis para no ser atacado en sí durante la eliminación de los líquidos de mecanizado de metales con sistemas limpiadores alcalinos. Al mismo tiempo, los productos semiacabados pretratados de manera anticorrosiva presentan un sustrato adherente para laca para el recubrimiento con una imprimación orgánica o una laca en polvo. La protección contra la corrosión ha de orientarse a este respecto especialmente a que la corrosión filiforme de productos semiacabados de aluminio o de productos semiacabados, que presentan revestimientos aleados con aluminio, pueda suprimirse suficientemente debido al pretratamiento con composiciones de acuerdo con la invención.

Así mismo, una composición de acuerdo con la invención debe formar revestimientos sobre los productos semiacabados, que sean compatibles con los procesos de fabricación por parte del fabricante de los elementos constructivos y favorezcan en la mayor medida procesos de conformado de los productos semiacabados, por ejemplo en el perfilado o la embutición profunda. Esto significa, en particular, que productos semiacabados metálicos pretratados con composiciones de acuerdo con la invención, tras someterse a líquidos de mecanizado de metales a base de agua, permiten un coeficiente de fricción lo más bajo posible.

Además una composición de acuerdo con la invención será especialmente adecuada para aplicarse y secarse en procedimientos de aplicación convencionales como película de líquido sobre el producto semiacabado metálico, en particular sobre banda metálica (procedimiento "Dry-in-Place").

Este espectro de objetivos se consigue por medio de una composición alcalina de base acuosa para el pretratamiento de productos semiacabados metálicos que contiene

- a) vidrio soluble con una relación molar de SiO_2 con respecto a M_2O de al menos 3 : 2, pero no más de 7 : 1, seleccionándose M de metales alcalinos y/o compuestos de amonio cuaternario;
- b) uno o varios organosilanos (A), que presentan en cada caso al menos un sustituyente hidrolizable, que durante la hidrólisis se escinde como alcohol, que a una presión atmosférica de 1 bar, presenta un punto de ebullición por debajo de 100 °C, y que en el átomo de silicio respectivo portan de uno a tres sustituyentes no hidrolizables, que presentan al menos un grupo amino primario, siendo cuatro el número total de sustituyentes en los átomos de silicio respectivos de los organosilanos (A),

en la que la relación molar de grupos amino primario de los organosilanos (A) con respecto a la cantidad total de átomos de silicio de vidrio soluble y organosilanos con en cada caso al menos un sustituyente hidrolizable asciende al menos a 0,14, pero no a más de 0,3.

La expresión "producto semiacabado metálico" se entiende en el contexto de la invención más ampliamente como la suma de los productos semiacabados conocidos en el estado de la técnica como chapa de metal, bobina de metal o banda de metal y describe todos los estados metálicos que se someten habitualmente a un proceso de conformado para dar como resultado un elemento constructivo metálico correspondiente.

Los organosilanos en el sentido de la presente invención presentan al menos un enlace covalente Si-C, a través del que se unen un denominado "sustituyente no hidrolizable" al átomo de silicio.

Si las composiciones de acuerdo con la invención se aplican y se secan directamente sobre productos semiacabados metálicos, entonces resultan revestimientos protectores contra la corrosión con excelentes propiedades de conformado y una muy buena compatibilidad con respecto a los líquidos de mecanizado de metales a base de agua convencionales. Además, resultan muy buenas propiedades que facilitan la adherencia del revestimiento protector contra la corrosión a recubrimientos de imprimación orgánica aplicados posteriormente, presentando los revestimientos recubiertos con imprimaciones orgánicas o lacas en polvo sobre productos semiacabados con superficies de metal aleadas con aluminio o sobre productos de aluminio, solo una baja tendencia a la corrosión filiforme.

