

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 684**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

C23C 22/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.08.2014** **PCT/EP2014/066935**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015** **WO15018873**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2014** **E 14755036 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017** **EP 3030690**

54 Título: **Pretratamiento de metal con composiciones acuosas ácidas que comprenden silanos**

30 Prioridad:

06.08.2013 DE 102013215440

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

08.02.2018

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

WOLPERS, MICHAEL;
STODT, JÜRGEN;
SUNDERMEIER, UTA;
ZHANG, QI y
WAN, JUNJUN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 653 684 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

Pretratamiento de metal con composiciones acuosas ácidas que comprenden silanos

5 El objeto de la invención que subyace consiste en una solución de pretratamiento de metal acuosa ácida que comprende organosilanos amino-funcionales, aniones complejos de los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si así como oxiácidos de fósforo. Estos tipos de soluciones de pretratamiento de metal reducen de forma eficaz la corrosión temporal cuando se aplican sobre superficies metálicas y confieren además propiedades de buena adhesión de las lacas orgánicas con las que se revisten posteriormente. Por lo tanto, la invención abarca también un proceso para el
10 tratamiento de sustratos de metal, sobre todo, seleccionados entre sustratos de zinc y acero recubierto con zinc, en los que se aplican las soluciones de pretratamiento de metal de la invención. Se conocen desde hace mucho tiempo los agentes anticorrosión para superficies de metal que incluyen una solución acuosa ácida de complejos de flúor.

15 Su uso está cada vez más extendido como sustituto de los procesos de cromado que, dadas las propiedades toxicológicas de los compuestos de cromo, se utilizan cada vez menos. Generalmente, las soluciones de complejos de flúor de este tipo contienen agentes anticorrosión adicionales que mejoran aún más la protección contra la corrosión y la adhesión de la pintura. No obstante, se han realizado diferentes tentativas en la técnica anterior para la pasivación de superficies metálicas y, por lo tanto, para acondicionar superficies de metal para la aplicación de otros revestimientos.

20 En la patente internacional WO 00146310, por ejemplo, se divulgan composiciones de base acuosa adecuadas para el tratamiento de resistencia contra la corrosión de superficies metálicas, en las que las composiciones están compuestas de silanos y polisilanos amino-funcionales condensables. De acuerdo con dichas directrices, se han de aplicar estos tipos de composiciones sobre la superficie metálica y secarse a continuación.

25 La patente japonesa JP 56125464 se refiere a la formación de revestimientos resistentes al desgaste sobre superficies metálicas a base de composiciones curables que se componen de organosilanos y resinas epoxi silano funcionales. La patente europea EP 2284234 A1 instruye sobre un pretratamiento para la protección contra la corrosión temporal de bobinas metálicas basado en organosilanos condensados que mejora además las
30 propiedades de embutición profunda de las bobinas metálicas así tratadas. A este respecto, se divulgan soluciones de tratamiento de metal que contienen una mezcla de organosilanos que comprenden al menos parcialmente organosilanos amino-funcionales y dioles de poliéteres, poliésteres y/o policarbonatos.

35 La patente europea EP221637 divulga revestimientos delgados resistentes a la corrosión a base de composiciones acuosas de silicatos y organosilanos hidrolizables y que son adecuados para aplicaciones a alta temperatura. Dichas composiciones tienen un bajo contenido en sustancias orgánicas volátiles.

40 La patente EP1433877 instruye sobre composiciones acuosas para la pasivación de superficies de metal adecuadas para la aplicación de un electrodeposición orgánico. Las composiciones divulgadas en dicho documento son mezclas de un organosilano amino funcional y compuestos hidrosolubles de elementos Zr, Ti y/o Hf, al mismo tiempo que la cantidad de fluoruros disueltos es obligatoria. En los documentos WO 0 107 679 A1 y EP 1 130 131 A2 se desvelan composiciones de tratamiento de metales acuosas que comprenden amino silanos, oxiácidos de fósforo y aniones complejos de Zr y/o Ti, en los que la relación molar entre la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si y la cantidad total de los aniones complejos de los elementos Zr, Ti está significativamente por debajo
45 de 80. A pesar de estas múltiples composiciones para el tratamiento de metales de resistencia contra la corrosión, ya conocidas en la técnica anterior, aún sigue pendiente la necesidad de mejorar las propiedades de la capa de pasivación que se confieren a la superficie metálica en los procesos de la técnica anterior. Existe sobre todo la necesidad de establecer composiciones de base acuosa estables a base de organosilanos que sean capaces de pasivar eficientemente superficies metálicas y que contengan únicamente cantidades reducidas de elementos
50 metales de transición.

El problema que subyace y que resuelve la presente invención consiste por tanto en establecer una composición acuosa a base de organosilanos adecuados para formar un revestimiento altamente protector sobre superficies metálicas desnudas. Dicha composición acuosa de la invención proporcionará al ser aplicada sobre un sustrato de
55 metal desnudo una alta resistencia a la corrosión al sustrato de metal revestido de esta forma y conferirá además una mejor adhesión de los revestimientos orgánicos aplicados posteriormente. Asimismo, la composición acuosa ha de comprender los organosilanos en una cantidad suficiente para producir un revestimiento protector homogéneo tras el secado de la película húmeda de la composición acuosa que se aplica a través de un medio convencional sobre la superficie de metal desnuda. Dicha composición acuosa deberá ser estable contra la gelificación causada por la condensación de los organosilanos, de manera que se garantice una vida útil en almacenamiento de la
60 composición acuosa. Por otra parte, dicha composición acuosa comprenderá solamente cantidades menores de elementos metales de transición.

