

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 333**

51 Int. Cl.:

C09J 183/06 (2006.01)
C09J 183/00 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01)
C09D 133/24 (2006.01)
C09D 133/00 (2006.01)
C23C 22/26 (2006.01)
C23C 22/28 (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.08.2013 PCT/CN2013/080922**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2015 WO15017985**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2013 E 13890875 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 3030623**

54 Título: **Composición de revestimiento para pretratamiento de superficie metálica, su preparación y uso de la misma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.03.2019

73 Titular/es:
HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:
QIU, XUETING

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 703 333 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 de revestimiento para pretratamiento de superficie metálica, su preparación y uso de la misma

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a una composición de revestimiento para el pretratamiento de una superficie metálica, a su preparación y al uso de la misma.

Exposición de la técnica relacionada

15 Los compuestos que contienen cromo hexavalente son inhibidores de la corrosión convencionales para el tratamiento de superficies metálicas que exhiben una resistencia a la corrosión mucho mejor que cualquier otro inhibidor. Sin embargo, los cromatos son poco ecológicos y peligrosos para el medio ambiente. Las reglamentaciones medioambientales cada vez más estrictas prohibirán el uso de los compuestos que contengan Cr^{6+} en sistemas de resistencia a la corrosión. La necesidad del desarrollo de tratamientos superficiales ecológicos sin Cr^{6+} es urgente.

20 M. L. Zheludkevich *et al.* (J. Master. Chem. 2005, 15, 5099-5111) han sugerido posibles candidatos para la sustitución de los pretratamientos de cromato, es decir, películas delgadas obtenidas mediante sol-gel. El proceso sol-gel se basa principalmente en reacciones de hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos. La química sol-gel basada en silicio orgánico está más desarrollada en comparación con otros precursores basados en metal orgánico. Existen
25 varios tipos de revestimientos protectores sol-gel incluyendo revestimientos sol-gel inorgánicos, revestimientos híbridos obtenidos mediante sol-gel, revestimientos sol-gel nanoestructurados, etc.

30 Las películas híbridas son materiales muy prometedores ya que combinan las propiedades de un material orgánico polimérico y un material cerámico. El componente inorgánico puede contribuir al aumento de resistencia al rayado, durabilidad y adhesión al sustrato metálico mientras que el componente orgánico aumenta la densidad, flexibilidad, y compatibilidad funcional con sistemas de pintura orgánicos.

35 Además, los híbridos obtenidos a partir de sol-gel se pueden clasificar en dos clases diferentes, dependiendo de la naturaleza de las interfases entre las fases orgánica e inorgánica. En los híbridos de la primera clase no existe ningún enlace químico entre las fases inorgánica y orgánica sino que solo está presente la fuerza de Van de Waals. Las síntesis de la primera clase de híbridos se puede llevar a cabo mediante la mezcla de un sol orgánico con una fase orgánica y llevando a cabo la hidrólisis del sol y las reacciones de condensación en presencia de un polímero orgánico preformado. En los híbridos de la segunda clase se usan precursores que ya tienen unidos grupos orgánicos mediante enlace covalente o complejo para la síntesis adicional del sistema híbrido sol-gel. Los
40 precursores de sol-gel usados habitualmente son organoalcóxidos silanos y alcóxidos metálicos disponibles en el mercado.

45 El documento de publicación de Patente CN101760736A desvela un revestimiento acuoso sin Cr^{6+} para el tratamiento superficial de acero galvanizado con Zn que comprende un silano, un polímero disperso en agua así como un ácido y agua. En su sistema de revestimiento, el polímero no tiene ningún enlace químico al silano y por lo tanto la parte inorgánica y la parte orgánica solo están mezcladas físicamente. Otro documento de publicación de Patente EP2223975A1 desvela otro tipo de revestimiento acuoso sin Cr^{6+} para el tratamiento superficial de Zn o
50 aleaciones de Zn que proporciona una película anticorrosión homogénea con propiedades de barrera. Para alcanzar su objetivo, el documento de Patente EP2223975A1 enseña el uso de $\text{M}_2\text{O}-n\text{SiO}_2$ (M: metales alcalinos; n: proporción molar de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$) en combinación con un agente de acoplamiento de silano soluble en agua o dispersable en agua y un glicidil éter soluble en agua o dispersable en agua. Pero dentro de tal mezcla no se puede asegurar que las interfases entre las fases orgánica e inorgánica sean lo suficientemente pequeñas, lo que se espera para proporcionar buenos rendimientos en diversos aspectos tales como resistencia a la corrosión, resistencia a la humedad, resistencia a los disolventes, conductividad superficial, capacidad de pintado así como
55 vida útil del revestimiento.

60 El documento de Patente JP 2007 177314 A desvela una composición acuosa para el tratamiento superficial de metales que comprende un aglutinante de sol de sílice que incluye un agente de acoplamiento de silano y un oligómero de alcóxido silano y ácido hexafluorotitanico y que tiene pH 4.

65 El documento de Patente US 2008/138615 A1 desvela un proceso para el revestimiento de una superficie metálica con una composición que contiene al menos un compuesto seleccionado entre silano, silanol siloxano y polisiloxano, al menos dos compuestos seleccionados entre titanio, hafnio, circonio, aluminio o boro; al menos un compuesto orgánico seleccionado entre monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y copolímeros en bloque, al menos una sustancia que influye en el pH. El documento también se refiere al uso de un epoxi polímero sililado.

El documento de Patente JP 2009 280889 A desvela una composición acuosa para el procesamiento de la superficie de metales, que tiene un pH en el intervalo de 4 a 7 y que comprende un compuesto soluble en agua que contiene un grupo alcoxi sililo y un anillo aromático, un compuesto que contiene un elemento seleccionado entre boro, titanio, circonio y silicio y un compuesto C, que puede ser un agente de acoplamiento de silano con un grupo amino.

El documento de Patente WO2009019855 A1 desvela un material de revestimiento de emulsión acuosa que tiene una excelente estabilidad de almacenamiento, que exhibe una excelente resistencia a la corrosión cuando se reviste sobre una lámina de acero. La composición acuosa contiene un alcohol polivinílico que tiene un grupo aniónico en una molécula, un compuesto de polímero conductor, un agente de acoplamiento, agua y un compuesto de polímero que tiene un grupo sililo o un grupo tiol en la molécula. Preferentemente, el polímero que tiene un grupo sililo es un alcohol polivinílico modificado con sililo.

Descripción de la invención

Objeto de la invención

La presente invención tiene el objetivo de proporcionar una composición de revestimiento acuosa sin Cr^{6+} para el pretratamiento de la superficie de metales que sea ecológica y al mismo tiempo tenga una vida útil prolongada en comparación con productos similares presentes y, además, después del tratamiento con el revestimiento de la invención, los sustratos de metal tendrían un rendimiento mejorado con respecto a la resistencia a la corrosión, humedad y disolventes así como a la capacidad de pintado. Un revestimiento de la presente invención será especialmente adecuado para acero galvanizado.

