

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 693**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

C23C 22/36 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.08.2014 PCT/EP2014/066938**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015 WO15018875**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2014 E 14750192 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 3030689**

54 Título: **Composiciones para pretratamiento de metales que contienen silanos y ácidos organofosforados**

30 Prioridad:

06.08.2013 DE 102013215441

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

28.02.2018

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 2 656 693 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

Composiciones para pretratamiento de metales que contienen silanos y ácidos organofosforados

5 El objeto de la invención subyacente consiste en una solución ácida acuosa para pretratamiento de metales como se define en la reivindicación 1 presentada aquí. Estos tipos de soluciones para pretratamiento de metales reducen eficazmente la corrosión temporal cuando se aplican a superficies metálicas y, además, confieren buenas propiedades de adhesión para las lacas orgánicas posteriormente aplicadas como revestimiento. La invención por
10 consiguiente también abarca un proceso para el tratamiento de sustratos metálicos, especialmente seleccionados de sustratos de zinc y de acero recubierto con zinc, en el que se aplican soluciones de esta invención para pretratamiento de metales.

Se conocen desde hace tiempo agentes anticorrosivos para superficies metálicas que incluyen una solución acuosa ácida de complejos de flúor. Se emplean cada vez más como reemplazo de los procesos de cromado que, debido a
15 las propiedades toxicológicas de los compuestos de cromo, se utilizan cada vez menos. En general, las soluciones de complejos de flúor de este tipo contienen agentes anticorrosivos adicionales que mejoran aún más la protección contra la corrosión y la adhesión de la pintura. Sin embargo, se han realizado diferentes intentos en la técnica anterior para pasivar superficies metálicas y, por lo tanto, acondicionar superficies metálicas para la aplicación de recubrimientos adicionales.

20 El documento WO 0046310, por ejemplo, divulga composiciones a base de agua adecuadas para el tratamiento resistente a la corrosión de superficies metálicas, en las que las composiciones están compuestas de silanos y polisilanos con función amino condensables. De acuerdo con esta enseñanza, estos tipos de composiciones deben aplicarse sobre la superficie metálica y secarse a continuación.

25 El documento JP 56125464 se refiere a la formación de recubrimientos resistentes al desgaste sobre superficies metálicas basados en composiciones curables que están compuestas de organosilanos y resinas epoxi con funcionalidad silano.

30 El documento EP 2284234 A1 enseña un pretratamiento para la protección temporal contra la corrosión de espirales metálicas a base de organosilanos condensados que mejora adicionalmente las propiedades de embutición profunda de las espirales tratadas. A este respecto, se describen tales soluciones para tratamiento de metales que contienen una mezcla de organosilanos que están compuestos, al menos parcialmente, de organosilanos con
35 funciones amino, y dioles de poliéteres, poliésteres y/o policarbonatos.

El documento EP 2216371 divulga recubrimientos delgados resistentes a la corrosión basados en composiciones acuosas de silicatos y organosilanos hidrolizables y que son adecuados para aplicaciones a alta temperatura. Estas composiciones tienen un bajo contenido orgánico volátil.

40 El documento EP1433877 enseña composiciones acuosas para la pasivación de superficies metálicas adecuadas para la aplicación de un recubrimiento electrolítico orgánico. Las composiciones descritas en este documento son mezclas de un organosilano amino funcional y compuestos solubles en agua de los elementos Zr, Ti y/o Hf, a la vez que es obligatoria una cantidad de fluoruros disueltos. Cada uno de los documentos WO2011/056944 A1, US2011/008645 A1, US2013/177768 A1, WO2012/165084, WO2010/070728 A1 describe una composición acuosa
45 ácida para tratamiento de metales para tratar superficies de zinc recubiertas con zinc o antes de pintar con el fin de evitar la formación de óxido blanco, y que comprende un aminosilano, un ácido fosfónico y un anión complejo de zirconio y/o titanio. A pesar de estas composiciones múltiples para el tratamiento resistente a la corrosión de metales que ya se conocen en la técnica anterior, todavía existe la necesidad de mejorar adicionalmente las propiedades de la capa de pasivación conferida a la superficie metálica en los procedimientos de la técnica anterior. Especialmente,
50 existe la necesidad de establecer composiciones estables basadas en agua basadas en organosilanos que sean capaces de pasivar eficazmente superficies metálicas y que contengan solo pequeñas cantidades de elementos de metal de transición.