Se muestra sorprendentemente que un porcentaje relativamente alto de organosilanos con grupos amino primario con respecto al porcentaje total de vidrio soluble y aquellos organosilanos, que presentan en cada caso al menos un sustituyente hidrolizable, es necesario para una buena conformabilidad de los productos semiacabados metálicos en

la fabricación de elementos constructivos. De este modo, si bien al quedar por debajo el porcentaje relativo predeterminado de organosilanos con grupos amino primario, del de las superficies de metal aleadas con aluminio o superficies de aluminio se pasivan suficientemente, sin embargo, existe entonces una conformabilidad solo insuficiente de los revestimientos aplicados y secados a ase de composiciones alcalinas de base acuosa a modo de la presente invención. Al contrario, con el aumento del porcentaje relativo más allá del porcentaje predeterminado de acuerdo con la invención, aparece un claro empeoramiento de la pasivación, de modo que son insuficientes las propiedades de protección contra la corrosión de los revestimientos de este tipo sobre elementos constructivos metálico, en particular sobre elementos constructivos que se componen de metales aleados con aluminio o de aluminio. En este contexto, para una excelente conformabilidad de productos semiacabados metálicos se prefieren aquellas composiciones de acuerdo con la invención para la producción de revestimientos anticorrosión sobre productos semiacabados metálicos, para los que la relación molar de grupos amino primario de los organosilanos con respecto a la cantidad total de átomos de silicio de vidrio soluble y organosilanos con en cada caso al menos un sustituyente hidrolizable asciende al menos a 0,16, de manera especialmente preferente al menos a 0,18, pero preferentemente a no más de 0,26, de manera especialmente preferente a no más de 0,22.

Para una buena procesabilidad de las composiciones de acuerdo con la invención y una condensación suficiente de los silicatos inorgánicos con los silanos orgánicos se prefiere que la relación molar de silicio de vidrio soluble con respecto a silicio de organosilanos con en cada caso al menos un sustituyente hidrolizable sea no inferior a 2, de manera especialmente preferente no inferior a 2,5, y preferentemente no superior a 6, de manera especialmente preferente no superior a 5. Si el porcentaje relativo de silanos orgánicos se vuelve demasiado grande, puede aumentar la viscosidad de la composición de acuerdo con la invención hasta que la aplicación de la misma se vuelva problemática con procedimientos de aplicación típicos de las lacas. Al contrario, porcentajes relativos demasiado bajos de silanos orgánicos pueden dar como resultado una reticulación demasiado baja de los silicatos inorgánicos, lo que repercute a su vez negativamente sobre las propiedades anticorrosión de revestimientos de capa producidos con la composición sobre elementos constructivos metálicos.

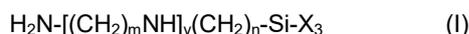
El porcentaje de organosilanos (A) en la composición de acuerdo con la invención es preferentemente muy alto con respecto a la cantidad total de organosilanos con en cada caso al menos un sustituyente hidrolizable, para que las propiedades deseadas como revestimiento seco sobre metales puedan facilitar una muy buena protección contra la corrosión y adherencia de las lacas con una conformabilidad excelente. Por lo tanto se prefieren aquellas composiciones de acuerdo con la invención, para las que la relación molar de silicio de organosilanos (A) con respecto a silicio de organosilanos con en cada caso al menos un sustituyente hidrolizable sea no inferior a 0,8, de manera especialmente preferente no inferior a 0,9.

Las propiedades de protección contra la corrosión y la adherencia de las lacas puede mejorarse adicionalmente con respecto a recubrimientos de imprimación orgánica aplicados posteriormente, cuando las composiciones de acuerdo con la invención aplicadas y secadas sobre las superficies metálicas contienen aquellos organosilanos (A) que presentan varios grupos amino en los sustituyentes no hidrolizables, siendo la relación de grupos amino primario con respecto a secundario y terciario no superior a 0,8, preferentemente no superior a 0,5.

Además, en este contexto se prefieren composiciones de acuerdo con la invención que contienen organosilanos (A) con en cada caso al menos un sustituyente no hidrolizable, que presenta una unidad polialquilenamina con al menos dos grupos amino, de manera especialmente preferente con al menos tres grupos amino, componiéndose las unidades alquileo preferentemente por no más de cinco átomos de carbono, en particular preferentemente por no más de cuatro átomos de carbono.