65 Se ha observado de manera sorprendente que se puede estabilizar contra la gelificación una solución acuosa ácida de organosilanos que tiene al menos un sustituyente no hidrolizable que porta un grupo funcional amino y aniones complejos de los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si en presencia de ácidos cuando están presentes los compuestos en una

relación determinada. Dichas soluciones acuosas ácidas, cuando se aplican sobre superficies de metal desnudas, dan lugar a revestimientos que protegen eficazmente el sustrato de metal contra la corrosión y pueden proporcionar además una excelente adhesión de los revestimientos orgánicos aplicados posteriormente. Por lo tanto, el primer aspecto de la invención es una solución acuosa ácida adecuada para el pretratamiento de metales con un pH en el intervalo de 2,0 a 5,5, que comprende

- a) más de 0,2 % en peso, calculado con respecto al elemento Si, de al menos un organosilano con al menos un sustituyente hidrolizable y de uno a tres sustituyentes no hidrolizables, en los que al menos uno de los sustituyentes no hidrolizables porta al menos un grupo amino, y en los que el número total de sustituyentes en cada átomo de silicio del organosilano es cuatro;
- b) al menos un anión complejo de los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si y
- c) al menos un oxiácido de fósforo,

en la que la relación molar entre la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si y la cantidad total de aniones complejos de los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si calculada con respecto a los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si está en el intervalo de 80 a 500.

Un "organosilano" de acuerdo con la invención proporciona un átomo de silicio tetravalente con cuatro sustituyentes polares unidos covalentemente al mismo tiempo que está presente al menos un enlace Si-C covalente. Dicho enlace Si-C covalente siempre porta un sustituyente no hidrolizable. Por lo tanto, en este contexto, por definición, un sustituyente hidrolizable no ha de estar unido a través de dicho enlace Si-C covalente con el átomo de silicio del organosilano.

Las personas especializadas saben que los organosilanos, cuando se disuelven en agua, pueden experimentar múltiples hidrólisis y reacciones de auto-condensación y, por tanto, están en equilibrio con las correspondientes especies hidrolizadas y condensadas. La característica de que la composición de pretratamiento comprenda el organosilano, tal como se define en el presente documento, ha de entenderse por tanto en el sentido de que se puede obtener una solución de pretratamiento añadiendo el correspondiente organosilano de acuerdo con el componente a) a una solución acuosa que puede comprender o no uno o los otros dos componentes esenciales b) y c) ya.

Sorprendentemente, una cantidad relativamente reducida de aniones complejos de los compuestos del componente b) en comparación con la cantidad total de organosilanos presentes en la solución acuosa ácida de la invención es ya suficiente para conferir las propiedades anticorrosivas a las superficies de metal desnudas que son muy superiores a las conferidas por composiciones análogas que no comprenden compuestos del componente (b).

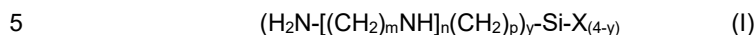
La resistencia a la corrosión pasa a ser inferior al aumentar más la cantidad relativa de aniones complejos de los compuestos del componente b) más allá del valor prescrito; de hecho, es posible observar la gelificación de las soluciones acuosas ácidas si la relación molar se encuentra por debajo del límite inferior prescrito que puede dar lugar además a un comportamiento más deficiente en lo que se refiere a la resistencia a la corrosión. En una realización preferente, la relación molar entre la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si y los aniones complejos de los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si calculada con respecto a los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si es al menos 100, más preferentemente al menos 120, pero para asegurar una eficiencia de protección contra la corrosión óptima, preferentemente no superior a 400, más preferentemente no superior a 300. Por las mismas razones que se han expuesto, la cantidad total de los aniones complejos de los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si calculada con respecto a los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si es preferentemente 0,05 % en peso como máximo.

Preferentemente además, las composiciones acuosas ácidas de la presente invención comprenden dichos aniones complejos de acuerdo con el componente b) que se seleccionan entre aniones oxifluor o aniones fluor de los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si, preferentemente entre aniones oxifluor o aniones fluor de los elementos Zr y/o Ti, más preferentemente entre aniones oxifluor o aniones fluor del elemento Ti. Dichos aniones fluor pueden proporcionarse añadiendo fluoroácidos de estos metales y/o sales hidrosolubles de hexafluorometalatos a una solución acuosa para establecer una composición de la presente invención. Los aniones oxifluor pueden proporcionarse mezclando además sales hidrosolubles de los mismos metales, como por ejemplo nitratos y/o carbonatos, con una solución acuosa que comprende ya los aniones fluor de acuerdo con el componente b).

Una solución acuosa ácida de acuerdo con la presente invención (en adelante "solución de pretratamiento de metal") puede comprender otros organosilanos distintos a los correspondientes al componente a). No obstante, preferentemente, la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si dentro de la solución de pretratamiento no excede 10 % en peso para evitar la gelificación y la precipitación de los ingredientes activos.

Asimismo, la fracción de los organosilanos de acuerdo con el compuesto a) sobre la base de la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si es preferentemente al menos 30 % en moles, más preferentemente, al menos 40 % en moles, para conseguir la protección contra la corrosión óptima cuando se aplica sobre una superficie de metal desnuda.

