

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 355**

51 Int. Cl.:

C08K 3/26 (2006.01)

C09D 123/08 (2006.01)

C09J 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2016 PCT/EP2016/059465**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2016 WO16174122**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2016 E 16723271 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 3289010**

54 Título: **Procedimiento de capas protectoras de óxido sobre sustratos metálicos**

30 Prioridad:

30.04.2015 DE 102015208076

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

16.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AUWEILER, NICOLE y
DAWIDOWSKI, ULRICH**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 748 355 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

Procedimiento de capas protectoras de óxido sobre sustratos metálicos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el sellado de capas protectoras de óxido sobre sustratos metálicos usando composiciones acuosas que contienen un copolímero o una mezcla de copolímero de al menos un alqueno alifático y acíclico con al menos un ácido carboxílico α , β -insaturado en forma dispersada en agua y/o disuelta en agua con un valor ácido del copolímero o de la mezcla de copolímeros de al menos 20 mg KOH/g, pero no más de 200 mg KOH/g. En particular, la invención también abarca el uso de tales copolímeros o de una mezcla de copolímeros para sellar capas protectoras basadas en óxidos y/o hidróxidos de los elementos Si, Ti y/o Zr en un sustrato de aluminio, donde la capa protectora tiene un espesor de al menos 2 μ m.

15 La producción electrolítica de capas de óxido sobre sustratos metálicos, en particular sobre aluminio, es un método de última generación para la producción de recubrimientos anticorrosivos y/o decorativos, por ejemplo, en el procedimiento de anodizado o en procedimientos de deposición electrolítica por plasma. Los recubrimientos protectores de óxido producidos electrolíticamente protegen el material metálico de la corrosión y de la intemperie y normalmente aumentan la dureza de la superficie y la resistencia a la abrasión de los componentes fabricados con estos materiales.

20 Mientras que en el procedimiento de anodizado se puede obtener una capa de óxido electrolítico sobre sustratos de aluminio mediante la aplicación de un potencial anódico, que entonces consiste esencialmente en óxidos e hidróxidos de aluminio, en el procedimiento de plasma también se pueden obtener capas de óxido electrolítico debido a la descomposición del electrolito en el plasma, cuyas capas de óxido están compuestas esencialmente de óxidos e hidróxidos de elementos metálicos contenidos en el electrolito. Además, otros materiales como el magnesio, el titanio y el zinc también pueden ser recubiertos con una capa protectora de óxido en el procedimiento electrolítico con plasma, además del aluminio o de materiales recubiertos con una capa de aluminio. En el documento WO 2003/029529 se describe un procedimiento electrolítico con plasma típico para la aplicación de una capa protectora a base de óxido de titanio para los materiales magnesio y aluminio.

30 Las condiciones eléctricas de un procedimiento de anodizado suelen diferir significativamente de las de un procedimiento electrolítico con plasma para producir capas protectoras de óxido. Mientras que el procedimiento de anodizado funciona en función del electrolito a densidades de corriente en el rango de 1-2 A/dm² y tensiones de hasta 25 V, las capas protectoras producidas por plasma-electrolítico en aluminio de espesor similar se producen en operación pulsátil utilizando tensiones en el pico de hasta 500 V, con densidades de corriente medias de 5-10 A/dm². El espesor de las capas protectoras aplicadas en los procedimientos electrolíticos puede variar tanto como sea posible, pero la propiedad de la capa protectora oxidica para proteger contra la corrosión en el envejecimiento húmedo o en contacto con líquidos requiere espesores de capa de al menos 2 μ m, por lo que los espesores de capa típicos que cumplen con los requisitos industriales se encuentran en el rango de 5-50 μ m.

40 Los procedimientos aquí descritos para la aplicación de capas protectoras de óxido tienen en común que las capas porosas se forman debido a la naturaleza del procedimiento de deposición, que continúa bajo condiciones electrolíticas, y por lo tanto no pueden proporcionar una protección eficaz y permanente contra medios altamente corrosivos. Normalmente, las capas protectoras de óxido recién producidas son post-tratadas de diferentes maneras utilizando tecnología de punta para sellar los poros. Este procedimiento, que sigue al procedimiento electrolítico, se denomina en el uso técnico compactación o sellado. En principio, cualquier capa protectora oxidica porosa puede sellarse independientemente del método de suministro. Sin embargo, se han establecido métodos específicos de posttratamiento para los métodos convencionales para formar capas protectoras oxidicas y los sustratos metálicos usualmente recubiertos en estos métodos. Existen métodos establecidos de sellado en particular para capas protectoras de óxidos aplicados electrolíticamente sobre sustratos de aluminio, por ejemplo, el sellado en frío en presencia de catalizadores metálicos o el sellado por calor en cada caso con composiciones acuosas.

55 Con frecuencia, se añaden compuestos inorgánicos al baño de sellado que aceleran la hidrólisis de la capa de óxido de aluminio porosa y producen una acumulación adicional de la capa de óxido o al menos una modificación superficial de la capa de óxido. Por ejemplo, los baños de sellado de última generación pueden contener silicatos solubles en agua para un aumento adicional de la resistencia a la corrosión de la capa de óxido (US 6.686.053; EP 1.873.278 A1) o para hidrofilar la superficie del material en la fabricación de placas litográficas (US 3.181.461, US 2.714.066).

60 En algunos campos de aplicación, el sellado de las capas protectoras oxidicas porosas también debería producir una imprimación de adhesión de pintura adecuada. El método clásico de sellado, que se basa en un mecanismo de hidrólisis, hinchamiento y posterior compactación durante el secado, parece inadecuado, ya que las superficies selladas suelen tener una rugosidad menor y, por lo tanto, ofrecen menos puntos de anclaje para un recubrimiento orgánico.