Los sustituyentes hidrolizables de los organosilanos (A) escinden durante la condensación y/o hidrólisis alcoholes que, en las composiciones de acuerdo con la invención, presentan un punto de ebullición de 100 °C a una presión atmosférica de 1 bar. En formas de realización preferidas, los sustituyentes hidrolizables de los organosilanos (A) de las composiciones de acuerdo con la invención se seleccionan por lo tanto de grupos metoxi, etoxi, y/o propoxi, en particular de grupos metoxi.

Los representantes especialmente adecuados de los organosilanos (A) en composiciones de acuerdo con la invención para la producción de revestimientos anticorrosión sobre superficies de metal aleadas con aluminio y sobre superficies de aluminio se seleccionan de aminosilanos con la fórmula estructural general (I):



en la que los sustituyentes X se seleccionan en cada caso independientemente entre sí de grupos alcoxi con no más de cuatro, preferentemente no más de dos átomos de carbono, siendo m y n en cada caso independientemente entre sí números enteros en el intervalo de 1-4 s y siendo y un número entero en el intervalo de 0-8, preferentemente en el intervalo de 1-5. Representantes preferidos de los organosilanos (A) de acuerdo con la fórmula estructural general (I) son 3-(dietiltri amino)propiltrimetoxisilano, 3-(etilendiamino)propiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-(dietiltri amino)propiltri etoxisilano, 3-(etilendiamino)propiltri etoxisilano y 3-aminopropiltri etoxisilano, se prefiere especialmente 3-(dietiltri amino)propiltrimetoxisilano.

Además, pequeñas cantidades de organosilanos de varios núcleos de reticulación pueden mejorar la resistencia a la corrosión de revestimientos a base de composiciones de acuerdo con la invención, sin que esto repercuta de forma desventajosa sobre la conformabilidad de elementos constructivos metálicos recubiertos de esta manera. Por consiguiente, en una composición preferida de acuerdo con la invención pueden estar contenidos adicionalmente al menos organosilanos de dos núcleos, en los que las unidades de sililo presentan en cada caso al menos dos sustituyentes hidrolizables y están unidos entre sí a través de al menos una unidad de dialquilenamina no hidrolizable, de manera especialmente preferente la unidad de dialquilenamina se compone a este respecto por no más de 10 átomos de carbono. Representantes preferidos de estos organosilanos de varios núcleos son bis(3-trietoxisililpropil)amina, bis(3-trimetoxisililpropil)amina.

Los vidrios solubles contenidos en las composiciones de acuerdo con la invención son silicatos solubles en agua solidificados a partir de una masa fundida, vidriosos, es decir, amorfos o sus soluciones acuosas. En las composiciones de acuerdo con la invención se prefieren vidrios solubles en los que la relación molar de SiO_2 con respecto a M_2O ascienda al menos a 5:2, pero preferentemente sea no superior a 5 : 1, seleccionándose M de metales alcalinos y/o compuestos de amonio cuaternario, de manera especialmente preferente de potasio y/o sodio.

En la composición de acuerdo con la invención, para mejorar adicionalmente la protección contra la corrosión de la pieza en bruto, que es decisiva para la protección de transporte, pueden estar contenidas adicionalmente sales de aluminio, preferentemente aquellas sales de aluminio, que no son una fuente de iones halogenuro, de manera especialmente preferente aluminatos, por ejemplo $\text{NaAl}(\text{OH})_4$. El aumento de la protección contra la corrosión de la pieza en bruto se da en particular sobre banda de acero galvanizada electrolíticamente, pero en una manifestación algo menor también sobre banda de acero galvanizada por inmersión en fundido.

La composición de acuerdo con la invención puede contener, además de los organosilanos con en cada caso al menos un sustituyente hidrolizable, silanos adicionales. En este contexto se prefiere que las composiciones de acuerdo con la invención contengan no más del 0,2 % en peso de silanos con respecto al elemento Si, que presentan en cada caso cuatro sustituyentes hidrolizables, dado que los silanos de este tipo aumentan fuertemente la reticulación de los organosilanos con el vidrio soluble, de modo que en el caso de porcentajes mayores de estos silanos no resulta ninguna composición estable o aplicable.

El valor de pH de las composiciones de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en el intervalo de 9 a 13, de manera especialmente preferente en el intervalo de 10 a 12.