Descripción detallada de la invención

El objetivo se soluciona mediante la provisión de una composición de revestimiento acuosa para el pretratamiento de la superficie de metales que se desvela en la reivindicación 1.

La cadena de $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ puede mejorar la resistencia frente a la oxidación y a la corrosión con ácidos de los metales a diferentes temperaturas debido a sus altas resistencia térmica y resistencia química. Y el grupo orgánico unido al átomo de Si ayuda al organosilano consistente con un oligómero con funcionalidad silano.

Para superar la limitación de los revestimientos orgánicos puros tales como fragilidad y alta temperatura de tratamiento, el componente orgánico se introduce en los revestimientos inorgánicos para formar un revestimiento híbrido orgánico-inorgánico. Además, los revestimientos híbridos orgánico-inorgánicos accesibles a través de las composiciones de la presente invención revelan muy buena adhesión a revestimientos orgánicos posteriores que no se puede obtener a través de composiciones que solo comprenden el organosilano.

Los revestimientos híbridos obtenidos pueden formar fácilmente un revestimiento más espeso en la escala micrométrica sin grietas y se necesita una temperatura de curado mucho menor para la sinterización de las capas de óxido. Y, además, el sistema híbrido sol-gel tiene mucha más flexibilidad en la adaptación de aditivos anticorrosión tales como inhibidores, pigmentos, etc., de modo que la capacidad de resistencia frente a la corrosión global del sistema sol-gel puede mejorar básicamente. La solución o dispersión acuosa resultante hace la película de revestimiento resultante bien proporcionada y tiene mejores rendimientos en la resistencia frente a la corrosión, humedad y disolventes orgánicos, y la conductividad superficial aumenta, lo que es beneficioso para electrorrevestimiento opcional y también para descarga electrostática y además también mejora la capacidad de pintado.

A continuación, se da una descripción más detallada para cada componente de las composiciones de la presente invención incluyendo los indispensables y los opcionales.

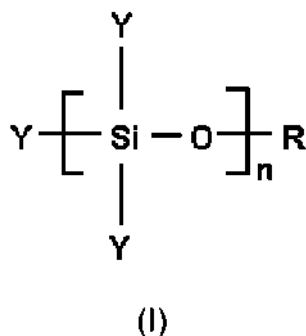
<Organosilano>

El término "organosilano" en el contexto de la presente invención es para definir cualquier derivado orgánico de un silano en el que al menos un átomo de carbono está unido covalentemente al átomo de silicio del silano. De acuerdo con la presente invención, el grupo que proporciona el enlace Si-C se considera que es un sustituyente no hidrolizable.

Además, dicho componente de organosilano de acuerdo con la presente invención tiene un peso molecular de menos de 400 g/mol.

De acuerdo con la invención, la composición de revestimiento comprende al menos un organosilano. Y dicho un organosilano comprende al menos un sustituyente no hidrolizable seleccionado entre grupos con funcionalidad amino, funcionalidad vinilo, funcionalidad epoxi y funcionalidad hidroxilo. Estos grupos funcionales pueden mejorar la compatibilidad del revestimiento híbrido orgánico-inorgánico provisto en las composiciones de la presente invención con pinturas orgánicas posteriores.

Más preferentemente, dicho organosilano se selecciona entre un compuesto de acuerdo con la siguiente estructura general (I)



5 n es de 1 a 3; el resto R se selecciona entre grupos alquilo C1 a C6 y preferentemente C1 a C3; el resto Y se selecciona entre grupos alquilo con no más de 10 átomos de carbono que portan al menos un grupo epoxi, amino, hidroxilo, vinilo y/o tiol en la que los restos Y se seleccionan mutuamente independientes entre sí.

10 En una realización especialmente preferente, la composición de la presente invención comprende organosilanos que se seleccionan entre viniltriacetoxisilano, viniltrialcoxisilanos, aminoetiltrialcoxisilanos, aminopropilalcoxisilanos, bis-trialcoxisililpropilaminas, aminoetilaminopropiltrialcoxisilanos, aminoetilaminopropiltrialcoxisilanos, mercaptopropiltrialcoxisilanos, bis-trialcoxisililpropil-tetrasulfuro, 3-glicidoxipropiltrialcoxisilanos, en los que los grupos alcoxí tienen no más de 3 átomos de carbono.

15 <Oligómero con funcionalidad silano soluble en agua y/o dispersable en agua>

20 La expresión "soluble en agua y/o dispersable en agua" es para definir el estado físico en el que el soluto se disuelve en agua o se distribuye uniformemente en la fase acuosa en forma de pequeñas partículas con un diámetro medio de partícula de menos de 10 µm. El diámetro medio de partícula en el presente documento se determina a partir de las curvas de distribución de frecuencia acumulada obtenidas a partir de métodos de dispersión de luz dinámica y equivale al valor D50 en el que el 50 % en volumen/peso de las partículas tiene un diámetro menor que el valor respectivo.

25 La expresión "oligómero con funcionalidad silano" es para definir además un compuesto que es el producto resultante de una reacción de polimerización o condensación que tiene un peso molecular promedio en peso (peso molecular promedio en peso Mw, según se determina mediante GPC) de al menos 400 g/mol y menos de 10.000 g/mol, mientras que el producto resultante comprende grupos sililo terminales.

30 En la composición acuosa de la presente invención, los oligómeros con funcionalidad silano pueden experimentar múltiples reacciones de hidrólisis y/o condensación en presencia de agua y otros componentes preceptivos.

35 Debido a su síntesis, los oligómeros revelan una cadena principal que está constituida por múltiples unidades de repetición. A este respecto, dicha cadena principal de un oligómero con funcionalidad silano de acuerdo con la presente invención se selecciona entre poliuretanos, poliacrilatos, poliésteres y/o poliéteres.

40 Dicho poliuretano con funcionalidad silano soluble en agua y/o dispersable en agua se obtiene preferentemente a través de la reacción de al menos un diisocianato, al menos una amina terciaria con funcionalidad hidroxilo, al menos un organosilano con funcionalidad amino y al menos un poliol seleccionado entre alcano dioles, poliéter dioles, poliéster dioles y policarbonato dioles. Los poliuretanos con funcionalidad silano tienen preferentemente un peso molecular de 400 a 4000 g/mol.

45 La amina terciaria con funcionalidad hidroxilo se selecciona preferentemente entre compuestos de acuerdo con la fórmula general $(R_1)_2N(OH)R_2$, con R_1 como grupo alquilo C1~C6 lineal o ramificado, R_2 como grupo alquilo C1~C12 lineal o ramificado.

50 Los organosilanos con funcionalidad amino para la reacción para constituir el poliuretano con funcionalidad silano se seleccionan preferentemente entre viniltriacetoxisilano, viniltrialcoxisilanos, aminoetiltrialcoxisilanos, aminopropilalcoxisilanos, bis-trialcoxisililpropilaminas, aminoetilaminopropiltrialcoxisilanos, aminoetilaminopropiltrialcoxisilanos, mercaptopropiltrialcoxisilanos, bis-trialcoxisililpropil-tetrasulfuros, 3-glicidoxipropiltrialcoxisilanos, en los que los grupos alcoxí tienen no más de 3 átomos de carbono.