65 El sellado de materiales porosos con la ayuda de resinas orgánicas reticuladas es conocido en principio para la impregnación al vacío, pero este método es muy complejo en términos de tecnología de procedimientos. También es importante asegurarse de que se aplica un sello adecuado para una variedad de capas protectoras de óxido para

evitar la corrosión del sustrato metálico. En general, esto no es posible con los sistemas de agua caliente y fría conocidos en el estado actual de la técnica

5 Selladores que no causan, por ejemplo, la densificación de capas protectoras a base de óxido de titanio ni ninguna resina orgánica reticulada en los poros de la capa protectora de óxido.

10 En el documento WO 2012/174386 se describe que las capas protectoras a base de óxido de titanio electrodepositadas con plasma sobre aluminio se tratan con una dispersión acuosa de una resina de uretano con el fin de sellar e impartir un bajo coeficiente de fricción. En dicho documento se proponen materiales de aluminio tratados de esta manera para las pistas de cilindros en los cárteres de los motores de combustión. Los recubrimientos con polímeros acrílicos se describen en DE-A-10203334456, EP-A-2505625 y JP-A-2005/075878.

15 El objeto de la presente invención era desarrollar un procedimiento para sellar capas protectoras porosas con el que se puedan proteger diversos sustratos metálicos eficazmente contra medios altamente corrosivos. En particular, esto debe hacerse para los sustratos de aluminio provistos de una capa protectora a base de óxidos y/o hidróxidos de los elementos Si, Ti y/o Zr. Además, el procedimiento debe permitir la aplicación del medio de sellado utilizando métodos de aplicación convencionales como la pulverización y la inmersión.

20 Esta tarea se ha resuelto ahora mediante un procedimiento de sellado de sustratos metálicos según la reivindicación 1.

25 Según la invención, un sellado se refiere a uno o más pasos de tratamiento que comprenden al menos un paso de tratamiento químico húmedo que son adecuados para reducir la porosidad de la capa protectora y/o para reducir la superficie libre del sustrato. Tal idoneidad siempre está presente cuando una cantidad de polímero orgánico formador de película está contenida en la etapa de tratamiento químico húmedo.

30 Según la invención, una capa protectora denota tales recubrimientos no metálicos que se aplican al sustrato metálico con un espesor de capa mayor o igual a 2/m, donde el espesor de la capa se puede determinar mediante el método de la corriente de Foucault como una media aritmética de al menos 5 puntos de medición por decímetro cuadrado, con una superficie de contacto de al menos un milímetro cuadrado, pero no más de un centímetro cuadrado.

35 Una capa protectora según la invención es oxídica si el recubrimiento se basa esencialmente en óxidos y/o hidróxidos, preferiblemente en óxidos y/o hidróxidos de elementos que no son constituyentes principales del sustrato metálico, en particular en óxidos y/o hidróxidos de los elementos Si, Ti, Zr, Nb, Ta y/o Sn, donde la proporción de no metales es preferiblemente menor del 10 %.

40 Según la invención, se prefiere una cantidad suficiente de polímero orgánico formador de película para procedimientos de sellado, donde la proporción del copolímero o la mezcla de copolímero basada en la composición acuosa para sellar es al menos el 5 % por peso. Aun así, para la aplicación ventajosa de la composición para sellar por inmersión o pulverización, se prefiere que la proporción del copolímero o de la mezcla de copolímero no represente más del 30 % por peso, en concreto no más del 20 % por peso, en cada caso con respecto a la composición para el sellado.

45 En este contexto, también debe tenerse en cuenta que la viscosidad de la composición para el sellado no supera un valor para el que su aplicación por inmersión o pulverización solo es posible con medidas complejas de ingeniería de procedimientos, como una temperatura de aplicación elevada o una presión de pulverización elevada. En consecuencia, la composición para el sellado debe formularse de modo que el tiempo de flujo medido con un vaso de precipitado DIN 4 mm no sea superior a 50 segundos, preferiblemente no más de 40 segundos. Por el contrario, es preferible que el tiempo de flujo medido con el vaso de precipitado DIN 4 mm sea de al menos 20 segundos para asegurar que una cantidad suficiente de película húmeda permanezca en las superficies y bordes del componente que se va a sellar. El tiempo de flujo debe determinarse a 20 °C según la norma DIN 53211. El experto está básicamente familiarizado con los métodos para ajustar la viscosidad utilizando aditivos reológicos.

50 En la presente invención, un polímero se disuelve en agua o se dispersa en agua cuando tiene un diámetro de partícula promedio de menos de 1 µm en la fase acuosa. El diámetro medio de partícula se puede determinar según ISO 13320: 2009 mediante difracción de luz láser a partir de distribuciones de tamaño de partícula acumulativas como el denominado valor D50 directamente en la composición respectiva a 20 °C.

55 Una mezcla de copolímeros se define como una mezcla de copolímeros química y/o estructuralmente diferentes de al menos un alqueno alifático y acíclico con al menos un ácido carboxílico α, β-insaturado. Así, por ejemplo, los copolímeros que contienen diferentes alquenos o diferentes ácidos carboxílicos α, β-insaturados como comonómeros o tienen un número diferente de comonómeros idénticos en el copolímero pueden coexistir en una mezcla de copolímeros de una formulación de revestimiento según la invención.