La invención se refiere así mismo a un concentrado de base acuosa, que mediante dilución con agua en un factor de hasta 20 da como resultado una composición de acuerdo con la invención lista para su aplicación. Un concentrado de acuerdo con la invención así mismo de este tipo contiene

- a) 15-50 % en peso, con respecto a SiO_2 , de vidrio soluble con una relación molar de SiO_2 con respecto a M_2O de al menos 3 : 2, pero no más de 7 : 1, seleccionándose M de metales alcalinos y/o compuestos de amonio cuaternario;
- b) 2-20 % en peso, con respecto al elemento silicio, de organosilanos (A), que presentan en cada caso al menos un sustituyente hidrolizable, que durante la hidrólisis se escinde como alcohol, que presenta un punto de ebullición por debajo de 100 °C, y que en el átomo de silicio respectivo portan de uno a tres sustituyentes no hidrolizables, que presentan al menos un grupo amino primario, siendo cuatro el número total de sustituyentes en los átomos de silicio respectivos de los organosilanos (A);
- c) no más del 5 % en peso, con respecto al elemento silicio, de organosilanos con en cada caso al menos un sustituyente hidrolizable, que sin embargo no son organosilanos (A);
- d) no más del 1 % en peso, con respecto al elemento silicio, de organosilanos con sustituyentes hidrolizables tales, que durante su hidrólisis escinden haluros de hidrógeno;
- e) no más del 1 % en peso, con respecto al elemento aluminio, de sales de aluminio solubles en agua;
- f) no más del 0,2 % en peso, con respecto al elemento silicio, de silanos con en cada caso cuatro sustituyentes hidrolizables,

en el que la relación molar de grupos amino primario de los organosilanos con respecto a átomos de silicio de vidrio soluble y organosilanos con en cada caso al menos un sustituyente hidrolizable asciende al menos a 0,14, pero no a más de 0,3.

Para los componentes del concentrado de base acuosa de acuerdo con la invención son válidas según el sentido las formas de realización preferidas mencionadas anteriormente en cuanto a la composición de acuerdo con la invención alcalina de base acuosa.

Los concentrados de acuerdo con la invención pueden obtenerse preferentemente mediante adición de una cantidad correspondiente de los organosilanos (A) y dado el caso organosilanos adicionales, que no son organosilanos (A), a una solución clara, que contiene agua, de al menos el 15 % en peso de vidrio soluble calculado como SiO_2 , agitándose la mezcla que contiene agua tras la adición de la cantidad de los organosilanos a una temperatura de 30-60 °C hasta que existe de nuevo una solución clara. Una solución clara existe cuando el valor de opacidad (NTU)

medido según la norma DIN ISO 7027 a una longitud de onda de 860 nm en el procedimiento de luz parásita a una temperatura de la solución de 30 °C se encuentra por debajo de 50.

5 En particular, los concentrados de acuerdo con la invención pueden obtenerse por que la mezcla que contiene agua, tras la adición de los organosilanos se calienta y dado el caso se expone a presión reducida hasta que el porcentaje de alcoholes de este tipo que a una presión atmosférica de 1 bar presentan un punto de ebullición por debajo de 100 °C, se encuentra por debajo de 1 g/l, de manera especialmente preferente por debajo de 100 ppm.

10 La presente invención abarca además un procedimiento para el pretratamiento de productos semiacabados metálicos antes de un conformado para dar un elemento constructivo metálico y recubrimiento de los mismos con una imprimación orgánica, en el que se pone en contacto al menos una parte de las superficies de metal del producto semiacabado con una composición de acuerdo con la invención, preferentemente con un concentrado de acuerdo con la invención diluido con agua, de tal manera que resulta una película líquida sobre esta parte de las superficies de metal del producto semiacabado tal que después del secado, preferentemente a temperatura elevada, proporciona un revestimiento de capa sobre esta parte de las superficies de metal con respecto al elemento silicio de al menos 5 mg/m², preferentemente de al menos 20 mg/m², pero preferentemente no más de 300 mg/m², de manera especialmente preferente no más de 100 mg/m².

