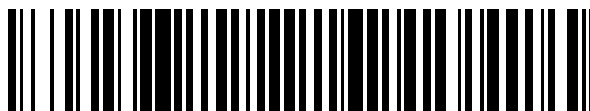


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 023**

51 Int. Cl.:

C23C 22/80 (2006.01)

C23C 22/06 (2006.01)

C23C 22/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2012 PCT/CN2012/085633**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.06.2014 WO14082287**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2012 E 12889207 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019 EP 2941495**

54 Título: **Concentrado para uso en tratamiento de resistencia a la corrosión de superficies metálicas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.04.2020

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

72 Inventor/es:
WAN, ZONGYUE

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 753 023 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

Concentrado para uso en tratamiento de resistencia a la corrosión de superficies metálicas

- 5 La invención subyacente consiste en un concentrado acuoso ácido que se basa en una mezcla de compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti, organosilanos y silicatos dispersos adecuados para la preparación de una solución de tratamiento de conversión. De este modo, la invención establece un producto 1K estable en almacenamiento útil para la industria del tratamiento de superficies. Tal producto 1K no solo tiene la ventaja de convertirse fácilmente en una composición de trabajo mediante dilución con agua, sino que las composiciones de trabajo que se originan del producto 1K confieren una resistencia a la corrosión superior a los sustratos metálicos cuando se usan en un proceso para el tratamiento de recubrimiento de conversión. Una solución de tratamiento de conversión obtenible del concentrado acuoso ácido, así como un proceso para el tratamiento de resistencia a la corrosión de superficies metálicas son, por lo tanto, objetos adicionales de esta invención.
- 10
- 15 Los agentes anticorrosivos que implican una solución acuosa ácida de complejos de flúor se conocen desde hace mucho tiempo. Se emplean cada vez más como un reemplazo para los procesos de cromado que, debido a las propiedades toxicológicas de los compuestos de cromo, son cada vez menos utilizados. En general, las soluciones de complejos de flúor de este tipo contienen agentes anticorrosivos adicionales que mejoran aún más la protección contra la corrosión y la adhesión de la pintura.
- 20
- El documento WO 07/065645 también divulga composiciones acuosas que contienen complejos de flúor, entre otros, Zr y/o Ti, estando presente un componente adicional que se selecciona entre: iones de nitrato, iones de cobre, iones de plata, iones de vanadio o vanadato, iones de bismuto, iones de magnesio, iones de zinc, iones de manganeso, iones de cobalto, iones de níquel, iones de estaño, sistemas de amortiguador para el intervalo de pH de 2.5 a 5.5, ácidos carboxílicos aromáticos con al menos dos grupos que contienen átomos de donantes, o derivados de tales ácidos carboxílicos, partículas de sílice con un tamaño promedio de partícula inferior a 1 μm .
- 25
- El documento EP 1556676 expone a los organosilanos como un aditivo útil para aumentar aún más la resistencia a la corrosión y la adhesión de pintura de los recubrimientos de conversión generados a partir de soluciones acuosas ácidas libres de cromo. El documento EP 1556676, por lo tanto, divulga composiciones acuosas que comprenden compuestos de iones metálicos del Grupo IVa, así como una mezcla de un aminosilano y un silano con funcionalidad oxirano.
- 30
- El documento EP 1455002 enseña la utilidad de los compuestos que contienen silicio en soluciones ácidas libres de cromo para el tratamiento superficial de superficies metálicas, mientras que los compuestos que contienen silicio se seleccionan, entre otros, de sales de sílice y agentes de acoplamiento de silano.
- 35
- El documento EP 1455002 divulga de este modo un método de pretratamiento para material de hierro con un agente de recubrimiento de conversión química acuoso ácido con base en al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio que puede comprender adicionalmente compuestos que contienen silicio.
- 40
- El documento EP 1433877 A1 divulga una composición de recubrimiento de conversión acuosa ácida con un pH ajustado a 3.0 y que comprende: (a) 4000 ppm de H_2ZrF_6 ; (b) 100 ppm de 3-aminopropiltrimetoxisilano; y (c) 30 ppm de silicato de sodio. Además, el documento EP 1433877 A1 divulga que en la composición de recubrimiento de conversión química el pH está dentro de un intervalo de 2,5 a 5,0 y con el fin de controlar el pH de la composición de conversión, pueden usarse compuestos ácidos tales como ácido nítrico y ácido sulfúrico, y compuestos básicos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y amoniaco.
- 45
- El documento EP 1433877 A1 divulga además un proceso para el tratamiento de resistencia a la corrosión de láminas de acero laminadas en frío sumergiendo las láminas de acero en la composición de tratamiento de conversión. El documento EP 1524332 A1 divulga una composición de recubrimiento de conversión acuosa ácida con un pH ajustado para estar en el intervalo de 2.0 a 4.0 y que comprende: (a) 40 ppm de H_2ZrF_6 o H_2TiF_6 ; (b) 25 ppm de 3-aminopropiltriethoxisilano; y (c) 10 ppm de sílice intercambiada con iones de calcio. Además, el documento EP 1524332 A1 divulga que, en la composición de recubrimiento de conversión química, el pH está preferiblemente dentro de un intervalo de 2.0 a 4.0 y con el fin de controlar el pH de la composición de conversión, pueden usarse compuestos ácidos tales como ácido nítrico, ácido acético, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y compuestos básicos tal como el amoniaco.
- 50
- 55
- 60 Por lo tanto, se sabe que el rendimiento de las soluciones de tratamiento de conversión libres de cromo con base en compuestos de los elementos Zr y/o Ti se puede mejorar con la adición de compuestos auxiliares. Por otro lado, la estabilidad de los compuestos auxiliares en estas soluciones ácidas de tratamiento de conversión acuosa a menudo se ve limitada debido a las múltiples reacciones que pueden ocurrir entre los diferentes componentes que dan lugar a la precipitación de los compuestos activos necesarios para la conversión de la superficie del metal, limitando así la vida útil de concentrados de la composición de trabajo, así como la vida útil del baño de trabajo en sí. Especialmente los organosilanos son bien conocidos como compuestos auxiliares en composiciones libres de cromo por ser capaces de promover el rendimiento de resistencia a la corrosión, pero difíciles de estabilizar en soluciones
- 65