60 El índice de acidez es, según la invención, un índice determinado experimentalmente, que es una medida del número de grupos de ácido libre en el copolímero o en la mezcla de copolímero. El índice de acidez se determina disolviendo una cantidad pesada del copolímero o la mezcla de copolímero en una mezcla de disolventes de metanol y agua

destilada en la proporción de volumen 3: 1 y luego titulando potenciométricamente con 0,05 mol/l de KOH en metanol. La medición potenciométrica se realiza con un electrodo de combinación (LL-Solvotrode® de Metrohm; electrolito de referencia: 0,4 mol/l de bromuro de tetraetilamonio en etilenglicol). El índice de acidez corresponde a la cantidad añadida de KOH en miligramos por gramo de copolímero o mezcla de copolímero en el punto de inflexión de la curva de titulación potenciométrica.

Si el índice de acidez de los copolímeros o de la mezcla de copolímeros de alquenos y ácidos carboxílicos α , β -insaturados es inferior a 20 mg KOH/g, entonces una composición para sellar según el tipo de la presente invención tiene una humectación y adhesión insuficientes después del endurecimiento en las capas protectoras de óxido de los substratos metálicos y, por lo tanto, tampoco resulta adecuado para sellar los poros de estas capas protectoras. Por el contrario, un índice de acidez de los copolímeros o de la mezcla de copolímeros de alquenos y ácidos carboxílicos α , β -insaturados por encima de 200 mg KOH/g como componente de sellado de la composición para el sellado provoca una acción de barrera inadecuada después del endurecimiento de los componentes sellados a iones corrosivos en medios acuosos resultados y el sustrato metálico como tal no está suficientemente protegido.

La proporción en peso de los alquenos alifáticos y acíclicos en el copolímero o en la mezcla de copolímeros es preferiblemente al menos un 40 % en peso, más preferiblemente al menos un 60 % en peso, pero preferiblemente no más del 95 % en peso. Esto asegura que la permeabilidad de la composición que contiene el copolímero o mezcla de copolímeros para iones curados y/o secados en la capa protectora de óxido a sellar se reduce al máximo al contacto con medios acuosos, al tiempo que se adhiere suficientemente al sustrato metálico provisto de la capa protectora de óxido.

Los alquenos alifáticos y acíclicos preferidos de los copolímeros o la mezcla de copolímeros según la invención en la composición para sellado se seleccionan del eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno y / o 2-metilbuta-1,3- dien, particularmente preferiblemente eteno y/o propeno.

Los ácidos carboxílicos α , β -insaturados preferidos de los copolímeros según la invención en la composición para el sellado o la mezcla de copolímeros se seleccionan del ácido cinámico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido acrílico y/o ácido metacrílico, particularmente preferiblemente ácido acrílico y/o ácido metacrílico, en particular ácido acrílico.

Otros comonómeros que pueden ser un constituyente adicional de los copolímeros o la mezcla de copolímeros en una composición acuosa para sellar en el procedimiento según la invención se seleccionan de ésteres de ácidos carboxílicos α , β -insaturados, preferiblemente ésteres alquílicos lineales o ramificados de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con no más de 12 átomos de carbono en el radical alifático. Dichos comonómeros mejoran la adhesión de la composición curada y/o seca para sellar en el sustrato metálico provisto con la capa protectora de óxido debido a la mayor movilidad de la estructura principal del polímero, lo que a su vez facilita la orientación de los grupos de ácido de la superficie a las superficies oxidadas y metálicas. Este efecto es particularmente efectivo con bajos índices de acidez del copolímero por debajo de 100 mg KOH/g. Generalmente se muestra que los bajos índices de acidez de los copolímeros o de la mezcla de copolímeros mejoran las propiedades de barrera de la composición curada y/o seca para el sellado cuando se expone a medios acuosos. En consecuencia, los copolímeros o mezclas de copolímeros que contienen adicionalmente los comonómeros descritos anteriormente con números de ácido inferiores a 100 mg KOH/g, en particular inferiores a 60 mg KOH/g, se prefieren según la invención.

Para una buena formación de película durante el curado de la composición de sellado, es necesario que el copolímero disuelto y/o dispersado en agua o la mezcla de copolímeros disuelta y/o dispersada en agua, después de la volatilización de la fase acuosa, cambie al estado fundido. Para cumplir con este requisito, se prefieren copolímeros o mezclas de copolímeros que, como tales, tengan una temperatura de transición vítrea de no más de 80 °C, más preferiblemente no más de 60 °C. Usualmente, los copolímeros o mezclas de copolímeros compuestos de alquenos y ácidos carboxílicos α , β -insaturados que tienen un peso molecular promedio en peso Mw de no más de 20.000 μ tienen esta propiedad, de modo que en el procedimiento inventivo se prefieren los copolímeros o mezclas de copolímeros que tienen un peso molecular promedio en peso de no más de 20.000 μ , especialmente no superior a 15.000 u para composiciones para sellar.

En un procedimiento preferido, los grupos ácidos del copolímero disuelto y/o dispersado en agua o la mezcla de copolímero disuelta y/o dispersada en agua se neutralizan al menos parcialmente en la composición para sellar. Esta medida aumenta la capacidad de los copolímeros para autoemulsionarse en la fase acuosa, de modo que tienden a producirse tamaños de partículas más pequeños de los componentes orgánicos formadores de película, lo que a su vez resulta en un sellado más eficaz de los poros de la capa protectora. Por consiguiente, la composición para sellar preferentemente contiene un agente neutralizante adicional.