20 Procedimientos de aplicación adecuados son conocidos en general por el estado de la técnica y abarcan en particular procedimientos de aplicación por rodillos, aplicaciones por pulverización y por inmersión.

25 El secado de la película de líquido aplicada sobre la superficie de metal del producto semiacabado tiene lugar preferentemente a una temperatura de metal pico (*Peak Metal Temperatur*) (PMT) en el intervalo de 30-200 °C, de manera especialmente preferente de 30-100 °C. Para el secado es adecuado así mismo radiación IR, de modo que también a una menor PMT puede llevarse a cabo satisfactoriamente un secado.

30 Los productos semiacabados metálicos pretratados en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden conformarse dando el elemento constructivo antes de un recubrimiento adicional con una imprimación orgánica fácilmente, es decir, con un desgaste mínimo de las herramientas de conformado, por ejemplo en la fábrica de prensas de forjado, sin que una limpieza previa que ha de efectuarse dado del caso de producto semiacabado con un limpiador alcalino o el proceso de conformado en sí, afecte negativamente de forma significativa el efecto anticorrosión del revestimiento. De acuerdo con la invención se prefieren por lo tanto aquellos procedimientos en los que después de la aplicación de la película líquida de la composición de acuerdo con la invención, preferentemente del concentrado de acuerdo con la invención diluido con agua, y después del secado del mismo, tiene lugar un proceso de conformado sin embargo antes de un recubrimiento adicional con una imprimación orgánica.

40 En general pudo establecerse que la protección contra la corrosión y adherencia de las lacas de los revestimientos aplicados en el procedimiento de acuerdo con la invención sobre los productos semiacabados así como las propiedades del revestimiento durante el conformado para dar el elemento constructivo se mejoran de manera especialmente clara cuando las superficies de metal de los productos semiacabados presentan un revestimiento de capa detectado por química húmeda de aluminio de al menos 10 mg/m², preferentemente de al menos 20 mg/m² con respecto al elemento aluminio, de modo que se prefiere un procedimiento de acuerdo con la invención con el uso de productos semiacabados metálicos de este tipo. La detección del revestimiento de capa tiene lugar por química húmeda mediante inmersión de las superficies de metal del producto semiacabado en hidróxido de sodio 1 N a 45 60 °C durante 10 segundos, lavándose la chapa al sacarse del hidróxido de sodio con agua desionizada de modo que el agua de lavado que gotea del producto semiacabado llega al hidróxido de sodio. Tras determinarse el volumen total del hidróxido de sodio que extrae un volumen de muestra definido y se determina el contenido en aluminio en el volumen de muestra entonces por medio de espectroscopía de emisión óptica con plasma de argón acoplado inductivamente (ICP-OES) y se extrapola al volumen total y, se normaliza para determinar el revestimiento de capa sobre la superficie total del producto semiacabado metálico.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado por consiguiente de forma excelente para el pretratamiento de productos semiacabados de aluminio y sus aleaciones o de productos semiacabados de acero, que están dotados de revestimientos metálicos aleados con aluminio. Productos semiacabados de acero adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención, que están dotados de revestimientos metálicos aleados con aluminio, son preferentemente en particular aceros en banda acabados por inmersión en fundido tales como acero en bandas galvanizado por inmersión en caliente (Z), acero en bandas de zinc-magnesio-aluminio (ZM), galfan (ZA), Galvalume (AZ) y acero en bandas aluminizado en caliente (AS), se prefiere especialmente a su vez acero en bandas galvanizado en caliente (Z) y Galvalume (AZ). Sobre estos productos semiacabados metálicos seleccionados se generan en el procedimiento de acuerdo con la invención revestimientos que facilitan tanto una muy buena protección contra la corrosión y adherencia de las lacas con respecto a los recubrimientos de imprimación orgánica aplicados posteriormente como una excelente conformabilidad durante la producción de elementos constructivos correspondientes.