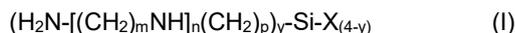
El problema de la invención subyacente que se va a resolver consiste, por lo tanto, en establecer una composición acuosa basada en organosilanos adecuada para formar un recubrimiento altamente protector sobre superficies metálicas desnudas. Tal composición acuosa de la invención cuando se aplica a un sustrato de metal desnudo proporciona una alta resistencia a la corrosión del sustrato de metal revestido y adicionalmente conferirá una adhesión mejorada de los revestimientos orgánicos aplicados adicionales. Además, la composición acuosa debe comprender los organosilanos en una cantidad suficiente para producir un revestimiento protector homogéneo
60 después del secado de una película húmeda de la composición acuosa que se aplica por medios convencionales a la superficie del metal desnudo. Dicha composición acuosa debe ser estable frente a la gelificación causada por la condensación de los organosilanos, de modo que se garantice una vida útil adecuada de la composición acuosa. Además, dicha composición acuosa comprenderá solo cantidades menores de elementos de metal de transición.

65 Se encontró sorprendentemente que una solución acuosa ácida de organosilanos que tiene al menos un sustituyente no hidrolizable que lleva un grupo amino funcional y ácidos organofosforados se estabiliza contra la

gelificación cuando los compuestos están presentes en un rango de relación dado. Además, la presencia conjunta de este tipo de organosilanos y ácidos organofosforados da lugar a soluciones acuosas ácidas que, cuando se aplican a superficies metálicas, confieren una resistencia a la corrosión sorprendentemente buena en comparación con soluciones acuosas que comprenden organosilanos y ácidos convencionales tales como ácido fosfórico o ácido acético. Por lo tanto, el primer aspecto de la invención es una solución acuosa ácida como se define en la reivindicación 1 presentada aquí adecuada para el pretratamiento de metales. Un "organosilano" proporciona un átomo de silicio tetravalente con cuatro sustituyentes polares unidos covalentemente mientras que está presente al menos un enlace SiC covalente. Tal enlace Si-C covalente siempre lleva un sustituyente no hidrolizable. Por lo tanto, en este contexto, un sustituyente hidrolizable, por definición, no se une a través de dicho enlace covalente Si-C al átomo de silicio del organosilano.

La persona experta sabe que los organosilanos cuando se disuelven en agua pueden someterse a múltiples reacciones de hidrólisis y autocondensación y, por lo tanto, están en equilibrio con las respectivas especies hidrolizadas y condensadas. La característica de que la solución acuosa ácida (en lo sucesivo "solución para pretratamiento de metales") comprenda el organosilano como se define en la presente debe entenderse en el sentido de que se puede obtener una solución para pretratamiento de metales añadiendo el organosilano respectivo según el componente a) a una solución acuosa que puede o puede que ya no incluya los otros componentes esenciales. Una solución acuosa ácida de acuerdo con esta invención (en lo sucesivo, "solución para pretratamiento de metales") puede comprender otros organosilanos distintos de los que están de acuerdo con el componente a). No obstante, se prefiere que la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si dentro de la solución de pretratamiento no exceda el 10% en peso con el fin de evitar la gelificación y la precipitación de los ingredientes activos. Además, la fracción de organosilanos según el compuesto a) basada en la cantidad total de organosilanos cada vez calculada con respecto al elemento Si es preferiblemente al menos 30% en moles, más preferiblemente al menos 40% en moles para lograr una protección óptima contra la corrosión cuando se aplica a una superficie de metal desnuda.

Una solución para pretratamiento de metales de acuerdo con esta invención comprende tales organosilanos de acuerdo con el componente a) que se seleccionan de compuestos de acuerdo con la siguiente estructura general (I):



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

en el que m y p cada uno independientemente de otro son números enteros en el rango de 1 a 4; en el que n es un número entero en el rango de 0 a 8, preferiblemente de 0 a 3; y, en donde y es un número entero en el rango de 1 a 3, y preferiblemente y es igual a 1.

De acuerdo con esto, se descubrió que las soluciones de pretratamiento daban lugar a revestimientos altamente adherentes sobre superficies metálicas desnudas, especialmente acero y acero recubierto de zinc, y por lo tanto a revestimientos con un rendimiento superior de protección contra la corrosión.

Especialmente preferidos en este contexto son organosilanos de acuerdo con el componente a) que se seleccionan de monoaminoalquilcoxisilanos, tales como aminopropiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminoetiltrimetoxisilano, aminoetiltriethoxisilano, aminometiltrimetoxisilano, aminometiltriethoxisilano, aminopropilmetildimetoxisilano y aminopropilmetildiethoxisilano; los llamados diaminoalquilazoxisilanos, tales como aminoetilaminopropiltrimetoxisilano y aminoetilaminopropiltriethoxisilano; y, los denominados triaminoalquilcoxisilanos, tales como aminoetilaminoetilaminopropiltrimetoxisilano o aminoetilaminoetilaminopropiltriethoxisilano.