ES 2 703 333 T3

El poliuretano con funcionalidad silano dispersable en agua se sintetiza preferentemente a través de un proceso que comprende al menos las siguientes dos etapas:

- 5
- i) se mezclan previamente aminas terciarias con funcionalidad hidroxilo, organosilanos con funcionalidad amino y polioles en condiciones sin agua, y
 - ii) se añaden gota a gota los diisocianatos a esta mezcla previa mientras se mantiene la temperatura en un intervalo de 60 °C~90 °C.

10 La expresión "sin agua" mencionada en este contexto se refiere a unas condiciones en las que el contenido de agua es no más de 200 ppm.

A modo de ejemplo preferente para preparar el poliuretano con funcionalidad silano dispersable en agua, todos los componentes para la síntesis se mezclan de acuerdo con los siguientes porcentajes en peso:

5 % en peso a 60 % en peso	diisocianatos
1 % en peso a 20 % en peso	amina terciaria con funcionalidad hidroxilo
1 % en peso a 20 % en peso	amino silanos
5 % en peso a 40 % en peso	uno o más seleccionados entre polioles
0 % en peso a 20 % en peso	compuestos auxiliares

15 La cantidad total de estos componentes para la síntesis de dicho oligómero de poliuretano con funcionalidad silano se ajusta a un 100 % en peso.

20 La proporción molar de los grupos -NCO con respecto a los grupos -OH en la mezcla de componentes es preferentemente superior a 1, pero preferentemente no más de 2,5.

25 Dichos poliacrilatos con funcionalidad silano solubles en agua y/o dispersables en agua se obtienen preferentemente a través de la reacción de al menos un (met)acrilato, silano con funcionalidad vinilo, y acrilatos que tienen un sustituyente terc-amino.

Dicho (met)acrilato se selecciona preferentemente entre metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, acrilato de etil hexilo.

30 Dicho silano con funcionalidad vinilo se selecciona preferentemente entre viniltriethoxi silano, viniltrimetoxi silano.

Dichos acrilatos que tienen un sustituyente terc-amino se seleccionan preferentemente entre metacrilato de 2-(dietilamino)etilo.

35 Los poliacrilatos con funcionalidad silano tienen preferentemente un peso molecular de 1000 a 8000 g/mol.

Se pueden aplicar medios convencionales conocidos por el experto en la materia para iniciar la reacción de polimerización basada en acrilatos.

40 Dicha resina epoxi con funcionalidad silano soluble en agua y/o dispersable en agua se obtiene preferentemente a través de la reacción de al menos una resina epoxi, al menos un organosilano con funcionalidad amino, y un compuesto multifuncional que tiene al menos dos grupos hidroxilo y/o amino. La resina epoxi con funcionalidad silano tiene preferentemente un peso molecular de 400 a 2000 g/mol.

45 Para prepararla, es preferente disolver la resina epoxi en un disolvente inerte a una temperatura elevada y a continuación añadir la mezcla de amino silanos e hidroxil aminas. La mezcla se mantiene hasta que finaliza la reacción. El producto resultante se puede almacenar en condiciones no húmedas.

50 La proporción molar de los grupos -NH₂ con respecto a los grupos epoxi en la mezcla varía preferentemente de 0,25 a 2,2.

Más preferentemente, la resina epoxi se selecciona entre el tipo bisfenol A con un peso molecular promedio en número de menos de 2000.

55 <Compuesto soluble en agua de los elementos Zr y/o Ti>

Se podrían usar uno o más seleccionados entre fluorocirconato ácido, ácido fluorotitánico, complejo de acetato de circonio y complejo de acetato de titanio como el compuesto quelado metálico. Preferentemente, el compuesto soluble en agua de los elementos Zr y/o Ti se selecciona entre H₂TiF₆, H₂ZrF₆, Zr(OCOCH₃)₄ y Ti(OCOCH₃)₄.

ES 2 703 333 T3

La proporción molar del elemento Si con respecto a la suma de los elementos Zr y/o Ti es de 10 a 500, preferentemente de 40 a 100.

5 La cantidad del compuesto soluble en agua de los elementos Zr y/o Ti en la composición global es de un 0,1 % en peso a un 5 % en peso, preferentemente de un 0,2 % en peso a un 2 % en peso con respecto a los elementos Zr y Ti.

<Regulador del valor de pH>

10 El valor del pH de la composición es ácido. El valor del pH de la composición de revestimiento acuosa de acuerdo con la invención está dentro del intervalo de 3 a 6. Para ajustar el valor de pH de la composición de la presente invención, se deberían añadir reguladores del valor de pH. El experto en la materia conoce que estos tipos de reguladores del valor de pH reaccionan inmediatamente a través de la disociación y como tales no son detectables en la composición.

15 Preferentemente, se selecciona entre ácido acético y ácidos fosfónicos.

<Resina soluble en agua y/o dispersable en agua opcional>

20 Opcionalmente, se añaden resinas solubles en agua y/o dispersables en agua para proporcionar tenacidad como parte orgánica del revestimiento sin unión química a ninguna parte inorgánica. Se podría seleccionar en la presente invención una resina hidrófila usada habitualmente en revestimiento acuoso. Preferentemente, se selecciona entre poliuretano, dispersión de poliuretano e híbrido acrílico.

25 <Aditivos>

Además, en la presente invención se pueden seleccionar aditivos de revestimiento habituales para conferir propiedades adicionales deseadas. Tales aditivos se pueden seleccionar entre agentes desespumantes, tales como tensioactivos no iónicos, agentes de nivelación para producir una película de revestimiento sin defectos, y agentes antifricción, tales como ceras. El experto en la materia conoce habitualmente estos tipos de agentes. En una realización preferente, la fracción en peso de estos tipos de agentes con respecto al oligómero con funcionalidad silano soluble en agua y/o dispersable en agua no debería exceder de un 10 % en peso.

30 <Composición de revestimiento>

35 En una composición de revestimiento de la presente invención, los componentes mencionados anteriormente están presentes preferentemente en los siguientes porcentajes en peso

5 % en peso a 30 % en peso organosilano con al menos un sustituyente hidrolizable;

5 % en peso a 30 % en peso oligómero funcionalizado con silano soluble en agua y/o dispersable en agua;

0,5 % en peso a 10 % en peso compuesto soluble en agua de los elementos Zr y/o Ti;

1 % en peso a 5 % en peso regulador del valor de pH;

0 % en peso a 20 % en peso resina soluble en agua y/o dispersable en agua;

0 % en peso a 5 % en peso aditivos.

40 La cantidad total en peso de estos componentes suma un 100 % en peso.

<Preparación de la composición de revestimiento>

45 El organosilano así como el oligómero con funcionalidad silano se hidrolizan en agua y se pueden producir múltiples reacciones de condensación a un valor de pH de aproximadamente 3-6.