Un procedimiento de acuerdo con la invención especialmente preferido para la producción de elementos constructivos tratados superficialmente de acero en bandas acabado por inmersión en fundido comprende las etapas consecutivas a)-e):

- 5 a) poner en contacto el acero en bandas acabado por inmersión en fundido con una composición de acuerdo con la invención o con un concentrado de acuerdo con la invención diluido con agua de tal manera que resulta una película líquida sobre el acero en bandas acabado por inmersión en fundido tal que tras el secado, preferentemente a temperatura elevada, proporciona un revestimiento de capa con respecto al elemento silicio de al menos 5 mg/m², preferentemente de al menos 20 mg/m², pero preferentemente no más de 300 mg/m², de manera especialmente preferente no más de 100 mg/m²;
- 10 b) aplicar un líquido de mecanizado de metales miscible con agua sobre el acero en bandas acabado por inmersión en caliente;
- c) conformar, preferentemente perfilar, el acero en bandas acabado por inmersión en caliente para formar el elemento constructivo;
- 15 d) limpiar el elemento constructivo, preferentemente con un limpiador neutro o alcalino de base acuosa;
- e) aplicar una imprimación orgánica o laca en polvo sobre el elemento constructivo.

El acero en bandas acabado por inmersión en fundido presenta en esta serie de procesos preferentemente un peso de capa determinado por química húmeda con respecto al elemento aluminio de al menos 10 mg/m², de manera especialmente preferente de al menos 20 mg/m².

Los líquidos de mecanizado de metales miscibles con agua son en particular emulsiones de aceite en agua.

Entre las etapas individuales a)-e) pueden encontrarse etapas de lavado y de limpieza adicionales y entre las etapas d) y e) adicionalmente un pretratamiento de pasivación de química húmeda con una composición acuosa.

Ejemplos de realización:

30 Se pretrataron distintas chapas de acero galvanizadas por inmersión en fundido con composiciones acuosas alcalinas de acuerdo con la Tabla 1, aplicándose en primer lugar una película de líquido por medio de un Quetschcoater y a continuación se secó a 40 °C. En este caso se ajustó a través del grosor de película de líquido un peso de capa con respecto al elemento silicio de 50 - 60 mg/m². El peso de capa pudo determinarse por medio de análisis de fluorescencia de rayos X (RFA).

35 Las chapas pretratadas de esta manera se sometieron a una prueba de corrosión de pieza en bruto de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9227.

40 Otras chapas se dotaron, inmediatamente después de la aplicación del revestimiento por medio de las composiciones alcalinas, de una laca en polvo a base de poliéster (empresa TIGER Coatings). A este respecto se ajustó un grosor de capa de laca de 80 µm.

45 Las chapas recubiertas con la laca en polvo se sometieron a un ensayo climático de agua de condensación y a continuación se dotó de una depresión de Erichsen. La adherencia de las lacas en el corte reticular sobre la depresión se determinó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2409.

Tabla 1

Resultados de corrosión en la corrosión de la pieza en bruto y adherencia de las lacas tras recubrimiento de laca en polvo de revestimientos aplicados por medio de distintas composiciones alcalinas sobre chapas de acero galvanizadas por inmersión en fundido (empresa TKS, Beeckerwerth FBA4)

N.º	M ₂ O·SiO ₂ ¹ % en peso de SiO ₂	Silano % en peso	NH ₂ /Si* ¹	SST** %	Corte reticular*** 0-5
1	20,9	-	n.d.	50-80	5
2	20,9	5	0,05	5	1-2
3	20,9	18	0,16	1	0
4	-	95% ²	n.d.	30-60	4

1 Silicato potásico 28/30 (8,1 % en peso de K₂O; 20,9 % en peso de SiO₂)

2 el 5 % en peso restante es solución al 10% de NH₃

* relación molar de grupos amino primario con respecto a silicio de vidrio soluble y silano

50 ** Prueba de niebla salina de 48 h de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9227; valoración del porcentaje de área de herrumbre blanca

*** Reposo de 3 días en la prueba climática de agua de condensación de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6270-2 CH y posterior evaluación de la adherencia de las lacas en el corte reticular de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2409 tras depresión de Erichsen (6 mm)

5 De la Tabla 1 puede deducirse que una composición de acuerdo con la invención (Ejemplo n.º 3) proporcionaba tanto en la corrosión de pieza en bruto como con respecto a la adherencia de las lacas, los mejores resultados de prueba. Las composiciones alcalinas que contienen vidrio soluble y aminosilano en una relación de cantidades no de acuerdo con la invención (Ejemplo n.º 2) rindieron menos por el contrario en ambos métodos de prueba. El efecto sinérgico de composiciones alcalinas, que contienen una mezcla de vidrio soluble y aminosilanos, se aclara en comparación con composiciones alcalinas que contienen en cada caso vidrio soluble (Ejemplo n.º 1) o el aminosilano (Ejemplo n.º 4).