Para mejorar aún más las características de revestimiento con respecto a la adhesión a lacas orgánicas aplicadas adicionales, una solución para pretratamiento de metales preferida comprende adicionalmente organosilanos que son diferentes del componente a) y que se seleccionan preferiblemente de organosilanos con al menos un sustituyente hidrolizable y uno a tres sustituyentes no hidrolizables, en el que al menos uno de los sustituyentes no hidrolizables porta al menos un grupo funcional hidroxilo u oxirano. Estos tipos de organosilanos diferentes del componente a) son beneficiosos para promover aún más la adhesión a lacas orgánicas a base de resinas epoxídicas, resinas de uretano o resinas acrílicas. Especialmente preferidos en este contexto son los organosilanos seleccionados entre (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano y/o (3-glicidiloxipropil)-triethoxisilano. La fracción de este tipo de organosilanos que lleva al menos un grupo funcional hidroxilo u oxirano con base en la cantidad total de organosilanos calculada cada uno con respecto al elemento Si es preferiblemente al menos 10% en moles, más preferiblemente al menos 20% en moles.

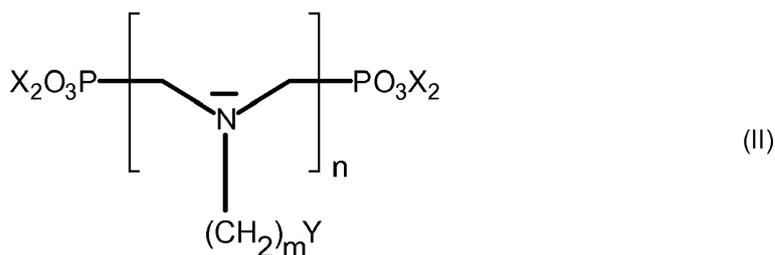
Un "ácido organofosforado" según el componente b) de soluciones para pretratamiento de metales de esta invención proporciona al menos un átomo de fósforo unido covalentemente a un átomo de carbono.

En una realización preferida de la invención, la solución para pretratamiento de metales se caracteriza por una relación molar de la cantidad de organosilanos calculada con respecto al elemento Si a los ácidos organofosforados calculados con respecto al elemento P que es con preferencia creciente al menos 0,5, 0,8, 1 y 2, pero preferiblemente con preferencia creciente no más de 5, 4 y 3.

Las soluciones para pretratamiento de metales contienen preferiblemente ácidos organofosforados con al menos dos grupos funcionales de ácido fosfónico que están puenteados a través de un grupo alquileo, oxialquileo o aminoalquileo, en donde el puente de alquileo, oxialquileo o aminoalquileo puede estar sustituido adicionalmente con amino, hidroxilo y/o grupos aminoalquilo y/o hidroxialquilo, cada uno con no más de 4 átomos de carbono. El puente de alquileo más corto que conecta dos grupos fosfónicos funcionales está constituido preferiblemente por no más de 4 átomos de carbono.

Representantes de estos ácidos organofosforados son, por ejemplo, ácido etidrónico o ácido alendrónico.

En este contexto, se prefieren especialmente aquellos ácidos organofosforados que se seleccionan de ácidos aminofosfónicos que concuerdan con la siguiente fórmula general (II):



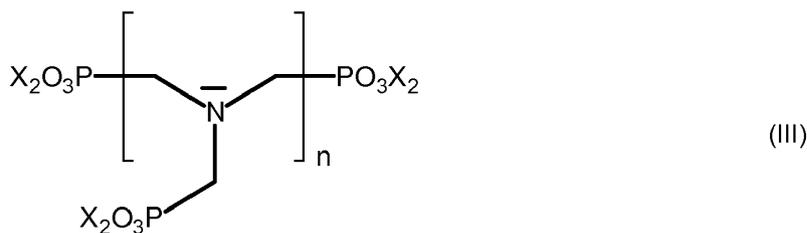
en la que n es un número entero de al menos 1, pero no más de 5, preferiblemente no más de 3; en el que m es un número entero de al menos 1, pero no más de 5;

en la que el sustituyente Y se selecciona de -P(=O)(OX)₂, -OH y -NH₂, preferiblemente se selecciona de -P(=O)(OX)₂ y -OH;

en la que los residuos X se seleccionan independientemente entre sí a partir de hidrógeno, grupos alifáticos con no más de 4 átomos de carbono, cationes de metales alcalinos, cationes de amonio o de amonio cuaternario; y

en la que al menos un residuo X se selecciona de hidrógeno,

En una realización aún más preferida de esta invención, el ácido organofosforado de una solución para pretratamiento de metales se selecciona de ácidos aminofosfónicos que se rigen por la siguiente fórmula general (III):



en la que n es un número entero de al menos 1, pero no más de 5, preferiblemente no más de 3; en el que los residuos X se seleccionan independientemente entre sí a partir de hidrógeno, grupos alifáticos con no más de 4 átomos de carbono, cationes de metales alcalinos, cationes de amonio o de amonio cuaternario; y