Una solución de pretratamiento de metal de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente los organosilanos de acuerdo con el componente a) que se seleccionan entre compuestos de acuerdo con la siguiente estructura general (I):



en la que los sustituyentes hidrolizables X se seleccionan independientemente entre sí entre grupos alcoxi con no más de 4, preferentemente no más de 2 átomos de carbono;

en la que m y p son independientemente entre sí números enteros en el intervalo de 1 a 4;

10 en la que n es un número entero en el intervalo de 0 a 8, preferentemente de 0 a 3; y,

en la que y es un número entero en el intervalo de 1 a 3 y, preferentemente, y es igual a 1.

Por consiguiente, se observó que las soluciones de pretratamiento compuestas daban lugar a revestimientos muy adherentes sobre superficies de metal desnudas, sobre todo, de acero y acero recubierto con zinc, y por tanto, revestimientos con un comportamiento de protección contra la corrosión superior.

Dentro de este contexto, son sobre todo preferibles los organosilanos de acuerdo con el componente a) seleccionados entre monoaminoalquilalcoxisilanos, como aminopropiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminoetiltrimetoxisilano, aminoetiltriethoxisilano, aminometiltrimetoxisilano, aminometiltriethoxisilano, aminopropil metildimetoxisilano y aminopropilmetildietoxisilano; diaminoalquilalcoxisilanos, como aminoetilamino propil trimetoxisilano, aminoetilaminopropiltriethoxisilano; y los llamados triaminoalquilalcoxisilanes, como aminoetilaminoetil aminopropiltrimetoxisilano o aminoetilaminoetilaminopropiltriethoxisilano.

Para mejorar aún más las características de revestimiento en relación con la adhesión para la aplicación posterior de lacas orgánicas, una solución de pretratamiento de metal preferente comprende además organosilanos que son diferentes del componente a) y que se seleccionan preferentemente entre organosilanos con al menos un sustituyente hidrolizable y de uno a tres sustituyentes no hidrolizables, en los que al menos uno de los sustituyentes no hidrolizables porta al menos un grupo funcional oxirano o hidroxilo. Estos tipos de organosilanos diferentes del componente a) son beneficiosos para promover más la adhesión de lacas orgánicas a base de resinas epoxi, resinas de uretano o resinas acrílicas. Dentro de este contexto, son especialmente preferentes los organosilanos seleccionados entre (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano y/o (3-glicidiloxipropil)-triethoxisilano. La fracción de este tipo de organosilanos que llevan al menos un grupo funcional oxirano o hidroxilo sobre la base de la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si es preferentemente al menos 10 % en moles, más preferentemente al menos 20 % en moles.

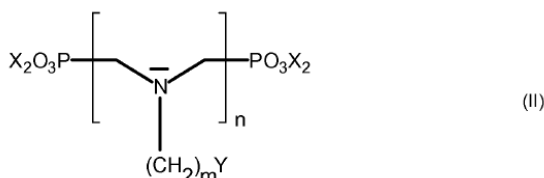
En una realización preferente de la invención, la solución de pretratamiento de metal se caracteriza por una relación molar entre la cantidad de organosilanos calculada con respecto al elemento Si y los oxiácidos de fósforo calculados con respecto al elemento P, que es con mayor preferencia al menos 0,5, 0,8, 1 y 2, pero preferentemente con mayor preferencia no más de 5, 4 y 3.

Los oxiácidos de fósforo preferentes de acuerdo con el componente c) de la solución de la solución de pretratamiento de metal se seleccionan entre ácidos organofosforosos, ácido fosforoso y/o ácido fosfórico, en los que la fracción de ácidos organofosforosos sobre la base de la cantidad total de los oxiácidos de fósforo es preferentemente al menos 10 % en moles, preferentemente al menos 40 % en moles %, incluso más preferentemente al menos 80 % en moles calculado con respecto al elemento P. Se observó de manera sorprendente que las propiedades de protección contra la corrosión se pueden mejorar además cuando se forma un revestimiento a base de soluciones de pretratamiento de metal que comprenden ácidos organofosforosos sobre la superficie de metal desnuda. En consecuencia, una cantidad de menos de 10 % en moles calculada con respecto al elemento P de los ácidos organofosforosos sobre la base de la cantidad total de oxiácidos de fósforo puede hacer necesario aumentar la cantidad de oxiácidos de fósforo en relación con la cantidad de los organosilanos con el fin de mantener unas propiedades de protección contra la corrosión óptimas. En tales condiciones, preferentemente, la relación molar entre la cantidad de organosilanos calculada con respecto al elemento Si y los oxiácidos de fósforo calculada con respecto al elemento P es 3 como máximo, preferentemente 2 como máximo, pero preferentemente al menos 0,5.

En este contexto, la solución de pretratamiento de metal contiene preferentemente ácidos organofosforosos con al menos dos grupos ácido fosfónico funcionales que están unidos con un puente alquilenico, oxialquilenico o aminoalquilenico, en los que el puente alquilenico, oxialquilenico o aminoalquilenico puede estar sustituidos además con grupos amino, hidroxilo y/o aminoalquilo y/o hidroxialquilo, cada uno de no más de 4 átomos de carbono. El puente de alquilenico más corto que conecta los dos grupos fosfónicos funcionales está constituido preferentemente por 4 átomos de carbono como máximo.

Entre los representantes de dichos ácidos organofosforosos se incluyen por ejemplo ácido etidróico y ácido alendrónico.