15 Además se midieron chapas, que presentan revestimientos de las composiciones de acuerdo con los Ejemplos n.º 2 y n.º 3 con un peso de capa con respecto al elemento silicio de 50 - 60 mg/m², con respecto a su comportamiento tribológico en la prueba de tracción de estiramiento. Para ello se humedecieron las chapas con un líquido de mecanizado de metales (Multan ES 184 B; empresa Henkel AG & Co. KGaA) y se sujetaron entre dos mordazas metálicas planas. Las chapas se movieron con acción de fuerza creciente en la dirección de sujeción con velocidad constante a partir de la sujeción por las mordazas metálicas y se midió la fuerza necesaria para ello. La Figura 1 indica el coeficiente de fricción de deslizamiento en la prueba de tracción de estiramiento en función de la fuerza de sujeción. Queda claro que una composición de acuerdo con la invención (Ejemplo n.º 3, curva c en la Figura 1) como revestimiento sobre las chapas de acero provoca un bajo coeficiente de fricción de deslizamiento casi constante a lo largo del intervalo de fuerza de tracción medido y por lo tanto facilita buenas propiedades de conformado por ejemplo durante el perfilado de las chapas. La compatibilidad del pretratamiento con procesos de conformado en la fabricación de elementos constructivos se da por lo tanto a base de una composición de acuerdo con la invención.

20 Para una composición no de acuerdo con la invención (Ejemplo n.º 2, curva a en la Figura 1) como revestimiento resulta en la prueba de tracción de estiramiento un claro aumento del coeficiente de fricción de deslizamiento con una fuerza de tracción creciente, de modo que los revestimientos del mecanizado de metales oponen una mayor resistencia y durante el conformado provocan un mayor daño de las superficies de la banda de acero y de las herramientas de conformado. Las chapas de acero totalmente sin tratar (curva b en la Figura 1) presentan así mismo una mayor resistencia a la fricción de deslizamiento que las tratadas de acuerdo con la invención, apareciendo adicionalmente inestabilidades periódicas que a pesar de un coeficiente de fricción relativamente bajo provocan un desgaste de herramienta considerable durante el conformado.

25

30

REIVINDICACIONES

1. Composición alcalina de base acuosa que contiene

- 5 a) vidrio soluble con una relación molar de SiO_2 con respecto a M_2O de al menos 3 : 2, pero no más de 7 : 1, seleccionándose M de metales alcalinos y/o compuestos de amonio cuaternario;
- 10 b) uno o varios organosilanos (A), que presentan en cada caso al menos un sustituyente hidrolizable, que durante la hidrólisis se escinde como alcohol que, a una presión atmosférica de 100 kPa (1 bar), presenta un punto de ebullición por debajo de 100 °C, y que en el átomo de silicio respectivo portan de uno a tres sustituyentes no hidrolizables, que presentan al menos un grupo amino primario, siendo cuatro el número total de sustituyentes en los átomos de silicio respectivos de los organosilanos (A),

15 en la que la relación molar de grupos amino primario de los organosilanos (A) con respecto a la cantidad total de átomos de silicio de vidrio soluble y organosilanos con en cada caso al menos un sustituyente hidrolizable asciende al menos a 0,14, pero no a más de 0,3.

20 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la relación molar de grupos amino primario de los organosilanos (A) con respecto a la cantidad total de átomos de silicio de vidrio soluble y organosilanos con en cada caso al menos un sustituyente hidrolizable asciende al menos a 0,16, preferentemente al menos a 0,18, pero preferentemente a no más de 0,26, de manera especialmente preferente a no más de 0,22.