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

Los ácidos α-aminofosfónicos especialmente preferidos como componente b) en una solución para pretratamiento de metales de esta invención son nitrilotris(ácido metilfosfónico), etilendiaminotetrakis(ácido metilfosfónico) y/o dietilentriaminapentakis(ácido metilfosfónico) y sus metales alcalinos, amonio o sales cuaternarias de amonio

Las composiciones para pretratamiento de metales pueden comprender adicionalmente oxiácidos de fósforo distintos de los ácidos organofosforados de acuerdo con el componente b) tales como ácido fosforoso y/o ácido fosfórico. Se descubrió que los oxácidos de fósforo no son perjudiciales para la estabilidad de las soluciones para pretratamiento de metales de esta invención. En este contexto, es incluso ventajoso si la acidez de la solución para

5 pretratamiento de metales es proporcionada esencialmente por oxiácidos de fósforo. La solución para pretratamiento de metales de esta invención preferiblemente tiene un pH en el rango de 2.5 a 4.5, preferiblemente en el rango de 2.5 a 4.0. Por consiguiente, la cantidad de ácidos con un valor de pK_A para la primera etapa de desprotonación de más de 3,5 está por debajo de 0,05% en peso, más preferiblemente por debajo de 0,01% en peso en una solución para pretratamiento de metales preferida. En una realización aún más preferida, la solución para pretratamiento de metales comprende menos del 0,05% en peso, especialmente menos del 0,01% en peso de otros ácidos distintos de los oxiácidos de fósforo. Sin embargo, para asegurar propiedades superiores de protección contra la corrosión de las superficies metálicas que se tratan con una solución de esta invención, se prefiere que la fracción de ácidos organofosforados según el componente b) basada en la cantidad total de oxiácidos de fósforo sea al menos del 40% molar, más preferiblemente al menos 60% en moles, aún más preferiblemente al menos 80% en moles calculados con respecto al elemento P.

15 Se descubrió que las propiedades de protección contra la corrosión se pueden mejorar aún más cuando se trata de un recubrimiento basado en soluciones para pretratamiento de metales como se define en la reivindicación 1 presentada aquí, que comprende aniones complejos de los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si como un componente c), se forma en la superficie de metal desnudo. Sorprendentemente, las propiedades de protección frente a la corrosión mejoran significativamente cuando está presente una cantidad relativamente pequeña de aniones complejos de los compuestos del componente c) en comparación con la cantidad total de organosilanos en una solución acuosa ácida de esta invención. La relación molar de la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si respecto a la cantidad total de aniones complejos de los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si como componente c) calculada con respecto a los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si está en un rango de 80 a 500. La resistencia a la corrosión se hace inferior al aumentar aún más la cantidad relativa de aniones complejos de los compuestos del componente c) más allá del valor prescrito; de hecho, se puede observar la gelificación de las soluciones acuosas ácidas si la relación molar cae por debajo del límite inferior prescrito que también puede dar lugar a un peor rendimiento con respecto a la resistencia a la corrosión. En una realización preferida, la relación molar de la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si a aniones complejos de los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si se calcula con respecto a los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si es al menos 100, preferiblemente al menos 120, pero con el fin de asegurar una eficacia óptima de protección contra la corrosión preferiblemente no superior a 400. Por las mismas razones dadas anteriormente, la cantidad total de aniones complejos de los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si calculada con respecto a los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si es preferiblemente no más de 0,05% en peso.

35 Se prefiere además que las composiciones acuosas ácidas de esta invención comprendan tales aniones complejos de acuerdo con el componente c) que se seleccionan entre oxifluoroaniones o fluoroaniones de los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si, preferiblemente de oxifluoroaniones o fluoroaniones de los elementos Zr y/o Ti, más preferiblemente de oxifluoroaniones o fluoroaniones del elemento Ti. Estos fluoroaniones pueden proporcionarse añadiendo fluoroácidos de estos metales y/o sales solubles en agua de hexafluorometalatos a una solución acuosa con el fin de establecer una composición de esta invención. Los oxifluoroaniones se pueden proporcionar mezclando adicionalmente sales solubles en agua de los mismos metales, tales como nitratos y/o carbonatos, en una solución acuosa que ya comprende los fluoroaniones según el componente c).

40 El rendimiento de las soluciones para pretratamiento de metales de esta invención no depende de la presencia de cationes de cromo que se conocen en la técnica anterior para proporcionar de manera efectiva superficies de metal desnudo con una capa pasivante. Por lo tanto, se prefiere por razones económicas y ambientales que las soluciones para pretratamiento de metales de esta invención comprendan menos de 100 ppm, más preferiblemente menos de 10 ppm de cromo.