Los ácidos organofosforosos que se seleccionan entre ácidos α -aminofosfónicos, que corresponden a la siguiente fórmula (II), son especialmente preferentes:



en la que n es un número entero de al menos 1, pero no más de 5, preferentemente no más de 3;

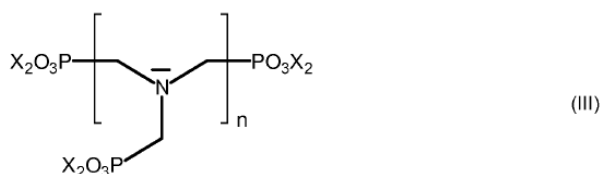
en la que m es un número entero de al menos 1, pero no más de 5;

en la que el sustituyente Y se selecciona entre $-\text{P}(=\text{O})(\text{OX})_2$, $-\text{OH}$ y $-\text{NH}_2$, preferentemente se selecciona entre $-\text{P}(=\text{O})(\text{OX})_2$ y $-\text{OH}$;

en la que los radicales X se seleccionan independientemente entre sí entre hidrógeno, grupos alifáticos con no más de 4 átomos de carbono, cationes de metal alcalino, cationes amonio o cationes amonio cuaternario; y

en la que al menos un radical X se selecciona de hidrógeno.

En un modo de realización más preferente aún de la presente invención, los ácidos organofosforosos de acuerdo con el componente c) se seleccionan entre ácidos α -aminofosfónicos que corresponden a la siguiente fórmula general (III):



en la que n es un número entero de al menos 1, pero no más de 5, preferentemente no más de 3;

en la que los radicales X se seleccionan independientemente entre sí entre hidrógeno, grupos alifáticos con o no más de 4 átomos de carbono, cationes de metal alcalino, cationes amonio o cationes amonio cuaternario; y

en la que al menos un radical X se selecciona de hidrógeno.

Ácidos α -aminofosfónicos especialmente preferentes para la solución de pretratamiento de metal de la presente invención son nitrilotris(ácido metileno-fosfónico), etilendiaminotetrakis(ácido metileno-fosfónico) y/o dietilentriamina pentakis(ácido metileno-fosfónico) y sus sales de metal alcalino, amonio o amonio cuaternario.

Se observó que las propiedades de protección contra la corrosión beneficiosas de los revestimientos que proporcionan una solución de pretratamiento de metal de la presente invención que comprende organosilanos con sustituyentes hidrolizables requieren la presencia de oxiácidos de fósforo. Por lo tanto, es ventajoso que la acidez de la solución de pretratamiento de metal provenga esencialmente de los oxiácidos de fósforo. Por consiguiente, la cantidad de ácidos con un valor pK_A para la primera etapa de desprotonación por encima de 3,5 es, en una solución de pretratamiento de metal preferente, por debajo de un 0,05 % en peso, más preferentemente por debajo de 0,01 % en peso. En una realización más preferente aún, la solución de pretratamiento de metal comprende menos de 0,05 % en peso, especialmente menos de 0,01 % en peso de otros ácidos diferentes a oxiácidos de fósforo de acuerdo con el componente c). La solución de pretratamiento de metal de la presente invención tiene preferentemente un pH en el intervalo de 2,5 a 4,5, preferentemente en el intervalo de 2,5 a 4,0.

El comportamiento de las soluciones de pretratamiento de metal de la presente invención no depende de la presencia de cationes de cromo que, tal como se conoce en la técnica anterior, sirven para proporcionar una capa de pasivación sobre superficies de metal desnudas. Por lo tanto, por razones económicas y medioambientales, preferentemente, las soluciones de pretratamiento de metal de la presente invención comprenden menos de 100 ppm, más preferentemente menos de 10 ppm de cromo.

Preferentemente, puede obtenerse una solución de pretratamiento de metal de la presente invención a través de un proceso en el que se añade gradualmente al menos un organosilano de acuerdo con el componente a) a una solución acuosa que comprende al menos un anión complejo de los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si y al menos un oxiácido de fósforo de acuerdo con el componente c), al mismo tiempo que, con la adición de los organosilanos de

acuerdo con el componente a), se mantiene la temperatura de la solución acuosa resultante en el intervalo de 10° C a 60 °C.

Se puede obtener una solución de pretratamiento preferente por evaporación de los alcoholes que se desprenden tras la adición de los organosilanos de acuerdo con el componente a) a la solución acuosa a presión reducida y/o a temperatura elevada, preferentemente, hasta que el contenido de alcoholes en la solución acuosa queda por debajo de 0,1 % en peso.

Una solución de pretratamiento de metal de la presente invención es capaz de proporcionar una resistencia a la corrosión superior a superficies de metal desnudas. Por lo tanto, las soluciones de la presente invención son adecuadas para la protección contra la corrosión temporal de superficies de metal. Para este fin, las solución de pretratamiento de metal deben comprender preferentemente menos de 0,1 % en peso, más preferentemente menos de 0,01 % en peso, incluso más preferentemente menos de 0,001 % en peso de polímeros orgánicos. Se pretende que la expresión "polímero orgánico" en el contexto de la presente invención abarque compuestos con un contenido en carbono de al menos 60 % en peso y un peso molecular promedio de más de 400 g/mol según se determina por cromatografía de permeación de gel (GPC).