25 3. Composición de acuerdo con una o ambas de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que los organosilanos (A) presentan varios grupos amino en los sustituyentes no hidrolizables, siendo la relación de grupos amino primario con respecto a secundario y terciario no superior a 0,8, preferentemente no superior a 0,5.

30 4. Composición de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que los organosilanos (A) contienen en cada caso al menos un sustituyente no hidrolizable, que presenta una unidad polialquilenamina con al menos dos grupos amino, preferentemente con al menos tres grupos amino, componiéndose las unidades de alquileo preferentemente por no más de cinco átomos de carbono, de manera especialmente preferente por no más de cuatro átomos de carbono.

35 5. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizada por que los organosilanos (A) se seleccionan de aminosilanos con la fórmula estructural general (I):



40 en la que los sustituyentes X se seleccionan en cada caso independientemente entre sí de grupos alcoxi con no más de cuatro, preferentemente no más de dos átomos de carbono, siendo m y n en cada caso independientemente entre sí números enteros en el intervalo de 1-4 y siendo y un número entero en el intervalo de 0-8, preferentemente en el intervalo de 1-5.

45 6. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la relación molar de silicio de vidrio soluble con respecto a silicio de organosilanos con en cada caso al menos un sustituyente hidrolizable es no inferior a 2, preferentemente no inferior a 2,5, y preferentemente no superior a 6, de manera especialmente preferente no superior a 5.

50 7. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la relación molar de silicio de organosilanos (A) con respecto a silicio de organosilanos con en cada caso al menos un sustituyente hidrolizable es no inferior a 0,8, preferentemente no inferior a 0,9.

8. Concentrado de base acuosa que contiene

- 55 a) 15-50 % en peso, con respecto a SiO_2 , de vidrio soluble con una relación molar de SiO_2 con respecto a M_2O de al menos 3 : 2, pero no más de 7 : 1, seleccionándose M de metales alcalinos y/o compuestos de amonio cuaternario;
- 60 b) 2-20 % en peso, con respecto al elemento silicio, de organosilanos (A), que presentan en cada caso al menos un sustituyente hidrolizable, que durante la hidrólisis se escinde como alcohol, que presenta un punto de ebullición por debajo de 100 °C, y que en el átomo de silicio respectivo portan de uno a tres sustituyentes no hidrolizables, que presentan al menos un grupo amino primario, siendo cuatro el número total de sustituyentes en los átomos de silicio respectivos de los organosilanos (A);
- c) no más del 5 % en peso, con respecto al elemento silicio, de organosilanos con en cada caso al menos un sustituyente hidrolizable, que sin embargo no son organosilanos (A);
- d) no más del 1 % en peso, con respecto al elemento silicio, de organosilanos con sustituyentes hidrolizables tales, que durante su hidrólisis escinden haluros de hidrógeno;
- 65 e) no más del 1 % en peso, con respecto al elemento aluminio, de sales de aluminio solubles en agua,

f) no más del 0,2 % en peso, con respecto al elemento silicio, de silanos con en cada caso cuatro sustituyentes hidrolizables,

5 en el que la relación molar de grupos amino primario de los organosilanos con respecto a átomos de silicio de vidrio soluble y organosilanos con en cada caso al menos un sustituyente hidrolizable asciende al menos a 0,14, pero no a más de 0,3.

10 9. Procedimiento para el pretratamiento de productos semiacabados metálicos antes de un conformado para dar un elemento constructivo metálico y recubrimiento del elemento constructivo con una imprimación orgánica, caracterizado por que se pone en contacto al menos una parte de las superficies de metal del producto semiacabado con un concentrado diluido con agua de acuerdo con la reivindicación 9 de tal manera que resulta una película líquida sobre esta parte de las superficies de metal del producto semiacabado tal que después del secado proporciona un revestimiento de capa sobre esta parte de las superficies de metal con respecto al elemento silicio de al menos 5 mg/m², preferentemente al menos 20 mg/m², pero no más de 300 mg/m², preferentemente no más de 15 100 mg/m².

20 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado por que los productos semiacabados metálicos están fabricados a partir de aluminio y sus aleaciones o representan revestimientos metálicos aleados con aluminio sobre acero.

Figura 1