50 Una solución para pretratamiento de metales de esta invención se puede obtener preferiblemente a través de un proceso en el que al menos un organosilano de acuerdo con el componente a) se agrega paso a paso a una solución acuosa que comprende al menos un ácido organofosforado de acuerdo con el componente b), mientras que organosilanos de acuerdo con el componente a) la temperatura de la solución acuosa resultante se mantiene en un rango de 10°C a 60°C y en la que la solución de tratamiento previo acuosa ácida es como se define en la reivindicación 1 presentada aquí. Puede obtenerse una solución de pretratamiento preferida mediante la evaporación de los alcoholes liberados tras la adición de los organosilanos según el componente a) a la solución acuosa a presión reducida y/o temperatura elevada, preferiblemente hasta que el contenido de alcoholes en la solución acuosa sea inferior a 0,1 % en peso y en el que la solución de pretratamiento acuosa ácida es como se define en la reivindicación 1 presentada aquí. Una solución para pretratamiento de metales de esta invención es capaz de proporcionar una resistencia a la corrosión superior frente a superficies metálicas desnudas. Por lo tanto, las soluciones de esta invención son adecuadas para la protección temporal contra la corrosión de superficies metálicas. Para este fin, se prefieren soluciones para pretratamiento de metales que comprenden menos de 0,1% en peso, más preferiblemente menos de 0,01% en peso, incluso más preferiblemente menos de 0,001% en peso de polímeros orgánicos. El término "polímero orgánico" en el contexto de esta invención pretende abarcar compuestos con un contenido de carbono de al menos 60% en peso y un peso molecular promedio en peso de más de 400 g/mol determinado con cromatografía de permeación en gel (GPC).

65 Por otro lado, la presencia de polímero orgánico no es perjudicial per se para el rendimiento de resistencia a la corrosión. En caso de que la superficie de metal desnudo se recubra con una capa permanente resistente a la

corrosión que promueva adicionalmente la adhesión a lacas orgánicas aplicadas adicionales, se prefiere que la solución para pretratamiento de metales comprenda adicionalmente al menos 0,001% en peso, más preferiblemente al menos 0,01% en peso, e incluso más preferido al menos 0,1% en peso de polímeros orgánicos. Los polímeros orgánicos que están presentes adicionalmente en una solución para pretratamiento de metales de esta invención se seleccionan preferiblemente de polímeros acrílicos, epoxídicos y/o de uretano, más preferiblemente de polímeros acrílicos y/o de uretano. En este contexto, se prefiere que la fracción de masa de los polímeros orgánicos en la composición para pretratamiento de metales con respecto a la cantidad global de organosilanos preferiblemente no exceda la proporción 3:1 y aún más preferiblemente se encuentre dentro del rango de 1:2 a 2:1.

5 Para alcanzar la adhesión óptima de un recubrimiento orgánico posterior a la superficie metálica tratada previamente, la solución para pretratamiento de metales de esta invención comprende preferiblemente polímeros acrílicos, epoxídicos y/o de uretano con función silano, más preferiblemente polímeros de uretano con función silano. Preferiblemente, dichos polímeros de uretano con funcionalidad de silano son un producto de reacción de un diisocianato, un poliol y un organosilano con función amina de acuerdo con el componente a) de la composición de pretratamiento de esta invención.

Una composición de pretratamiento preferida de esta invención que comprende un polímero de uretano con funcionalidad de silano se puede obtener a través de un proceso

20 • en el que se añade una cantidad de diisocianato por etapas a una cantidad de un poliol que se disuelve en un disolvente aprótico miscible en agua que actúa como un medio de reacción mientras se agita el medio de reacción a una temperatura en el rango de 30 a 90 °C al menos 10 minutos y en donde una cantidad de un organosilano con al menos un sustituyente hidrolizable y 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 donde el número total de sustituyentes en cada átomo de silicio de los organosilanos es cuatro, está copresente en el medio de reacción o se agrega al medio de reacción después de que al menos 50% en peso de la cantidad del diisocianato se haya agregado paso a paso al medio de reacción mientras se mantiene la temperatura en el rango de 30 a 90 °C,

30 • en el que una parte del medio de reacción que comprende el polímero de uretano con funcionalidad silano se combina posteriormente bajo agitación con una porción de una solución acuosa ácida que es mayor en volumen que la porción del medio de reacción y donde la solución acuosa ácida es como se define en la reivindicación 1 actualmente en el archivo.

Un "disolvente aprótico miscible en agua" de acuerdo con esta invención no comprende átomos de hidrógeno que se unan a nitrógeno, oxígeno o azufre, mientras que al menos 50 gramos del disolvente son miscibles en 1000 gramos de agua a 20°C. Un disolvente aprótico miscible en agua preferido es N-metil-pirrolidona.