En una realización preferente de la presente invención, la composición de revestimiento se puede obtener a través del siguiente proceso: se disuelve el organosilano en agua ácida y el valor de pH se ajusta después de ello a aproximadamente 3 a 6 mediante un regulador del valor de pH. En esta solución, se dispersa o se disuelve el oligómero con funcionalidad silano acidificado. Los demás componentes y aditivos se pueden dispersar o disolver en la mezcla de solución antes o después de la dispersión o disolución de los agentes que contienen silano.

50 <Proceso de tratamiento no electrolítico de superficie de metal >

55 La composición de revestimiento acuosa resultante se puede aplicar sobre las superficies de metales mediante medios convencionales tales como goteo, pulverización, electrorrevestimiento metálico, etc.

Preferentemente, dicha composición de revestimiento de la presente invención es aplicable a sustratos metálicos de acero galvanizado por inmersión en caliente, acero galvanizado electrolíticamente, acero, hierro, cinc, aluminio y aleaciones de aluminio.

5 El proceso de tratamiento no electrolítico de superficie de metal comprende las siguientes etapas posteriores (1)-(6):

(1) desengrasar la superficie del metal;

(2) aclarar con agua;

(3) secar la superficie del metal;

10 (4) pretratamiento de la superficie del metal con una composición de revestimiento de la presente invención;

(5) curar la composición de revestimiento aplicada;

(6) aplicación posterior de una pintura orgánica;

15 en la que durante la etapa (5) la temperatura es preferentemente al menos 70 °C, pero no más de 240 °C, preferentemente no más de 150 °C.

<Película de revestimiento de pretratamiento sobre superficie de metal>

20 El peso de revestimiento del revestimiento de imprimación aplicado a través del proceso descrito anteriormente de la presente invención es preferentemente al menos 0,3 g/m², preferentemente al menos 0,7 g/m², pero preferentemente no más de 1,5 g/m² basado en el peso de revestimiento global.

Descripción de realización

25 Los ejemplos posteriores se usan para ilustrar adicionalmente la preparación de composiciones de revestimiento de la presente invención, así como su rendimiento como revestimiento de imprimación para un revestimiento por electroinmersión catódico aplicado posteriormente.

Todos los materiales de partida que se usan en los ejemplos posteriores podrían estar disponibles en el mercado.

30 A continuación, se enumeran los proveedores de cada material de partida.

Todos los compuestos de silano que se usan en los ejemplos se adquirieron en Dow Corning

El hexanodiol se adquiere en BASF Chemical

35 El poliuretano se adquiere en Dainippon Ink and Chemicals (código de producto: DIC -8125)

El poliéster diol se adquiere en Henkel (código de producto: K-3320)

El polietilenglicol (peso molecular promedio en número 300) se adquiere en Dow Chemical

El polietilenglicol (peso molecular promedio en número 600) se adquiere en Dow Chemical

40 El compuesto híbrido acrílico se adquiere en Henkel (código de producto: AR/ST 100-080)

La resina epoxi se adquiere en Dow Chemical (código de producto: DER 661)

Todos los demás materiales de partida se adquieren en Aladin Chemical

Ejemplos

45 En los siguientes ejemplos todos los porcentajes de los compuestos se refieren a porcentajes en peso.

Ejemplo 1

50 ♦ Primera etapa (Preparación del oligómero con funcionalidad silano)

13,5 g 1,6-Hexanodiol,

2,5 g Dimetil etanol amina,

9,1 g Aminoetiltrimetoxisilano,

18,5 g 1-Metil-2-pirrolidona

Calentar la mezcla anterior a 75 °C y añadir gradualmente 39,3 g de bis-(4-ciclohexilisocianato) de metileno y mantener de 70 °C a 80 °C durante 2 horas.

55 Verter la mezcla anterior en 100 g de agua DI que contiene 5 g de ácido acético y mantener la agitación durante 30 minutos. El valor del pH se ajusta a aproximadamente 6,0

♦ Segunda etapa (Preparación de la composición de revestimiento)

Se dispersan 112 g de la solución resultante de la primera etapa en 596 g de una mezcla de agua que contiene un 1,8 % en peso de ortosilicato de tetraetilo, un 3 % en peso de aminoetiltrióxisilano, un 1 % en peso de bis-1,2-(trióxisilil) etano, un 3 % en peso de 3-glicidiloxipropiltrióxisilano, un 1 % en peso de vinil trietoxil silano y un

1,6 % en peso de H_2ZrF_6 . Ajustar el valor de pH a aproximadamente 5,0 con ácido acético y mantener la mezcla durante 3-12 horas. A continuación, añadir un 6 % en peso de poliuretano.

Ejemplo 2

5

♦ Primera etapa (Preparación del oligómero con funcionalidad silano)

140,3 g	Poliéster diol
19,7 g	Dimetil etanol amina
12,0 g	Aminoetiltrimetoxisilano
44,0 g	1-Metil-2-pirrolidona

10 Calentar la mezcla anterior a 75 °C y añadir gradualmente 78,6 g de bis-(4-ciclohexilisocianato) de metileno y mantener de 70 °C a 80 °C durante 2 horas.

Verter la mezcla anterior en 350 g de agua DI que contiene 8,1 g de ácido acético y mantener la agitación durante 30 minutos.

♦ Segunda etapa (Preparación de la composición de revestimiento)

15 Se dispersan 112 g de la solución resultante de la primera etapa en 596 g de una mezcla de agua que contiene un 1,8 % en peso de ortosilicato de tetraetilo, un 3 % en peso de aminoetiltriethoxisilano, un 1 % en peso de bis-1,2-(triethoxisilil) etano, un 3 % en peso de 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, un 1 % en peso de vinil triethoxil silano y un 1,6 % en peso de H_2ZrF_6 . Ajustar el valor de pH a aproximadamente 5,0 con ácido acético y mantener la mezcla durante 3 a 12 horas. A continuación añadir un 6 % en peso de poliuretano.

20 Ejemplo 3

♦ Primera etapa (Preparación del oligómero con funcionalidad silano)

30 g	Polietilenglicol (PEG 300)
49,8 g	Poliéster diol
18,1 g	Aminoetiltrimetoxisilano
37,0 g	1-Metil-2-pirrolidona

25 Calentar la mezcla anterior a 75 °C y añadir gradualmente 78,6 g de bis-(4-ciclohexilisocianato) de metileno y mantener de 70 °C a 80 °C durante 2 horas.

Verter la mezcla anterior en 310 g de agua DI que contiene 2 g de ácido acético y mantener la agitación durante 30 minutos.

♦ Segunda etapa (Preparación de la composición de revestimiento)

30 Se dispersan 112 g de la solución resultante de la primera etapa en 596 g de una mezcla de agua que contiene un 1,8 % en peso de ortosilicato de tetraetilo, un 3 % en peso aminoetiltriethoxisilano, un 1 % en peso de bis-1,2-(triethoxisilil) etano, un 3 % en peso de 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, un 1 % en peso de vinil triethoxil silano y un 1,6 % en peso de H_2ZrF_6 . Ajustar el valor de pH a aproximadamente 3,0 con ácido fosfónico. Mantener la mezcla durante 3 a 12 horas. A continuación, añadir un 6 % en peso de poliuretano.