Los agentes neutralizantes adecuados que están presentes adicionalmente en la composición para sellar en un procedimiento preferido son preferiblemente amoníaco, aminas, aluminio metálico y/o zinc, preferiblemente en forma de polvo, y óxidos e hidróxidos solubles en agua de los elementos Li, Na, K, Mg, Ca, Fe (II) y Sn (II). En este punto, el experto es consciente de que los agentes neutralizantes entran en reacciones de neutralización con los componentes de la composición para sellar según su función y, por lo tanto, solo son detectables como tales indirectamente en

forma de sus productos de reacción. Por ejemplo, el polvo metálico de aluminio o zinc en la fase acuosa reacciona con la evolución de hidrógeno para formar los hidróxidos correspondientes, que a su vez causan la neutralización de los grupos ácidos del copolímero o la mezcla de copolímero de modo que, en última instancia, solo los cationes de los elementos de aluminio o zinc son detectables. Por lo tanto, los agentes neutralizantes solo deben entenderse como una ayuda para la formulación de la composición respectiva para el sellado.

Los agentes neutralizantes particularmente preferidos son el amoníaco y las aminas, ya que estos pasan a la fase gaseosa durante el curado de la composición aplicada para el sellado mediante el suministro de energía térmica y, por lo tanto, no permanecen en el sello endurecido. Las aminas preferidas que pueden usarse como agentes neutralizantes en composiciones acuosas para el sellado son morfolina, hidrazina, hidroxilamina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina y/o dietiletanolamina.

La neutralización de los grupos ácidos del copolímero o de la mezcla de copolímeros se lleva a cabo preferentemente de tal manera que se neutralice al menos el 20 %, preferiblemente al menos el 30 %, de los grupos ácidos. Deben evitarse altos grados de neutralización de los grupos ácidos del copolímero o de la mezcla de copolímeros por encima del 50 % en una realización preferida del procedimiento, ya que una proporción considerable del copolímero o la mezcla de copolímero se disuelve en agua y, por lo tanto, contribuye a una viscosidad muy alta, que puede ser perjudicial para la aplicación de la composición para el sellado.

Generalmente, para mantener las propiedades reológicas óptimas de la composición para el sellado, es preferible agregar el agente neutralizante en una cantidad que, en base a 1 g del copolímero o mezcla de copolímero, al menos $4/z$ μmol , preferiblemente al menos $6/z$ μmol cada uno multiplicado por el valor ácido del copolímero o mezcla de copolímero de agente neutralizante, pero preferiblemente no más de $10/z$ μmol , más preferiblemente no más de $8/z$ μmol , multiplicado por el índice de acidez del copolímero o mezcla de copolímero. El divisor z es un número natural y corresponde al número equivalente de la reacción de neutralización. El número equivalente indica cuántos moles de grupos ácidos del copolímero o de la mezcla de copolímeros pueden neutralizar un mol del agente neutralizante.

La composición acuosa para sellar necesariamente contiene un reticulante que, según la invención, debe ser capaz de vincular la mezcla de copolímero o el copolímero, es decir, de formar una red molecular más alta que la de los copolímeros o mezcla de copolímero. En este caso, el reticulante puede formar puntos de reticulación a través de enlaces covalentes o de coordinación con los grupos ácidos neutralizados o libres del copolímero o de la mezcla de copolímeros, a través de los cuales los copolímeros o diferentes copolímeros de la mezcla de copolímeros se interconectan, o catalizan una reticulación intramolecular, por ejemplo, el anhídrido intramolecular por escisión de moléculas de agua.

Se ha encontrado que la formación de redes de mayor peso molecular por medio de reticulantes, ya sea incorporados covalentemente o de forma coordinada en la estructura polimérica, es ventajosa para el sellado eficiente de las capas protectoras oxidicas frente a medios corrosivos. Por consiguiente, se da preferencia a aquellos reticulantes que se seleccionan de compuestos inorgánicos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti y / o de aminoplastos y/o carboimidias solubles en agua y/o dispersables en agua. Los reticulantes basados en compuestos orgánicos son solubles en agua y/o dispersables en agua cuando a 20°C en agua desionizada ($\kappa < 1\mu\text{Scm}^{-1}$) y una cantidad de 10 g/L, tienen un diámetro medio de partículas de menos de 1 μm inmediatamente después de la aplicación de una fuerza de corte de un minuto con una entrada de energía de 103 julios por segundo por litro. El diámetro medio de partícula se puede determinar según ISO 13320:2009 mediante difracción de luz láser a partir de distribuciones de tamaño de partícula acumulativas como el denominado valor D50.

Los reticulantes adecuados basados en compuestos inorgánicos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti se seleccionan de alcóxidos y/o carbonatos, en particular preferiblemente tetrabutoxicirconato, tetrapropoxicirconato, tetrabutoxititanato, tetrapropoxititanato, carbonato de circonio y amonio y/o carbonato de amonio y titanio, en particular preferiblemente carbonato de amonio y circonio. Estos compuestos se considerarán solubles en agua si su solubilidad en agua desionizada ($\kappa < 1\mu\text{Scm}^{-1}$) a 20°C es de al menos 1 g/l en relación con el elemento correspondiente Zr y/o Ti.