En una realización preferida, la composición de pretratamiento de esta invención que comprende un polímero de uretano con funcionalidad de silano se puede obtener en un proceso como el descrito anteriormente donde dicho organosilano está presente junto con el poliol en el medio de reacción y se agrega el diisocianato paso a paso al medio de reacción que comprende el organosilano y el poliol.

En una realización preferida adicional, la composición de pretratamiento de esta invención que comprende un polímero de uretano con funcionalidad de silano se puede obtener en un proceso como el descrito anteriormente, donde la relación molar de los diisocianatos a los polioles dentro de la mezcla de reacción es de 2:3 a 3:2 y en donde la relación molar de organosilanos a los polioles dentro de la mezcla de reacción es de 1:3 a 2:3.

Cuando se obtiene una composición de pretratamiento de esta invención mediante un proceso como se definió anteriormente, el poliol que se disuelve en el medio de reacción se selecciona preferiblemente de alcanodiolos con no más de 8, más preferiblemente no más de 6 átomos de carbono y/o polialquilenglicoles con no más de 5 grupos oxialquilenos, en donde el alquilenos se selecciona preferiblemente de butileno, propileno y/o etileno.

Cuando se obtiene una composición de pretratamiento de esta invención mediante un proceso como se definió anteriormente, el diisocianato que se añade por etapas al medio de reacción se selecciona preferiblemente de diisocianatos alifáticos con no más de 8, más preferiblemente no más de 6 átomos de carbono.

Cuando se obtiene una composición de pretratamiento de esta invención mediante un proceso como se definió anteriormente, el organosilano está copresente en el medio de reacción o se añade al menos parcialmente al medio de reacción después de que se haya agregado el diisocianato por etapas se selecciona preferiblemente de aquellos organosilanos que están de acuerdo con organosilanos preferidos que se describen en este documento en detalle con respecto al componente a) de la solución para pretratamiento de metales.

La invención abarca además un proceso para el tratamiento resistente a la corrosión de metales en el que un sustrato metálico se pone en contacto con una solución para pretratamiento de metales de acuerdo con esta invención. Para este segundo aspecto de la invención subyacente, los medios para poner en contacto la solución

para pretratamiento de metales con el sustrato metálico no son críticos y pueden seleccionarse de entre las técnicas de inmersión, pulverización, recubrimiento por rodillo y recubrimiento por rasqueta.

5 Cuando el proceso de pretratamiento se lleva a cabo para proporcionar superficies metálicas con una protección temporal contra la corrosión, se prefiere que la solución para pretratamiento de metales comprenda menos del 0,1% en peso de polímeros orgánicos. En este contexto, se prefiere adicionalmente que el contacto del sustrato metálico con una solución para pretratamiento de metales de esta invención dé lugar a un espesor de película húmeda que después del secado produce una carga elemental con respecto al elemento Si en un rango de 5 a 150 mg/m², preferiblemente en un rango de 40 a 100 mg/m². La carga elemental puede determinarse basándose en la espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF).
10

15 Por otra parte, si el proceso de pretratamiento se realiza para proporcionar superficies metálicas con un recubrimiento protector contra la corrosión que se va a recubrir adicionalmente con una laca orgánica, la solución para pretratamiento de metales comprende preferiblemente al menos 0,1% en peso de un polímero orgánico, dicho polímero se selecciona preferiblemente de aquellos polímeros orgánicos como se especifica anteriormente. En este contexto, se prefiere adicionalmente que el contacto del sustrato metálico con una solución para pretratamiento de metales de esta invención dé lugar a un espesor de película húmeda que después del secado proporciona un espesor de recubrimiento seco en un rango de 0,3 a 3 µm, preferiblemente en un rango de 0,5 a 2 µm.

20 Un proceso preferido para el tratamiento de metales resistente a la corrosión se caracteriza porque un sustrato metálico se pone en contacto primero con una solución para pretratamiento de metales de acuerdo con esta invención, donde la composición para pretratamiento de metales comprende además al menos 0,1% en peso de un polímero orgánico que se selecciona de uretano y/o polímeros acrílicos y en segundo lugar con o sin enjuague intermedio y paso de secado recubierto adicionalmente con una laca orgánica, preferiblemente seleccionada entre lacas en polvo o pinturas de inmersión. En una realización preferida de este proceso, la película húmeda después de poner en contacto el sustrato metálico con la composición para pretratamiento de metales que comprende los polímeros orgánicos se seca mientras se aplica dicho espesor de película húmeda de la solución para pretratamiento de metales que al secar un espesor de recubrimiento seco en el rango de 0,3 a 3 µm se obtiene. En una realización incluso más preferida de dicho procedimiento de esta invención, la laca orgánica se aplica de tal manera que se obtiene un espesor de revestimiento global en el rango de 10 a 100 µm.
25
30

35 El sustrato metálico que se va a poner en contacto con una solución de pretratamiento de esta invención se selecciona preferiblemente de aluminio, zinc, hierro y sus aleaciones, así como de acero y acero recubierto con zinc; se prefieren especialmente las superficies de zinc y de acero recubierto con zinc.