35

Ejemplo 4

♦ Primera etapa (Preparación del oligómero con funcionalidad silano)

30 g	Polietilenglicol (PEG 600)
5,9 g	1,6-hexanodiol,
8,1 g	Aminoetiltrimetoxisilano,
37,0 g	Etilenglicol dimetil éter

40

Calentar la mezcla anterior a 75 °C y añadir gradualmente 78,6 g de bis-(4-ciclohexilisocianato) de n-metil metileno y mantener de 70 °C a 80 °C durante 2 horas.

Verter la mezcla anterior en 310 g de agua DI que contiene 2 g de ácido acético y mantener la agitación durante 30 minutos.

45 ♦ Segunda etapa (Preparación de la composición de revestimiento)

Se dispersan 112 g de la solución resultante de la primera etapa en 596 g de una mezcla de agua, que contiene un 1,8 % en peso de ortosilicato de tetraetilo, un 3 % en peso de aminoetiltriethoxisilano, un 1 % en peso de bis-1,2-

ES 2 703 333 T3

(trietoxisilil) etano, un 3 % en peso de 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, un 1 % en peso de vinil trietoxil silano y un 1,6 % en peso de H_2ZrF_6 . Ajustar el valor de pH a aproximadamente 4,0 con ácido acético. Mantener la mezcla durante 3 a 12 horas. A continuación, añadir un 6 % en peso de poliuretano.

5 Ejemplo 5

◆ Primera etapa (Preparación del oligómero con funcionalidad silano)

30 g Polietilenglicol (PEG 300),
49,8 g Poliéster diol
18,1 g Aminoetiltrimetoxisilano
37,0 g 1-Metil-2-pirrolidona

10 Calentar la mezcla anterior a 75 °C y añadir gradualmente 78,6 g de bis-(4-ciclohexilisocianato) de metileno y mantener de 70 °C a 80 °C durante 2 horas.
Verter la mezcla anterior en 310 g de agua DI que contiene 2 g de ácido acético y mantener la agitación durante 30 minutos.

◆ Segunda etapa (Preparación de la composición de revestimiento)

15 Se dispersan 224 g de la solución resultante de la primera etapa en 596 g de una mezcla de agua que contiene un 1,8 % en peso de ortosilicato de tetraetilo, un 3 % en peso de aminoetiltriethoxisilano, un 1 % en peso de bis-1,2-(trietoxisilil) etano, un 3 % en peso de 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, un 1 % en peso de vinil trietoxil silano y un 1,6 % en peso de H_2ZrF_6 . Ajustar el valor de pH a aproximadamente 4,5 con ácido acético. Mantener la mezcla durante 3 a 12 horas. A continuación, añadir un 12 % en peso de poliuretano.

20

Ejemplo 6

◆ Primera etapa (Preparación del oligómero con funcionalidad silano)

140,3 g Poliéster diol
19,7 g Dimetil etanol amina
12,0 g Aminoetiltrimetoxisilano
44,0 g 1-Metil-2-pirrolidona

25

Calentar la mezcla anterior a 75 °C y añadir gradualmente 78,6 g de bis-(4-ciclohexilisocianato) de metileno y mantener de 70 °C a 80 °C durante 2 horas.
Verter la mezcla anterior en 350 g de agua DI que contiene 8,1 g de ácido acético y mantener la agitación durante 30 minutos.

30 ◆ Segunda etapa (Preparación de la composición de revestimiento)

Se dispersan 112 g de la solución resultante de la primera etapa en 596 g de una mezcla de agua que contiene un 1,8 % en peso de ortosilicato de tetraetilo, un 3 % en peso de aminoetiltriethoxisilano, un 1 % en peso de bis-1,2-(trietoxisilil) etano, un 3 % en peso de 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, un 1 % en peso de vinil trietoxil silano y un 1,6 % en peso de H_2ZrF_6 . Ajustar el valor de pH a aproximadamente 3,5 con ácido fosfónico. Mantener la mezcla durante 3 a 12 horas. A continuación, añadir un 4 % en de peso poliuretano.

35

Ejemplo 7

◆ Primera etapa (Preparación del oligómero con funcionalidad silano)

40

140,3 g Poliéster diol
19,7 g Dimetil etanol amina
12,0 g aminoetiltrimetoxisilano
44,0 g 1-Metil-2-pirrolidona

Poner todos los componentes anteriores en un matraz y calentar la mezcla a 75 °C y a continuación añadir gradualmente 78,6 g de bis-(4-ciclohexilisocianato) de metileno y mantener de 70 °C a 80 °C durante 2 horas. Verter la mezcla anterior en 350 g de agua DI que contiene 8,1 g de ácido acético y mantener la agitación durante 30 minutos.

45

◆ Segunda etapa (Preparación de la composición de revestimiento)

5 Se dispersan 112 g de la solución resultante de la primera etapa en 596 g de una mezcla de agua que contiene un 1,8 % en peso de ortosilicato de tetraetilo, un 3 % en peso de aminoetiltriatoxisilano, un 1 % en peso de bis-1,2-(triatoxisilil) etano, un 3 % en peso de 3-glicidiloxipropiltriatoxisilano, un 1 % en peso de vinil triatoxil silano y un 1,6 % en peso de H₂ZrF₆. Ajustar el valor de pH a aproximadamente 3,5 con ácido acético. Mantener la mezcla durante 3 a 12 horas. A continuación, añadir un 12 % en de peso poliuretano.

Ejemplo 8

10 ♦ Primera etapa (Preparación del oligómero con funcionalidad silano)

140,3 g	Poliéster diol
19,7 g	Dimetil etanol amina
12,0 g	aminoetiltrimetoxisilano,
44,0 g	1-Metil-2-pirrolidona

15 Poner todos los componentes anteriores en un matraz y calentar la mezcla a 75 °C y a continuación añadir gradualmente 78,6 g de bis-(4-ciclohexilisocianato) de metileno y mantener de 70 °C a 80 °C durante 2 horas. Verter la mezcla anterior en 350 g de agua DI que contiene 8,1 g de ácido acético y mantener la agitación durante 30 minutos.

♦ Segunda etapa (Preparación de la composición de revestimiento)

20 Se dispersan 112 g de la solución resultante de la primera etapa en 596 g de una mezcla de agua que contiene un 1,8 % en peso de ortosilicato de tetraetilo, un 3 % en peso de aminoetiltriatoxisilano, un 1 % en peso de bis-1,2-(triatoxisilil) etano, un 3 % en peso de 3-glicidiloxipropiltriatoxisilano, un 1 % en peso de vinil triatoxil silano y un 1,6 % en peso de H₂ZrF₆. Ajustar el valor de pH a aproximadamente 5,0 con ácido fosfónico. Mantener la mezcla durante 3 a 12 horas. A continuación, añadir un 8 % en peso de poliuretano y compuesto híbrido acrílico.