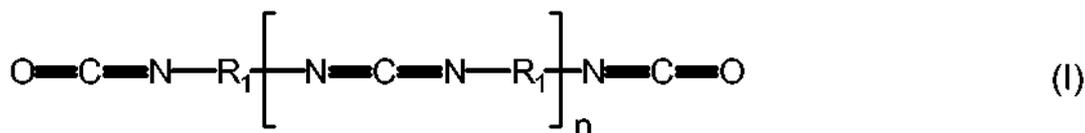
Para una reticulación suficiente del copolímero o de la mezcla de copolímero en la etapa de procedimiento ii) basada en los compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti, se prefiere si la fracción en peso de dicho reticulante determinada como la fracción en peso de los elementos Zr y/o Ti en base al contenido de sólidos del copolímero o la mezcla de copolímero dividido por el índice de acidez adimensional del copolímero o la mezcla de copolímero en gramos de KOH/g es superior a $0,04 \cdot X_{\text{Zr}} + 0,02 \cdot X_{\text{Ti}}$. A la inversa, se prefiere que esta relación en peso dividida por el índice de acidez del copolímero o la mezcla de copolímeros en gramos KOH/g sea menor que $0,12 \cdot X_{\text{Zr}} + 0,06 \cdot X_{\text{Ti}}$ para obtener composiciones estables para el sellado. X_{Zr} y X_{Ti} son las fracciones en masa respectivas de los elementos Zr o Ti según el contenido total de los elementos Zr y Ti del reticulante.

En una realización preferida del procedimiento, el reticulante se basa en compuestos orgánicos que efectúan una reticulación covalente de los copolímeros o de la mezcla de copolímeros en la etapa ii) del procedimiento, y por lo tanto en particular aquellos que se seleccionan de aminoplastos y/o carboimidias solubles en agua y/o dispersables en agua.

Los reticulantes de aminoplastos especialmente adecuados se basan en melamina, urea, diciandiamida, guanamina y/o guanidina. En particular, las resinas de melamina-formaldehído son preferidas como reticulantes de aminoplastos con una proporción molar de formaldehído: melamina preferiblemente superior a 1,5.

5 Alternativa o adicionalmente, el reticulante en la composición para el sellado es una carbodiimida. Las carbodiimidas tienen al menos una unidad estructural de diimida del tipo $-C=N=C-$. Sin embargo, son preferiblemente polifuncionales que tienen un peso equivalente de diimida en el intervalo de 300-500 gramos del compuesto polifuncional por mol de grupos diimida. En particular, se prefieren las carbodiimidas resultantes de isocianatos que tengan al menos dos grupos de isocianatos por descarboxilación, en particular las de la fórmula estructural general (I):

10



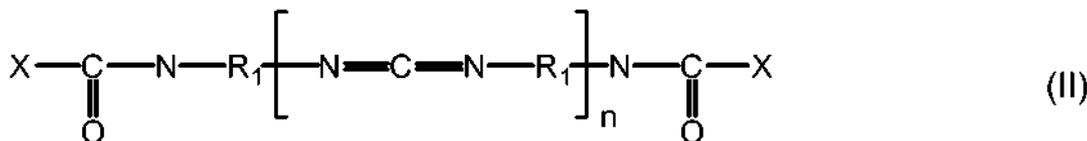
con

15 n: número natural entero en el rango de 1 a 20;

R1: radical aromático, alifático o alicíclico que no tiene más de 16 átomos de carbono;

20 Los grupos isocianato, a su vez, están preferiblemente bloqueados con grupos protectores hidrófilos que, como tales, imparten dispersabilidad en agua o solubilidad mejoradas a la carbodiimida. Los grupos protectores adecuados con carácter hidrófilo son, por ejemplo, los ácidos hidroxialquilosulfónicos, los ácidos hidroxialquilfosfónicos, los ácidos hidroxialquilfosfóricos, los glicoles de polialquilenos y los aminoalcoholes y aminoalcoholes y aminoalquilaminas terciarios o cuaternarios.

25 En una realización particularmente preferida, el reticulante de la composición para sellar se selecciona así de carbodiimidas que tienen grupos isocianato terminales bloqueados según la fórmula estructural general (II):



30 con

n: número natural entero en el rango de 1 a 20;

R1: radical aromático, alifático o alicíclico que no tiene más de 16 átomos de carbono;

35

X: $-NH-R_1-N(R_1)_2$, $-O-R_1-N(R_1)_2$, $-NH-R_1-N(R_1)_3Y$, $-O-R_1-N(R_1)_3Y$, $-O-R_1-SO_3Z$, $-O-R_1-O-PO_3Z$, $-O-R_1-PO_3Z$,

40 $-O-(C_2H_4)_p-OH$, $-O-(C_3H_6)_p-OH$ con Y: Hidróxido, cloruro, nitrato, sulfato con Z: Hidrógeno, amonio, metal alcalino o metal alcalinotérreo con p: número natural entero en la gama de 1 a 6

45 Los diisocianatos preferidos que dan las correspondientes carbodiimidas por descarboxilación son, por ejemplo, diisocianato de hexametileno, ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de xilileno, diisocianato de isoforona, dicitclohexilmetano-4,4-diisocianato, metilciclohexano diisocianato y tetrametilxilileno diisocianato, 1,5-diisocianato de naftileno, 4,4-diisocianato de difenilmetano, diisocianato de 4,4-difenildimetilmetano, diisocianato de 1,3-fenileno, 1,4-fenilendiisocianato, diisocianato de 2,4-toluenileno, diisocianato de 2,6-toluenileno.

En principio, se prefiere que el reticulante orgánico, en particular el aminoplasto y/o la carboimida, tenga un peso molecular promedio en peso Mw de no más de 2.500 u, más preferiblemente no más de 1.500 u, para garantizar una reticulación suficiente con el copolímero o la mezcla de copolímero para asegurar.