40 El tipo de sustrato metálico en el contexto de esta invención no está limitado, aunque se prefieren láminas como espirales metálicas o láminas metálicas, ya que se pueden recubrir fácilmente con una película húmeda homogénea de una solución para pretratamiento de metales de esta invención que, de acuerdo con un proceso preferido de esta invención, se debe secar para producir un recubrimiento protector contra la corrosión delgado en la superficie del metal desnudo.

Ejemplos:

45 Las soluciones acuosas para pretratamiento de metales (PTS) se preparan siguiendo la rutina general de añadir una mezcla de organosilanos (MOS) gota a gota a una solución acuosa ácida (AAS) bajo agitación mientras la temperatura se mantiene a 42 °C. Después de la adición de los organosilanos (MOS) a la solución acuosa ácida (AAS), la mezcla de reacción resultante se agita durante 15 minutos a 50 °C. Luego se agrega una porción de agua a esta mezcla de reacción y la cantidad de alcoholes que se libera después de la condensación e hidrólisis de los organosilanos se reduce a menos del 0,1% en peso a presión reducida para producir un concentrado de la solución acuosa ácida para pretratamiento de metales respectiva. La Tabla 1 representa la composición específica de concentrados de soluciones para pretratamiento de metales (PTS) que se preparan de acuerdo con la rutina general antes mencionada.
50

Tabla 1								
Composición ¹ de concentrados de soluciones ácidas para pretratamiento de metales								
No.	MOS			AAS				H ₂ O
	AMEO	GLYMO	PTMO	H ₃ PO ₄	HCOOH	ATMP	HEDP	
1	17,6	18,9	13,2	11,3	-	-		112,2
2	17,6	18,9	13,2	-	4,5	-		112,2
3	17,6	18,9	13,2	-	-	30		112,2

Composición ¹ de concentrados de soluciones ácidas para pretratamiento de metales								
	MOS			AAS				
No.	AMEO	GLYMO	PTMO	H ₃ PO ₄	HCOOH	ATMP	HEDP	H ₂ O
4	17,6	18,9	13,2	-	-	-	33	112,0
AMEO:	3-aminopropiltriethoxisilano							
GLYMO:	glicidoxipropiltrimetoxisilano							
PTMO:	trimetoxipropilsilano							
H ₃ PO ₄ :	ácido fosfórico al 85% en peso							
HCOOH:	ácido acético al 98% en peso							
ATMP:	aminotri(ácido metilénfosfónico) al 50 % en peso							
HEDP:	ácido etidróico al 60% en peso							
H ₂ O:	agua desionizada con $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$							
¹	todos los valores se dan en gramos							

5 Para alcanzar la solución para pretratamiento de metales (PTS), se diluyeron 150 gramos del concentrado respectivo de la Tabla 1 con 350 gramos de agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$). Estas soluciones para pretratamiento de metales se aplicaron luego con un revestidor de rodillo a placas de acero recubiertas de zinc (HDG) en un espesor de película húmeda de modo que se proporcionó una carga elemental teórica de 60 mg/m² de Si. Las placas de acero revestidas con zinc tratadas se secaron a continuación en un horno a 50°C durante 10 segundos. Las propiedades de resistencia a la corrosión de las placas de acero recubiertas de zinc que se están recubriendo como se describe en el presente documento se determinaron basándose en la apariencia de óxido blanco después de la exposición a la Prueba de Aspersión con sal, la Prueba de Condensación Aclimatada y la Prueba de Corrosión en Apilamiento Condensado. Estos resultados se resumen en la Tabla 2.

Aparición de óxido blanco en placas de acero recubiertas con zinc tratadas con soluciones de trabajo de la Tabla 1						
	SST ¹		CCT ²		Prueba en Apilamiento ³	
No.	WR/%	Tiempo/h	WR/%	Tiempo/h	WR/%	Tiempo/h
1	3	96	3	21	0	10
2	30	48	30	21	15	10
3	0	96	0	21	0	10
4	0	96	0	21	0	10
¹	expuesto de acuerdo con la norma DIN-EN ISO 9227					
²	expuesto de acuerdo con la norma DIN-EN ISO 6270-2 AT					
³	apilamiento de 9 placas de acero expuestas de acuerdo con la norma DIN-EN ISO 6270-2 AT; evaluación de la quinta placa de acero					
WR:	porcentaje de área de aparición de óxido blanco					

15 Es obvio a partir de la Tabla 2, que la solución para pretratamiento de metales de esta invención que comprende los ácidos organofosforados (No. 3 y 4) proporciona la mejor protección contra la formación de óxido blanco en comparación con las soluciones que comprenden ácido fosfórico (No. 1) o acético (No. 2).