Por otra parte, la presencia del polímero orgánico no perjudica de por sí el comportamiento de resistencia a la corrosión. En el caso de que sea necesario revestir la superficie de metal desnuda con una capa resistente contra la corrosión permanente que promueva además la adhesión de lacas orgánicas que se apliquen posteriormente, preferentemente, la solución de pretratamiento de metal comprende adicionalmente al menos 0,001 % en peso, más preferentemente al menos 0,01 % en peso e incluso más preferentemente al menos 0,1 % en peso de polímeros orgánicos. Los polímeros orgánicos que están presentes adicionalmente en la solución de pretratamiento de metal de la presente invención se seleccionan preferentemente entre polímeros acrílicos, epoxis y/o de uretano, más preferentemente entre polímeros acrílicos y/o de uretano. En este contexto, preferentemente, la fracción de masa de los polímeros orgánicos en la composición de pretratamiento de metal en relación con la cantidad total de los organosilanos, preferentemente, no excede la relación 3: 1 e, incluso más preferentemente, se encuentra dentro del intervalo de 1 : 2 a 2 : 1.

Para conseguir una adhesión óptima de los revestimientos orgánicos posteriores sobre la superficie de metal pretratada, la solución de pretratamiento de metal de la presente invención comprende preferentemente polímeros acrílicos, epoxi y/o de uretano silano-funcionales, más preferentemente polímeros de uretano silano funcionales.

Preferentemente, dichos polímeros de uretano silano funcionales son un producto de reacción de un diisocianato, un polioliol y un organosilano amino-funcional de acuerdo con el componente a) de la composición de pretratamiento de la presente invención.

Una composición de pretratamiento preferente de la presente invención que comprende polímero de uretano silano funcional se obtiene a través de un proceso:

- en el que se añade gradualmente una cantidad del diisocianato a una cantidad de un polioliol que se disuelve en un disolvente aprótico miscible en agua que actúa como medio de reacción, al mismo tiempo que se agita el medio de reacción a una temperatura en el intervalo de 30 a 90 °C durante al menos 10 minutos y en el que la cantidad de organosilano con al menos un sustituyente hidrolizable y de uno a tres sustituyentes no hidrolizables, en los que al menos uno de los sustituyentes no hidrolizables porta al menos un grupo amino, y en los que el número total de sustituyentes en cada átomo de silicio de los organosilanos es cuatro, o bien está co-presente en el medio de reacción o bien se añade al medio de reacción después de haber añadido gradualmente al menos un 50 % en peso de la cantidad de diisocianato al medio de reacción al mismo tiempo que se mantiene la temperatura en el intervalo de 30 a 90°C,
- en el que una porción del medio de reacción que comprende el polímero de uretano silano-funcional se combina posteriormente con agitación con una porción de una solución acuosa ácida superior en volumen a la porción del medio de reacción y en el que la solución acuosa ácida comprende:
 - a) más de 0,2 % en peso calculado con respecto al elemento Si de al menos un organosilano con al menos un sustituyente hidrolizable y de uno a tres sustituyentes no hidrolizables, en los que al menos uno de los sustituyentes no hidrolizables porta al menos un grupo amino, y en los que el número total de sustituyentes en cada átomo de silicio de los organosilanos es cuatro,
 - b) al menos un anión complejo de los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si, y
 - c) al menos un oxiácido de fosforo

en el que la relación molar entre la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si y la cantidad total de aniones complejos de los B, Zr, Ti, Hf y/o Si calculada con respecto a los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si se encuentra en el intervalo de 80 a 500.

Un "disolvente aprótico miscible en agua" de acuerdo con la presente invención no comprende átomos de hidrógeno que estén unidos a nitrógeno, oxígeno o azufre, al mismo tiempo que al menos 50 gramos del disolvente son miscibles en 1000 gramos de agua a 20 °C. Un disolvente aprótico miscible en agua preferente es N-metil-pirrolidona.

En una realización preferente, se puede obtener la composición de pretratamiento de la presente invención que comprende un polímero de uretano silano funcional en un proceso como el que se ha descrito, en el que dicho organosilano está co-presente con el polioli en el medio de reacción y se añade gradualmente el diisocianato al medio de reacción que comprende organosilano y el polioli.

En otra realización preferente más, se obtiene la composición de pretratamiento de la presente invención que comprende un polímero de uretano silano funcional en un proceso como el descrito, en el que la relación molar entre los diisocianatos y los polioles dentro de la mezcla de reacción es de 2 : 3 a 3 : 2 y en el que la relación molar entre los organosilanos y los polioles dentro de la mezcla de reacción es de 1 : 3 a 2 : 3.

Cuando se obtiene una composición de pretratamiento de la presente invención a través del proceso que se ha definido, el polioli que se disuelve en el medio de reacción se selecciona preferentemente entre alcanodiolos con no más de 8, más preferentemente no más de 6 átomos de carbono y/o entre polialquilen glicoles con no más de 5 grupos oxialquilen, en los que el alquilen se selecciona preferentemente entre butileno, propileno y/o etileno.

Cuando se obtiene una composición de pretratamiento de la presente invención a través del proceso que se ha definido, el diisocianato que se añade gradualmente al medio de reacción se selecciona preferentemente entre diisocianatos alifáticos con no más de 8, más preferentemente no más de 6 átomos de carbono.

Cuando se obtiene una composición de pretratamiento de la presente invención a través del proceso que se ha definido, el organosilano que está o bien co-presente en el medio de reacción o que se añade al menos parcialmente al medio de reacción después de haber añadido gradualmente el diisocianato, se selecciona preferentemente entre los organosilanos correspondientes a los organosilanos preferentes que se han descrito en el presente documento en relación con el componente a) de la solución de pretratamiento de metal.