Ejemplo 9

25 ♦ Primera etapa (Preparación del oligómero con funcionalidad silano)

Calentar un matraz que contiene 200 g de dietilenglicol metil éter a 130 °C y usar N₂ para purgar el matraz. A continuación, mezclar

20 g	Metacrilato de metilo
30 g	acrilato de 3-(etilo,hexilo)
40 g	acrilato de butilo
40 g	estireno
10 g	vinil triatoxil silano
15 g	Metacrilato de 2-(dietilamino)etilo
0,5 g	Etanotiol
3,5 g	peróxido de di-terc-butilo

30 En un recipiente separado. Dosificar gradualmente la mezcla en un matraz durante 3 horas. Mantener además 1 hora a 130 °C hasta que se complete la alimentación. Enfriar el matraz a 80 °C y dispersar el producto en 500 g de agua DI que contiene 6,5 g de ácido acético.

♦ Segunda etapa (Preparación de la composición de revestimiento)

35 Se dispersan 112 g de la solución resultante de la primera etapa en 596 g de una mezcla de agua que contiene un 1,8 % en peso de ortosilicato de tetraetilo, un 3 % en peso de aminoetiltriatoxisilano, un 1 % en peso de bis-1,2-(triatoxisilil) etano, un 3 % en peso de 3-glicidiloxipropiltriatoxisilano, un 1 % en peso de vinil triatoxil silano y un 1,6 % en peso H₂ZrF₆. Ajustar el valor de pH a aproximadamente 4,0 con ácido acético. Mantener la mezcla durante 3 a 12 horas. A continuación, añadir un 6 % en peso de poliuretano.

40 Ejemplo 10

45 ♦ Primera etapa (Preparación del oligómero con funcionalidad silano)

Calentar un matraz que contiene 50 g de resina epoxi DER 661 y 30 g de dietilenglicol metil éter a 60 °C hasta que se disuelva o se funda DER 661. A continuación, añadir un 19 g de aminoetiltriatoxisilano y 10 g de poli (5) oxietileno sebo amina al matraz y mantener la reacción durante 1 hora más a 60 °C. Dispersar la mezcla anterior en 180 g de agua DI que contiene 6,0 g de ácido acético.

♦ Segunda etapa (Preparación de la composición de revestimiento)

5 Se dispersan 112 g de la solución anterior en 596 g de una mezcla de agua que contiene un 1,8 % en peso de ortosilicato de tetraetilo, un 3 % en peso de aminoetiltrióxosilano, un 1 % en peso de bis-1,2-(trióxosilil) etano, un 3 % en peso de 3-glicidiloxipropiltrióxosilano, un 1 % en peso de vinil trióxosil silano y un 1,6 % en peso de H_2ZrF_6 . Ajustar el valor de pH a aproximadamente 4,0 con ácido acético. Mantener la mezcla durante 3 a 12 horas. A continuación, añadir un 6 % en peso de poliuretano.

Ejemplo Comparativo

1,8 % en peso de ortosilicato de tetraetilo,
 3 % en peso de aminoetiltrióxosilano,
 1 % en peso de bis-1,2-(trióxosilil) etano
 3 % en peso de 3-glicidiloxipropiltrióxosilano
 1 % en peso de vinil trióxosil silano
 1,6 % en peso de H_2ZrF_6 se añadieron en 585 g de agua DI

10 Ajustar el valor de pH a 4,0 con ácido acético. Mantener la mezcla durante 3 a 12 horas y a continuación añadir un 8 % en peso poliuretano.

<Método de ensayo>

15 Las composiciones obtenidas a partir de los ejemplos 1 a 10 y el ejemplo comparativo se sometieron a ensayo para evaluar su rendimiento de anticorrosión, conductividad superficial, resistencia a la humedad, capacidad de pintado, resistencia a los disolventes después de revestimiento sobre sustratos de metal así como la vida útil del producto de composición.

Resistencia a la corrosión

20 Se llevan a cabo tres ensayos para evaluar el rendimiento de la resistencia a la corrosión de la composición inventada de acuerdo con la norma ASTM B117 (Práctica estándar para la operación de aparato de pulverización (niebla) de sal).

25 En el Ensayo (1), la pulverización de sal dura 96 horas y se acepta que la proporción de herrumbre del sustrato revestido sea $\leq 5\%$ en peso.

30 En el Ensayo (2), la pulverización de sal dura 72 horas e incluye además las etapas de limpieza alcalina con limpiador Parker FC-364S a 50 °C durante 2 minutos y pulverización del limpiador Parker FC-364S a 50 °C durante 3 minutos. Se acepta que la proporción de herrumbre del sustrato revestido sea $\leq 5\%$ en peso.

35 En el ensayo (3), la pulverización de sal dura 48 horas después de ahuecamiento de Erichson de 6-8 mm y se acepta que la proporción de herrumbre del sustrato revestido sea $\leq 5\%$ en peso.

Conductividad superficial

40 La resistencia de conductividad se somete a ensayo con el instrumento Loresta MP-T 360. Se midieron 16 puntos en paneles de 300 x 300 mm de acuerdo con los ejemplos. Las tablas muestran el número de puntos que revelan una resistencia superficial de no más de 1 mΩ. Se consideran aceptables los paneles revestidos con más de 13 puntos que tienen una resistencia superficial que satisface esa condición.

Resistencia a la humedad

45 Revestir la composición de la presente invención en paneles planos apilados y poner en un entorno con una temperatura de 49 °C y una humedad de un 98 % durante 120 horas.

50 Es aceptable que no se descubran manchas oscuras ni picaduras y la proporción de herrumbre blanco sea $\leq 5\%$ en peso y el valor de cromatismo $\Delta E \leq 3$.

Capacidad de pintado

55 Se crea un revestimiento superior con las tres pinturas siguientes y se calcula la pérdida de adhesión basada en la pérdida de porcentaje de película en el área con trazado de trama.

En el Ensayo (1), la pintura (1) es pintura en polvo (Akzo EA05BH) y la película seca tiene un espesor de 40 µm a 60 µm. Y el área con trazado de trama se prepara con 100 cuadrículas de un tamaño de 1 mm x 1 mm. Es aceptable que no se retire película mediante pelado de cinta.

5 En el Ensayo (2), la pintura (2) es una pintura basada en disolvente (pintura amino alquídica) y la película seca tiene un espesor de aproximadamente 20 µm. Y se hace que soporte un impacto inverso con una energía de 5 J. Es aceptable que no se produzca ninguna grieta en la película después del impacto.

10 En el Ensayo (3), la pintura (3) es pintura de revestimiento de alambre (poliéster) y la película seca tiene un espesor de aproximadamente 20 µm. Y se añade un ahuecamiento de Erichson de 6 mm a un trazado de trama con 100 cuadrículas de un tamaño de 1 mm x 1 mm. Es aceptable que no se retire película mediante pelado de cinta.

Resistencia a los disolventes

15 Se realizan dos ensayos para evaluar la resistencia a los disolventes de la composición después de revestimiento sobre los sustratos de metal.

20 En el Ensayo (1), el revestimiento de imprimación se frota con un disolvente de un 80 % en peso de etanol con una carga de 1 kilogramo 30 veces. Es aceptable que no se retire película y que el valor de cromatismo sea $\Delta E \leq 2$.