50

En una versión particularmente preferida del procedimiento de sellado según la invención, la composición acuosa para sellado contiene en el paso (i):

55 a) 0,5 a 15 % en peso, preferiblemente 2 a 10 % en peso, del copolímero o mezcla de copolímeros descrita anteriormente,

b) 0,5 al 10 % en peso, preferiblemente del 1 al 6 % en peso, de un reticulante a base de aminoplastos y/o carboquímidos hidrosolubles y/o dispersables en agua,

- c) hasta el 6 % en peso de un agente neutralizante seleccionado a partir de amoníaco y/o aminas, preferiblemente alka-nolaminas,
- 5 d) hasta el 6 % en peso, pero preferiblemente al menos el 0,1 % en peso, de un espesante seleccionado a partir de compuestos orgánicos poliméricos que no sean compuestos a), preferiblemente poliacrilatos que tengan, en forma de ácido libre, un valor de acidez superior a 200 mg/g KOH,
- 10 e) hasta el 5 % en peso de otros excipientes, preferiblemente seleccionados entre inhibidores de corrosión, agentes de nivelación, estabilizantes, tensioactivos, pigmentos, que son generalmente conocidos por los expertos en el campo de la formulación de pinturas, y
- f) menos del 5 % en peso de disolventes orgánicos.
- 15 En un procedimiento preferido según la invención, el contacto en la etapa (i) se lleva a cabo preferiblemente aplicando una película húmeda de la composición acuosa para sellar por pulverización o inmersión, preferiblemente por inmersión, después de su finalización para formar una película húmeda que se adhiere en un espesor de película homogénea y el exceso de película húmeda se elimina inmediatamente antes de realizar el paso (ii).
- 20 La terminación del procedimiento de contacto por inmersión se logra, por ejemplo, retirando el sustrato metálico o bajando el nivel de líquido. El exceso de película húmeda puede eliminarse del sustrato metálico mediante goteo, soplado o compresión. La composición del sellado está formulada de tal manera que la capa protectora de óxido se humedece de forma óptima y, por lo tanto, los procedimientos de aplicación convencionales mencionados anteriormente pueden llevarse a cabo sin problemas y no requieren ninguna medida técnica especial. La toma de
- 25 contacto mediante impregnación al vacío, por ejemplo, es posible, pero no necesaria para un sellado satisfactorio.
- Durante el paso de procedimiento i) se prefiere un tiempo de contacto de la composición para el sellado con el sustrato metálico provisto de la capa protectora de óxido de al menos 1 segundo, preferiblemente de al menos 10 segundos. Por razones de economía de procedimiento, sin embargo, el tiempo de contacto es preferiblemente no más de 120
- 30 segundos, especialmente no más de 60 segundos.
- En el método de sellado según la invención, tras el contacto del sustrato metálico que lleva la capa protectora de óxido con la composición acuosa que contiene el polímero formador de película se produce una etapa de curado. En un procedimiento preferido, la energía térmica se suministra de tal manera que una temperatura del sustrato de al menos
- 35 120 °C, en particular preferiblemente al menos 160 °C, pero preferiblemente menos de 200 °C en la punta (denominada "temperatura máxima del metal").
- Además, es preferible que, después del paso ii), una cantidad de componentes orgánicos de la composición acuosa permanezca en la capa protectora de óxido para el sellado, cantidad que libera una cantidad de al menos 1 g de CO₂,
- 40 preferiblemente al menos 4 g de CO₂, pero no más de 20 g de CO₂ por metro cuadrado en cada caso, tras una pirólisis completa. La pirólisis completa puede realizarse a 500 °C y el suministro de aire (la llamada "gasificación"), si la temperatura de pirólisis se mantiene durante un tiempo suficientemente largo.
- El sustrato metálico provisto de la capa protectora de óxido es aluminio. La razón radica, por un lado, en la especial
- 45 afinidad de estos sustratos con el polímero orgánico formador de película contenido en la composición del sellado y, por otro, en su propiedad de formar capas protectoras de óxido con alta porosidad en los procedimientos técnicos convencionales para el tratamiento inicial de protección anticorrosiva, de modo que un sellado para estos sustratos inmediatamente después de dicho tratamiento inicial de protección anticorrosiva es particularmente importante.
- 50 La capa protectora de óxido está formada esencialmente por óxidos y/o hidróxidos de los elementos Si, Ti y/o Zr. En cualquier caso, una capa protectora consiste esencialmente en óxidos y/o hidróxidos de estos elementos si, por una parte, la proporción de no metales en la capa protectora es inferior al 10 % y, por otra, la proporción de los elementos Si, Ti y Zr en la capa protectora, en relación con la proporción total de todos los metales, es de al menos el 30 %, preferiblemente al menos el 50 %.
- 55 A estas capas protectoras de óxido en los sustratos de aluminio y magnesio son accesibles mediante procedimientos electrolíticos. Los procedimientos electrolíticos donde los sustratos están al menos parcialmente conectados al ánodo y el electrolito que contienen compuestos solubles en agua de los elementos Si, Ti y/o Zr son particularmente adecuados para proporcionar capas protectoras de óxido que consisten esencialmente en óxidos y/o
- 60 hidróxidos de los elementos Si, Ti y/o Zr. Los compuestos como componentes en electrolitos para la deposición de capas protectoras resistentes al óxido se consideran solubles en agua, si su solubilidad en agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) a 20 °C es de al menos 1 g/l en relación con el elemento respectivo Si, Ti y/o Zr.
- 65 En particular, esos métodos electrolíticos son adecuados donde se aplica al sustrato al menos parcialmente un voltaje eléctrico para depositar una capa protectora, que está por encima del voltaje de descomposición del electrolito acuoso,

donde el sustrato se conecta como un ánodo y preferiblemente durante la aplicación del voltaje para depositar una capa protectora, se imprime un voltaje promedio de al menos 50 V, particularmente preferiblemente de al menos 200 V. Estos procedimientos son conocidos por los expertos como procedimientos electrolíticos por plasma de última generación (WO 2003/029529 A1, WO 2006/047501).