La invención abarca además un proceso para el tratamiento de resistencia contra la corrosión de metales en el que se pone en contacto un sustrato de metal con una solución de pretratamiento de metal de acuerdo con la presente invención. Para este segundo aspecto de la invención que subyace, los medios para poner en contacto la solución de pretratamiento de metal con el sustrato de metal no son críticos y se pueden seleccionar entre inmersión, pulverización, revestimiento por laminado y técnicas de revestimiento con escurridor.

Cuando se lleva a cabo el proceso de pretratamiento para proporcionar superficies de metal con una protección contra la corrosión temporal, preferentemente, la solución de pretratamiento de metal comprende menos de 0,1 % en peso de polímeros orgánicos. En este contexto, es además preferente que el contacto del sustrato de metal con una solución de pretratamiento de metal de la presente invención dé lugar a un espesor de la película húmeda que, tras el secado, produzca una carga elemental con respecto al elemento Si en el intervalo de 5 a 150 mg/m², preferentemente en el intervalo de 40 a 100 mg/m². La carga elemental se puede determinar por espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF).

Por otra parte, si se lleva a cabo el proceso de pretratamiento para proporcionar superficies de metal con un revestimiento protector contra la corrosión que ha de revestirse posteriormente con una laca orgánica, la solución de pretratamiento de metal comprende preferentemente al menos 0,1 % en peso de un polímero orgánico, seleccionándose dicho polímero preferentemente entre los polímeros orgánicos que se han especificado anteriormente. En este contexto, es además preferente que el contacto del sustrato de metal con una solución de pretratamiento del metal de la presente invención dé lugar a un espesor de la película húmeda que, tras el secado, produzca un espesor del revestimiento seco en el intervalo de 0,3 a 3 µm, preferentemente en el intervalo de 0,5 a 2 µm.

Un proceso para el tratamiento de resistencia contra la corrosión de metales preferente se caracteriza por que se pone en contacto en primer lugar un sustrato de metal con una solución de pretratamiento de metal de acuerdo con la invención, en el que la composición de pretratamiento de metal comprende además al menos 0.1 % en peso de un polímero orgánico que se selecciona entre polímeros de uretano y/o acrílicos y, en segundo lugar, con una etapa intermedia de aclarado y secado o sin ella, se reviste además con una laca orgánica, seleccionada preferentemente entre lacas en polvo o pinturas de inmersión. En una realización preferente de dicho proceso, se seca la película húmeda, tras el contacto del sustrato de metal con la composición de pretratamiento de metal que comprende los polímeros orgánicos al mismo tiempo que se aplica un espesor de la película húmeda de la solución de pretratamiento de metal suficiente para que, tras el secado, se obtenga un espesor del revestimiento en seco en el intervalo de 0,3 a 3 µm. En una realización más preferente aún de dicho proceso de la presente invención, se aplica la laca orgánica de manera que se obtiene un espesor del revestimiento global en el intervalo de 10 a 100 µm.

El sustrato de metal que se pone en contacto con una solución de pretratamiento de la presente invención se selecciona preferentemente entre aluminio, zinc, hierro y aleaciones de los mismos, así como acero y acero recubierto con zinc; las superficies de zinc y acero recubierto con zinc son especialmente preferentes.

El tipo de sustrato de metal en el contexto de la invención no está limitado, si bien son preferentes los planos como bobinas de metal o láminas de metal, ya que se pueden revestir fácilmente con una película húmeda homogénea de la solución de pretratamiento de metal de la invención que, de acuerdo con un proceso preferente de la invención, se ha de secar para producir un revestimiento de protección contra la corrosión delgado sobre la superficie de metal desnuda.

Ejemplos:

Se preparan soluciones acuosas ácidas de pretratamiento (SPT) de metal siguiendo la rutina general de añadir una mezcla de organosilanos (MOS), gradualmente, a una solución acuosa ácida (SAA) con agitación, al mismo tiempo que se mantiene la temperatura a 42 °C. Tras la adición de los organosilanos (MOS) a la solución acuosa ácida (SAA) se agita la mezcla de reacción resultante durante 15 minutos a 50 °C. A continuación, se añade una porción de agua a la mezcla de reacción y se reduce la cantidad de alcoholes que se desprenden tras la condensación e hidrólisis de los organosilanos a menos de 0,1 % en peso a presión reducida para producir un concentrado de la solución de pretratamiento de metal acuosa ácida correspondiente. En la Tabla 1 se representa la composición específica de los concentrados de las soluciones de pretratamiento de metal (SPT) que se preparan de acuerdo con la rutina general que se ha mencionado.