En el Ensayo (2), el revestimiento de imprimación se frota con un disolvente de metil/etil cetona con una carga de 1 kilogramo 20 veces. Es aceptable que no se retire película y que el valor de cromatismo sea $\Delta E \leq 2$.

Ensayo de vida útil

25 La expresión "vida útil" representa la duración de tiempo que se puede almacenar un producto sin que deje de ser adecuado para su uso o consumo.

30 En la presente invención, la vida útil se somete a ensayo de dos formas.

La primera es preparar muestras y dejar que envejecen en una caja caliente a una temperatura de 40 °C durante un mes. La vida útil es al menos un mes a 40 °C si el rendimiento no empeora en una cualquiera de resistencia a la corrosión, conductividad superficial, capacidad de pintado, resistencia a los disolventes, resistencia a la humedad.

35 La segunda es preparar muestras y dejar que envejecen en una caja caliente a una temperatura de temperatura ambiente durante tres meses. La vida útil es al menos tres meses a temperatura ambiente si el rendimiento no empeora en una cualquiera de resistencia a la corrosión, conductividad superficial, capacidad de pintado, resistencia a los disolventes, resistencia a la humedad.

Ejemplo de efecto

Después de la preparación de dicha composición de revestimiento de acuerdo con la proporción en peso y el método que se describen en los Ejemplos 1~10 así como en el Ejemplo Comparativo, se usa para tratar acero galvanizado por inmersión en caliente siguiendo la forma que se usa habitualmente, es decir

- (i) limpiar la superficie del metal;
- (ii) secar la superficie del metal;
- (iii) revestir;
- (iv) y secar la superficie del metal,

50 y realizar los ensayos que se han mencionado anteriormente, es decir, resistencia a la corrosión, conductividad superficial, resistencia a la humedad, capacidad de pintado y resistencia a los disolventes de la película de revestimiento de la composición, así como la vida útil del producto de composición. Los resultados del ensayo se enumeran en las Tablas 1 a 3.

Tabla 1: Resistencia a la corrosión y capacidad de pintado

Ensayo	Resistencia a la corrosión			Capacidad de pintado		
	Ensayo (1)	Ensayo (2)	Ensayo (3)	Ensayo (1)	Ensayo (2)	Ensayo (3)
Ejemplo 1	0,5 % en peso	0	0	0	0	0,5 % en peso
	0	0,5 % en peso	0	0	0	0
	0	-	0	-	-	-

Ejemplo	Resistencia a la corrosión			Capacidad de pintado		
	Ensayo (1)	Ensayo (2)	Ensayo (3)	Ensayo (1)	Ensayo (2)	Ensayo (3)
2	1 % en peso	0 % en peso	0	0	0	1 % en peso
	0,5 % en peso	1 % en peso	0	0	1 % en peso	2 % en peso
	0	-	0	-	-	-
3	1 % en peso	0	0	0	0,5 % en peso	1 % en peso
	0	0,5 % en peso	0	0	0	1 % en peso
	1 % en peso	-	0	-	-	-
4	0,5 % en peso	1 % en peso	0	0	1 % en peso	0
	0,5 % en peso	0	0	0	3 % en peso	0
	0	-	0	-	-	-
5	1 % en peso	1 % en peso	0	0	0	1 % en peso
	0	2 % en peso	0	0	0	3 % en peso
	0	-	0	-	-	0
6	1 % en peso	0	1 % en peso	0	0	2 % en peso
	0	0	0	0	0	4 % en peso
	0	-	0	-	-	-
7	0	0	0	0	0	0
	0	0	1 % en peso	0	0	0
	1 % en peso	-	0	-	-	-
8	0	0	0	0	0	0
	0	0	1 % en peso	0	1 % en peso	0,5 % en peso
	0	-	0	-	-	-
9	0	0	0	0,5 % en peso	0	1 % en peso
	0	0	0	1 % en peso	0,5 % en peso	3 % en peso
	0	-	1 % en peso	-	-	-
10	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	1 % en peso	2 % en peso
	0	-	0	-	-	-
Comparativo	1 % en peso	3 % en peso	0	0	10 % en peso	10 % en peso
	3 % en peso	1 % en peso	1 % en peso	0	5 % en peso	20 % en peso
	1 % en peso	-	0	-	-	-

Tabla 2: Resistencia a la humedad y los disolventes y conductividad superficial

Ensayo Ejemplo	Resistencia a la humedad	Conductividad superficial	Resistencia a etanol (ΔE)	Resistencia a metil/etil cetona (ΔE)
1	4 % en peso	15/16	0,80	0,60
2	3 % en peso	16/16	0,70	1,00
3	1,5 % en peso	14/16	0,80	0,50
4	1 % en peso	16/16	0,16	0,40

ES 2 703 333 T3

Ensayo Ejemplo	Resistencia a la humedad	Conductividad superficial	Resistencia a etanol (ΔE)	Resistencia a metil/etil cetona (ΔE)
5	0	15/16	0,07	0,50
6	1 % en peso	16/16	0,20	0,80
7	0	16/16	1,00	0,80
8	0	16/16	0,30	0,20
9	0	15/16	0,01	0,20
10	0	15/16	0,20	0,08
Comparativo	4 % en peso	15/16	1,50	1,00

La Tabla 3 muestra los resultados de volver a someter a ensayo las propiedades incluyendo resistencia a la corrosión, conductividad superficial, capacidad de pintado, resistencia a la humedad y resistencia a los disolventes después de que las muestras se mantengan en una caja caliente a una temperatura de 40 °C durante un mes. La diferencia de rendimiento de cada ejemplo muestra la vida útil, es decir, la estabilidad de producto.

5

Tabla 3

Ensayo Ejemplo	Resistencia a la corrosión			Capacidad de pintado		
	Ensayo (1)	Ensayo (2)	Ensayo (3)	Ensayo (1)	Ensayo (2)	Ensayo (3)
1	2 % en peso	2 % en peso	0	0	1 % en peso	1 % en peso
	0	1,5 % en peso	1,5 % en peso	0	2,5 % en peso	3 % en peso
	1 % en peso	-	-	-	-	-
2	2 % en peso	0 % en peso	0	0	0	1,5 % en peso
	4 % en peso	1 % en peso	1 % en peso	0	1 % en peso	2 % en peso
	3 % en peso	-	-	-	-	-
3	4 % en peso	1 % en peso	2 % en peso	0	2 % en peso	0 % en peso
	4 % en peso	2 % en peso	0	0	1 % en peso	2 % en peso
	2,5 % en peso	-	-	-	-	-
4	1 % en peso	0	0	0	1 % en peso	2 % en peso
	3 % en peso	0	0	0	4 % en peso	6 % en peso
	4 % en peso	-	-	-	-	-
5	1 % en peso	1 % en peso	2 % en peso	0	0	1 % en peso
	0	2 % en peso	0	0	0	3 % en peso
	3 % en peso	-	1 % en peso	-	-	0
6	1 % en peso	0	1 % en peso	0	0	2 % en peso
	0	0	0	0	0	4 % en peso
	0	-	0	-	-	-
7	2 % en peso	0	0	0	0	0
	0	2 % en peso	1 % en peso	0	0	0
	1 % en peso	-	0	-	-	-
8	0	1 % en peso	0	0	0	0
	0	0	1 % en peso	0	1 % en peso	0,5 % en peso
	0	-	0	-	-	-