Consiguientemente, la invención presente comprende, en un aspecto más lejano, un procedimiento para el tratamiento anticorrosivo de un sustrato de metal seleccionado de aluminio y/o magnesio, donde

1) el sustrato metálico se pone en contacto con un electrolito acuoso que contiene compuestos hidrosolubles de los elementos Si, Ti y/o Zr, y durante la puesta en contacto se aplica al sustrato, al menos parcialmente, una tensión eléctrica para la deposición de una capa protectora superior a la tensión de descomposición del electrolito acuoso, donde el sustrato se conecta en forma de ánodo y, preferiblemente, durante la aplicación de la tensión para la deposición de una capa protectora, se aplica una tensión media de al menos 50 V, y, en particular, preferiblemente, de al menos 200 V;

(2) con o sin fase intermedia de enjuague y secado el soporte metálico provisto de la capa protectora con una composición acuosa de sellado con un tiempo de flujo medido según la norma DIN con un vaso de precipitado DIN de 4 mm de no más de 50 segundos, que contiene

a) un copolímero o una mezcla de copolímero de al menos un alqueno alifático y acíclico con al menos un ácido α,β -insaturado carboxílico en forma dispersa y/o disuelta en agua, siendo el índice de acidez del copolímero o de la mezcla de copolímero o del copolímero de al menos 20 mg KOH/g, pero no más de 200 mg KOH/g; y

b) se pone en contacto un reticulante; y posteriormente

(3) la película húmeda aplicada en el paso (2) se seca y/o cura con la adición de energía térmica.

Las realizaciones preferidas mencionadas anteriormente del procedimiento según la invención para el sellado son igualmente realizaciones preferidas de los pasos del procedimiento (2) y (3) del procedimiento según la invención para el tratamiento anticorrosivo de un sustrato metálico.

Además, la presente invención comprende el uso de una composición acuosa que comprende un copolímero o una mezcla de copolímeros de al menos un alqueno alifático y acíclico con al menos un ácido carboxílico α, β -insaturado en forma dispersada en agua y/o disuelta en agua, donde el índice de acidez del copolímero o la mezcla de copolímero es de al menos 20 mg KOH/g, pero no más de 200 mg KOH/g y los grupos ácidos del copolímero o la mezcla de copolímero en forma dispersa en agua al menos 20 %, pero no más de 60 % neutralizado, para sellar una capa protectora basada en óxidos y/o hidróxidos de los elementos Si, Ti y/o Zr sobre un sustrato de aluminio, donde dicha capa protectora tiene un espesor de al menos 2 μm . La capa protectora se basa preferentemente en óxidos y/o hidróxidos del elemento Ti y tiene una densidad inferior a 3,5 g/cm³.

La capa protectora se basa en todo caso en óxidos y/o hidróxidos del elemento Ti si, por una parte, la proporción de no metales en la capa protectora es inferior al 10 % y, por otra, la proporción del elemento Ti en la capa protectora, en relación con la proporción total de todos los metales, es de al menos el 30 %, preferiblemente al menos el 50 %.

La densidad de la capa protectora se determina a partir del espesor de la capa en g/cm² dividido por el espesor de la capa en cm, por lo que el espesor de la capa se determina experimentalmente a partir de la diferencia de peso relativa a la superficie de una lámina de aluminio antes y después de la aplicación de la capa protectora en g/cm², reducida por la proporción relativa a la superficie de la diferencia de peso en g/cm² provocada por la disolución del sustrato de aluminio, que se determina de nuevo a partir de la diferencia de la proporción de aluminio disuelto en el medio líquido del procedimiento de química húmeda antes y después de la aplicación de la capa protectora. El procedimiento químico húmedo más común para la aplicación de esta capa protectora especial en aluminio es un procedimiento electrolítico, preferiblemente por plasma-electrolítico.

Ejemplos de realización:

Las formulaciones de la tabla 1 se utilizaron para sellar láminas de aluminio recubiertas con plasma electrolítico (AA6014; láminas de prueba Chemetall).

Para ello, las chapas de aluminio limpias y desengrasadas se recubrieron primero con un electrolito (valor pH 2,5) que contiene 4,5 g/l de ácido fosfórico y 12 g/l de ácido hexafluorotánico a una tensión de 435 V. A continuación, se aplicó el recubrimiento a las chapas de aluminio durante 3 minutos. La capa protectora resultante a base de óxidos e hidróxidos de titanio tuvo un espesor de capa de 10-12 μm medido con una sonda de corrientes inducidas según DIN-ISO 2360 (DUALSCOPE® MP40E-S con sonda de medición ED10; Fischer).

Las láminas recubiertas de esta manera se sumergen en las formulaciones A - C durante 30, 60 o 120 segundos y se

cuelgan para que goteen durante un minuto. La película húmeda que quedaba en las láminas después del escurrido se curaba en el horno a 230 °C durante 2 minutos. El espesor de la capa del sellador curado fue de aproximadamente 8 µm después de la medición según el método de corrientes de Foucault antes mencionado.

Tab. 1 Formulaciones acuosas A - C para sellado que contengan un copolímero de ácido etileno-acrílico

	A	B	C
Copolímero de ácido etileno-acrílico (18-20 % en peso de ácido acrílico)	5,8.	5,8.	5,6.
Dimetiletanolamina	1,4.	1,4.	-
Amoníaco (15 % en peso)	-	-	0,7.
Bacote® 20 ¹ (empresa Mel Chemicals)	2,0.	-	-
Cymel® 327 ² (empresa Allnex)	-	4,0.	4,0.
Poliacrilato ³	0,5.	0,5.	0,5.
Tiempo de flujo DIN 4mm en segundos	22.	22.	22.