Tabla 1
Composición¹ de concentrados de soluciones ácidas de pretratamiento de metal

No.	MOS			SAA		H ₂ O	Relación Si / Ti
	AMEO	GLYMO	PTMO	H ₃ PO ₄	H ₂ TiF ₆		
1	17,6	18,9	13,2	11,3	-	112,2	∞
2	20,0	20,0	12,0	9,0	2,0	111,0	21
3	20,0	20,0	12,0	10,8	0,2	111,0	205
4	20,0	20,0	12,0	21,6	0,2	111,0	205
5	20,0	-	12,0	10,8	0,2	111,0	135

AMEO: 3-aminopropiltriethoxisilano

GLYMO: glicidoxipropiltrimetoxisilano

PTMO: trimetoxipropilsilano

H₃PO₄: 85 % en peso ácido fosfórico

H₂TiF₆: 60 % en peso ácido hexafluorotitanico

Si / Ti: relación molar de los elementos Si a Ti

H₂O: agua desionizado con $\kappa < 1 \text{ mScm}^{-1}$

¹ todos los valores se dan en gramos

El concentrado No. 2 presentó gelificación durante la agitación de la mezcla de reacción y por tanto no se siguió investigando. Evidentemente, cantidades de ácido hexafluorotitanico relativamente altas perjudican la estabilidad de las soluciones de pretratamiento de metal a base de organosilanos. Para obtener las soluciones de pretratamiento de metal desde los concentrados (No. 1, 3-5), se diluyeron 150 gramos del correspondiente concentrado con 350 gramos de agua desionizada ($\kappa < 1 \text{ mScm}^{-1}$). Se aplicaron las soluciones de pretratamiento de metal a partir de los concentrados No. 1, 3-5 con una máquina revestidora de rodillos sobre planchas de acero galvanizadas con zinc (HDG) en un espesor de lámina húmeda de manera que se proporcionara la carga teórica elemental 60 mg/m² de Si. A continuación, se secaron las planchas de acero galvanizadas con zinc tratadas de esta forma en un horno a 50 °C durante 10 segundos. Se determinaron las propiedades de resistencia a la corrosión de las planchas de acero galvanizadas con zinc para su revestimiento tal como se han descrito en el presente documento sobre la base del aspecto de herrumbre blanca tras su exposición a una prueba de pulverización con sal (SST), prueba de Condensación-Clima (CCT) y prueba de condensado-apilamiento-corrosión.

Estos resultados se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

Aspecto de herrumbre blanca de las planchas de acero galvanizadas con zinc tratadas con las soluciones de trabajo de la Tabla 1.

No.	SST ¹		CCT ²		Prueba de apilamiento ³	
	% HB	Tiempo / h	% HB	Tiempo / h	% HB	Tiempo / h
1	3	96	3	21	0	10
3	0	96	0	21	0	10
4	0	120	0	21	0	10
5	0	96	0	21	0	10

¹ expuesto con arreglo a DIN-EN ISO 9227

² expuesto con arreglo a DIN-EN ISO 6270-2 AT

³ apilamiento de 9 planchas de acero expuesto de acuerdo con DIN-EN ISO 6270-2 AT; evaluación de la 5ª plancha de acero.

HB: porcentaje del área en el que aparece herrumbre blanca

SPT No. 2 no estable; gelificación

Se puede deducir a partir de los datos de la Tabla 2 que las soluciones de pretratamiento de metal de la presente invención que comprenden ácido hexafluorotánico (No. 3-5) en una cantidad relativamente reducida en comparación con la cantidad total de organosilanos da la mejor protección contra la formación de herrumbre blanca.

La solución de pretratamiento de metal que, además de los organosilanos, solamente comprende ácido fosfórico (No. 1) es claramente inferior con respecto a su capacidad para conferir una protección contra la corrosión suficiente al acero recubierto con zinc.

Se preparó otra solución de pretratamiento de metal de acuerdo con la presente invención (No. 6) añadiendo 116 gramos de una dispersión resinosa acuosa que comprendía 40 % en peso de un copolímero de metacrilato de butilo-metacrilato de metilo a 174 gramos del concentrado No. 3 de la Tabla 1. Se diluyó la mezcla en un factor de dos con agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) para dar como resultado una composición de pretratamiento de la presente invención (No. 6) que comprendió adicionalmente una resina orgánica. También en este caso se aplicó la solución de pretratamiento de metal con una revestidora de rodillos a planchas de acero galvanizadas con zinc (HDG) en un espesor de película húmeda para proporcionar una carga elemental teórica de 60 mg/m^2 de Si. Se secó la película húmeda en un horno a 50°C durante 10 segundos. Después de este pretratamiento, se siguió revistiendo el acero recubierto con zinc con una laca en polvo (Tiger, Drylac® 29/40010) de manera que, tras otra etapa de secado a 200°C durante 7 minutos, se obtuvo un espesor de revestimiento final de $80 \mu\text{m}$. Se expuso el sustrato revestido de esta forma durante 3 días a una prueba de clima constante de acuerdo con DIN EN ISO 6270-2 CH y se determinó la adhesión de la laca de acuerdo con DIN EN ISO 2409 con una cinta adhesiva después de haber aplicado una cruz con un valor de corte con enrejado de Erichsen de $6 \mu\text{m}$. Una vez realizada la prueba no se observó ningún fallo (GT valor "0"). En comparación, se aplicó la misma prueba a una plancha de acero galvanizada con zinc que había sido pre tratada con la misma solución de pretratamiento de metal derivada del concentrado No. 1 tras la aplicación del mismo sistema de pintura en polvo. En este caso se observó una pérdida significativa de la adhesión y se obtuvo un valor GT de "4". Un valor GT de "5" indica una pérdida completa de la adhesión.