REIVINDICACIONES

1. Solución ácida acuosa para pretratamiento de metales con un pH en el rango de 2,0 a 5,5 que comprende

5 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 lleva al menos un grupo amino, y en el que el número total de sustituyentes en cada átomo de silicio de los organosilanos es cuatro, y

10 b) al menos un ácido organofosforado,

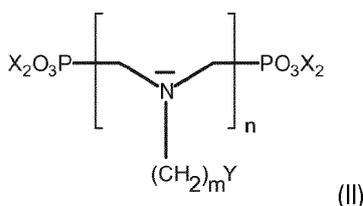
estando caracterizada dicha solución para pretratamiento de metales porque comprende además c) al menos un anión complejo de los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si y en la que la relación molar de la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si a la cantidad total de aniones complejos 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 un rango de 80 a 500.

15

2. Solución para pretratamiento de metales de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la fracción de ácidos organofosforados basada en la cantidad total de oxiácidos de fósforo es de al menos 40% en moles, calculada con respecto al elemento P.

20

3. Solución para pretratamiento de metales de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que los ácidos organofosforados se seleccionan entre los ácidos α -aminofosfónicos que están de acuerdo con la fórmula general (II):



25

en la que:

n es un número entero de al menos 1, pero no más de 5, preferiblemente no más de 3;

30

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

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

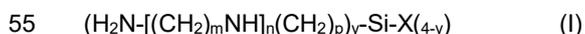
35 los residuos X se seleccionan independientemente entre sí a partir de hidrógeno, grupos alifáticos con no más de 4 átomos de carbono, cationes de metales alcalinos, cationes de amonio o de amonio cuaternario; y,

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

40 4. Solución para pretratamiento de metales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la relación molar de la cantidad de organosilanos calculada con respecto al elemento Si a los ácidos organofosforados calculada con respecto al elemento P es al menos 0,5, preferiblemente al menos 0,8, más preferiblemente al menos 1, pero preferiblemente no más de 5, más preferiblemente no más de 4, prefiriéndose especialmente no más de 3.

45 5. Solución para pretratamiento de metales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si no es superior al 10% en peso y en la que la fracción de organosilanos según el compuesto a) calculada con respecto al elemento Si en base a la cantidad total de organosilanos calculados con respecto al elemento Si es al menos 30% en moles, preferiblemente al menos 40% en moles.

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



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

m y p cada uno independientemente de otro son números enteros en el rango de 1 a 4;

n es un número entero en el rango de 0 a 8, preferiblemente de 0 a 3; y,

5 y es un número entero en el rango de 1 a 3, y preferiblemente y es igual a 1.

7. Solución para pretratamiento de metales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende adicionalmente organosilanos diferentes del componente a).

10 8. Solución para pretratamiento de metales según la reivindicación 7, en la que dichos organosilanos adicionales diferentes del componente a) se seleccionan de 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 hidroxilo u oxirano.

15 9. Solución para pretratamiento de metales según la reivindicación 8, en la que la fracción de dichos organosilanos adicionales, calculada con respecto al elemento Si en base a la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si es de al menos 10% en moles, preferiblemente al menos 20% en moles.

20 10. Solución para pretratamiento de metales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que dicho al menos un anión complejo de los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si se selecciona de oxifluoroaniones o fluoroaniones de los elementos B, Zr, Ti, Hf y/o Si, preferiblemente de oxifluoroaniones o fluoroaniones de los elementos Zr y/o Ti, más preferiblemente de oxifluoroaniones o fluoroaniones del elemento Ti.

25 11. Solución para pretratamiento de metales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la relación molar de la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si a 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 es al menos 100, preferiblemente al menos 120.

30 12. Solución para pretratamiento de metales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la relación molar de la cantidad total de organosilanos calculada con respecto al elemento Si a 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 no es más de 400.

35 13. Solución para pretratamiento de metales según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que la cantidad total de aniones complejos de los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si calculada con respecto a los elementos Zr, Ti, Hf y/o Si es no más de 0,05% en peso.

40 14. Solución para pretratamiento de metales de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 que comprende adicionalmente al menos un polímero orgánico preferiblemente seleccionado de polímeros acrílicos y/o de uretano, en la que los polímeros de uretano se seleccionan preferiblemente de poliuretanos con funcionalidad de silano.

45 15. Procedimiento para el tratamiento de metales resistente a la corrosión, en el que un sustrato metálico, seleccionado preferiblemente de zinc o acero revestido de zinc, se pone en contacto con una solución para pretratamiento de metales como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.