¹ solución básica de carbonato de amonio y circonio (20 % Zr en peso)

² Resina de melamina (secado a más de 20 min. a 230 °C)

³ Espesante con valor pH 2,5; 30-70 mPas según ISO 2555

5 Las planchas de aluminio con recubrimiento electrolítico de plasma selladas se sometieron a una prueba CASS (240h) según DIN EN-ISO 9227. Todas las planchas selladas tenían un grado de burbuja (0 (S0) - 5 (S5)) según DIN EN-ISO 4628-2 de 0 (S0) y un grado de óxido (0-5) según DIN EN-ISO 4628-3 de un máximo de 1 después del período de carga. La chapa de aluminio sin sellar con recubrimiento electrolítico por plasma presentaba un grado de oxidación de 5.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento anticorrosivo de un sustrato metálico seleccionado de aluminio, donde
- 5 (1) el sustrato metálico se pone en contacto con un electrolito acuoso que contiene compuestos hidrosolubles de los elementos Si, Ti y/o Zr, y durante la puesta en contacto se aplica al sustrato, al menos parcialmente, una tensión eléctrica para depositar una capa protectora que se encuentra por encima de la tensión de descomposición del electrolito acuoso, donde el sustrato se conecta como un ánodo;
- 10 (2) con o sin fase intermedia de enjuague y secado el soporte metálico provisto de la capa protectora con una composición acuosa de sellado con un tiempo de flujo medido según la norma DIN 53211 a 20 °C con un vaso de precipitado DIN de 4 mm de no más de 50 segundos, que contiene
- 15 a) un copolímero o una mezcla de copolímero de al menos un alqueno alifático y acíclico con al menos un α,β -ácido carboxílico insaturado en forma dispersa y/o disuelta en agua, siendo el índice de acidez del copolímero o de la mezcla de copolímero medido según se indica en la descripción de al menos 20 mg de KOH / g, pero no más de 200 mg de KOH / g; y
- b) se pone en contacto un reticulante; y posteriormente
- 20 (3) la película húmeda aplicada en el paso (2) se seca y/o cura con la adición de energía térmica.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la proporción del copolímero o de la mezcla de copolímeros es de al menos el 5 % en peso, pero preferiblemente no superior al 30 % en peso, en particular preferiblemente no superior al 20 % en peso, en relación con la composición acuosa.
- 25 3. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el agente reticulante según el componente b) se selecciona a partir de compuestos inorgánicos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti, a partir de aminoplastos y/o carboquímidos solubles en agua y/o dispersables en agua.
- 30 4. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el alqueno alifático y acíclico del copolímero o mezcla de copolímero o copolímero de la composición acuosa para sellar en el paso (2) se selecciona a partir de etileno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1,3-butadieno y/o 2-metilbuta-1,3-dieno, preferiblemente eteno y/o propeno.
- 35 5. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el ácido carboxílico saturado del copolímero o mezcla de copolímero o copolímero de la composición acuosa para sellar en el paso (2) se selecciona a partir de ácido cinámico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido acrílico y/o ácido metacrílico, preferiblemente ácido acrílico y/o ácido metacrílico, preferiblemente ácido metacrílico, particularmente ácido acrílico.
- 40 6. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los grupos ácidos del copolímero o mezcla de copolímeros son neutralizados en la composición acuosa para sellar al menos el 20 %, preferiblemente al menos el 30 %, pero no más del 60 %, preferiblemente no más del 50 %, de los grupos ácidos del copolímero o mezcla de copolímeros.
- 45 7. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el contacto en el paso (2) se efectúa aplicando una película húmeda de la composición acuosa para el sellado mediante pulverización o mediante un procedimiento de inmersión, preferiblemente mediante un procedimiento de inmersión, después del cual, para formar una película húmeda adherida en un espesor homogéneo de película, preferiblemente inmediatamente después de que se elimine el exceso de película húmeda antes de que se lleve a cabo el paso (3).
- 50 8. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el suministro de energía térmica en el paso (3) conduce en el pico a una temperatura del sustrato de al menos 120 °C, particularmente preferiblemente de al menos 160 °C, pero preferiblemente de menos de 200 °C (PMT, llamada temperatura máxima del metal).
- 55 9. Procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque**, después del paso (3), una cantidad de los componentes sólidos orgánicos de la composición acuosa permanece en la capa protectora de óxido para el sellado que, en caso de pirólisis completa, libera una cantidad de al menos 1 g de CO₂, preferiblemente al menos 4 g de CO₂, pero no más de 20 g de CO₂.
- 60 10. Utilización de una composición acuosa que incluya un copolímero o una mezcla de copolímero de al menos un alqueno alifático y acíclico con al menos un ácido α,β -insaturadocarboxílico en forma dispersa y/o disuelta en agua, siendo el índice de acidez del copolímero o de la mezcla de copolímero medido según se indica en la descripción de al menos 20 mg KOH/g, pero no más de 200 mg KOH/g y los grupos ácidos del copolímero o mezcla de copolímeros están presentes en forma dispersa en agua al menos 20 % pero no más de 60 % neutralizados, para sellar una capa
- 65

ES 2 748 355 T3

protectora a base de óxidos y/o hidróxidos del elemento Ti sobre un sustrato de aluminio, dicha capa protectora tiene un grosor de al menos 2 μm y una densidad inferior a 3,5 g/cm^3 .