REIVINDICACIONES

1. Solución acuosa ácida de pretratamiento de metal con un pH en el intervalo de 2,0 a 5,5 que comprende

a) más de 0,2 % en peso, calculado con respecto al elemento Si, de al menos un organosilano con al menos un sustituyente hidrolizable y de uno a tres sustituyentes no hidrolizables, en el que al menos uno de los sustituyentes no hidrolizables porta al menos un grupo amino, y en el que el número total de sustituyentes en cada átomo de silicio de los organosilanos es cuatro,

b) al menos un anión complejo de los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si, y

c) al menos un oxiácido de fósforo,

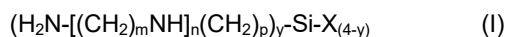
en la que la relación molar entre la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si y la cantidad total de aniones complejos de los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si calculada con respecto a los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si está en el intervalo de 80 a 500.

2. Solución de pretratamiento de metal de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si no es más de 10 % en peso y en la que la fracción de los organosilanos de acuerdo con el compuesto a) calculada con respecto al elemento Si sobre la base de la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si es al menos 30 % en moles.

3. Solución de pretratamiento de metal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la cantidad total de los aniones complejos de los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si calculada con respecto a los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si no es más de 0,05 % en peso.

4. Solución de pretratamiento de metal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la relación molar entre la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si y los aniones complejos de los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si calculados con respecto a los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si es al menos 100, preferentemente al menos 120, pero preferentemente no superior a 400, más preferentemente no superior a 300.

5. Solución de pretratamiento de metal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el al menos un organosilano de acuerdo con el componente a) se selecciona entre compuestos de acuerdo con la siguiente estructura general (I):



en la que: los sustituyentes hidrolizables X se seleccionan independientemente entre sí entre grupos alcoxi con no más de 4;

m y p son independientemente entre sí números enteros en el intervalo de 1 a 4;

n es un número entero en el intervalo de 0 a 8; e

y es un número entero en el intervalo de 1 a 3.

6. Solución de pretratamiento de metal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende adicionalmente organosilanos diferentes del componente a).

7. Solución de pretratamiento de metal de acuerdo con la reivindicación 6, en la que dichos organosilanos adicionales diferentes del componente a) se seleccionan entre organosilanos con al menos un sustituyente hidrolizable y de uno a tres sustituyentes no hidrolizables, en los que al menos uno de los sustituyentes no hidrolizables porta al menos un grupo funcional oxirano o hidroxilo.

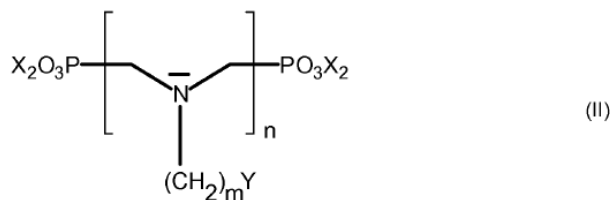
8. Solución de pretratamiento de metal de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la fracción de dichos organosilanos adicionales calculada con respecto al elemento Si sobre la base de la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si es al menos 10 % en moles, preferentemente al menos 20 % en moles.

9. Solución de pretratamiento de metal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que al menos un anión complejo de acuerdo con el componente b) se selecciona entre aniones oxifluor o aniones fluor de los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si, preferentemente entre aniones oxifluor o aniones fluor de los elementos Zr y/o Ti, más preferentemente entre aniones oxifluor o aniones fluor del elemento Ti.

10. Solución de pretratamiento de metal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el oxiácido de fósforo de acuerdo con el componente c) se selecciona entre ácidos organofosforosos, ácido fosforoso y/ ácido fosfórico.

11. Solución de pretratamiento de metal de acuerdo con la reivindicación 10, en la que la fracción de ácidos organofosforosos basada en la cantidad total de oxiácidos de fósforo es al menos 10 % en moles calculada con respecto al elemento P.

12. Solución de pretratamiento de metal de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en la que los ácidos organofosforosos se seleccionan entre ácidos α -aminofosfónicos que corresponden a la fórmula general (II)



en la que: n es un número entero de al menos 1, pero no más de 5;

m es un número entero de al menos 1, pero no más de 5;

el sustituyente Y se selecciona entre $-\text{P}(=\text{O})(\text{OX})_2$, $-\text{OH}$ y $-\text{NH}_2$;

los radicales X se seleccionan independientemente entre sí entre hidrógeno, grupos alifáticos con no más de 4 átomos de carbono, cationes de metal alcalino, cationes amonio o cationes amonio cuaternario; y en la que al menos un radical X se selecciona de hidrógeno.

13. Solución de pretratamiento de metal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que la relación molar entre la cantidad de organosilanos calculada con respecto al elemento Si y los oxiácidos de fósforo calculada con respecto al elemento P es al menos 0,5, preferentemente al menos 0,8, más preferentemente al menos 1, pero preferentemente no más de 5, más preferentemente no más de 4, siendo especialmente preferente no más 3.

14. Solución de pretratamiento de metal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en la que la cantidad de ácidos con un valor pK_A por encima de 3,5 para la primera etapa de desprotonación está por debajo de 0,05 % en peso.

15. Solución de pretratamiento de metal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en la que el pH de la composición acuosa ácida está en el intervalo de 2,5 a 4,5.

16. Solución de pretratamiento de metal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende adicionalmente al menos un polímero orgánico, seleccionado preferentemente entre polímeros acrílicos y/o de uretano, en los que los polímeros de uretano se seleccionan preferentemente entre poliuretanos silano funcionales.

17. Proceso para el tratamiento de resistencia contra la corrosión de metales en el que se pone en contacto un sustrato de metal, seleccionado preferentemente entre zinc o acero recubierto con zinc, con una solución de pretratamiento de metal, tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.