ES 2 703 333 T3

Ensayo Ejemplo	Resistencia a la corrosión			Capacidad de pintado		
	Ensayo (1)	Ensayo (2)	Ensayo (3)	Ensayo (1)	Ensayo (2)	Ensayo (3)
9	0	0	1 % en peso	0,5 % en peso	1 % en peso	1 % en peso
	0	0	0	2 % en peso	3 % en peso	2 % en peso
	0	-	1 % en peso	-	-	-
10	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	1 % en peso	2 % en peso
	0	-	2 % en peso	-	-	-
Comparativo	6 % en peso	6 % en peso	5 % en peso	2 % en peso	15 % en peso	5 % en peso
	1,5 % en peso	10 % en peso	1 % en peso	5 % en peso	20 % en peso	10 % en peso
	4 % en peso	-	2,5 % en peso	-	-	-

Ensayo Ejemplo	Resistencia a la humedad	Conductividad superficial	Resistencia a etanol (ΔE)	Resistencia a metil/etil cetona (ΔE)
1	3 % en peso	16/16	0,60	0,50
2	4 % en peso	16/16	0,08	0,20
3	3 % en peso	14/16	0,50	0,80
4	1 % en peso	16/16	0,20	1,00
5	3 % en peso	15/16	0,07	0,50
6	1 % en peso	14/16	1,20	0,80
7	1 % en peso	15/16	1,00	0,80
8	0	16/16	0,30	0,20
9	0	16/16	0,01	0,20
10	0	16/16	0,20	0,08
Comparativo	5 % en peso	15/16	1,50	0,80

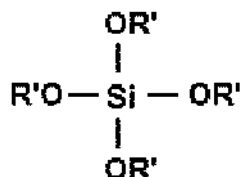
5 Como se muestra en las tablas 1 a 3, la composición de revestimiento de la presente invención proporciona buenos rendimientos de resistencia a la corrosión, conductividad superficial, capacidad de pintado, resistencia a la humedad y a los disolventes y también revela una vida útil prolongada adecuada. Por el contrario, el ejemplo comparativo, en el que no se usa ningún oligómero con funcionalidad silano dispersable en agua, muestra una debilidad evidente en resistencia a la corrosión, capacidad de pintado, así como con respecto a la estabilidad del producto.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento acuosa para pretratamiento de superficies metálicas que tiene un pH en el intervalo de 3 a 6, que comprende:

(i) al menos un organosilano que tiene un peso molecular de menos de 400 g/mol con al menos un sustituyente hidrolizable y al menos un sustituyente no hidrolizable seleccionados entre grupos con funcionalidad amino, funcionalidad vinilo, funcionalidad epoxi y funcionalidad hidroxilo, que están unidos covalentemente al átomo de silicio del organosilano a través de al menos un átomo de carbono;

(ii) al menos un silano de acuerdo con la siguiente estructura general



R' se selecciona entre grupos alquilo C1 a C6;

(iii) al menos un oligómero con funcionalidad silano soluble en agua y/o dispersable en agua que tiene un peso molecular promedio en peso según se determina mediante GPC de al menos 400 g/mol y menos de 10.000 g/mol que incluye una cadena principal de poliuretano y/o poliacrilato y/o poliéster y/o poliéter y comprende grupos sililo terminales, en el que dispersable en agua se define como un estado físico del soluto que está uniformemente distribuido en la fase acuosa en forma de pequeñas partículas con un diámetro medio de partícula de menos de 10 µm según se mide de acuerdo con la descripción;

(iv) al menos un compuesto soluble en agua de los elementos Zr y/o Ti, en el que la proporción molar del elemento Si con respecto a la suma de los elementos Zr y/o Ti es de 10 a 500.

2. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho organosilano es uno o más seleccionados entre viniltriacetoxisilano, viniltrialcoxisilanos, aminoetiltrialcoxisilanos, aminopropilalcoxisilanos, bis-trialcoxisililpropilaminas, aminoetilaminopropiltrialcoxisilanos, aminoetilaminopropiltrialcoxisilanos, mercaptopropiltrialcoxisilanos, bis-trialcoxisililpropil-tetrasulfuros, 3-glicidoxipropiltrialcoxisilanos, en los que los grupos alcoxi tienen no más de 3 átomos de carbono.

3. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el oligómero con funcionalidad silano incluye una cadena principal de poliuretano y es el producto de reacción de al menos un diisocianato, al menos una amina terciaria con funcionalidad hidroxilo, al menos un organosilano con funcionalidad amino y al menos un poliol que se selecciona preferentemente entre alcanodiolos, polieterdiolios, poliesterdiolios y policarbonatodiolos.

4. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el oligómero con funcionalidad silano incluye una cadena principal de poliacrilato y es el producto de reacción de al menos un (met)acrilato, al menos un silano con funcionalidad vinilo, y al menos un acrilato de amina terciaria.

5. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que el oligómero con funcionalidad silano incluye una cadena principal de poliéter y es el producto de reacción de al menos una resina epoxi, al menos un organosilano con funcionalidad amino, y al menos un compuesto orgánico multifuncional que tiene al menos dos grupos funcionales seleccionados entre grupos hidroxilo y/o amino.

6. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho compuesto soluble en agua es uno o más seleccionados entre ácido hexafluorotitánico, ácido hexafluorocircónico, acetoacetato de circonio, acetato de circonio y carbonato de amonio y circonio.

7. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la proporción molar del elemento Si con respecto a la suma de los elementos Zr y/o Ti es de 40 a 100.

8. La composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la cantidad del compuesto soluble en agua de los elementos Zr y/o Ti en la composición global es de un 0,1 % en peso a un 5 % en peso, preferentemente de un 0,2 % en peso a un 2 % en peso con respecto a los elementos Zr y Ti.

9. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el oligómero de poliuretano con funcionalidad silano es obtenible a través de un proceso en el que

- i) se premezclan aminas terciarias con funcionalidad hidroxilo, organosilanos con funcionalidad amino y polioles en condiciones sin agua, y
- ii) se añaden gota a gota los diisocianatos a esta premezcla mientras se mantiene la temperatura en el intervalo de 60 °C~90 °C.

- 5
10. La composición de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en la que dichos organosilanos con funcionalidad amino de la etapa i) se seleccionan entre aminopropiltrialcoxisilanos, aminofeniltrialcoxisilanos, aminopropilmetildialcoxisilanos, en los que los grupos alcoxi tienen no más de 3 átomos de carbono.
- 10
11. Proceso para el revestimiento no electrolítico de sustratos metálicos en el que el sustrato metálico se pone en contacto con una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 15
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que dichos sustratos metálicos se seleccionan entre acero galvanizado por inmersión en caliente, acero galvanizado electrolíticamente, acero, hierro, cinc, aluminio y aleaciones de aluminio.
13. Un sustrato metálico revestido con una composición de revestimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.