concentradas, ya que los organosilanos son propensos a sufrir reacciones de hidrólisis y condensación que producen precipitación de compuestos activos o gelificación del concentrado. Por lo tanto, los compuestos auxiliares a menudo se mezclan directamente en baños de recubrimiento de conversión listos para usar y no se entregan junto con los otros ingredientes del baño en forma de un producto 1K.

5 El problema de la invención subyacente que debe resolverse, por lo tanto, consiste en establecer un producto 1K con base en compuestos de circonio y/o titanio que, tras la dilución con agua, proporciona una composición de trabajo lista para usar para el tratamiento de conversión de superficies metálicas. El producto 1K, que es un
10 concentrado de los componentes de la composición de trabajo correspondiente, debe ser estable para garantizar una vida útil adecuada del producto 1K. Además, un concentrado de la invención, después de la dilución con agua, dará una composición de trabajo que, cuando se aplica a un sustrato metálico, aumenta la resistencia a la corrosión y la adhesión de la pintura, mientras que disminuye especialmente la formación de óxido instantáneo en sustratos de acero al secar la superficie metálica tratada por conversión.

15 Se descubrió sorprendentemente que una solución acuosa altamente concentrada de organosilanos, compuestos solubles en agua de Zr y/o Ti y silicatos dispersados en agua se pueden estabilizar cuando se usa ácido esencialmente nítrico como ácido fuerte para ajustar el pH a un valor inferior a 1,5. Además, una solución de tratamiento de conversión obtenida del concentrado mediante dilución con agua puede reducir eficientemente la corrosión cuando se aplica a sustratos metálicos, especialmente la formación de óxido rojo sobre sustratos de acero.

20 Por lo tanto, el primer objeto de la invención es un concentrado acuoso ácido adecuado para la preparación de una solución de tratamiento de conversión que comprende

25 a) al menos 0.1% en peso, preferiblemente más de 1% en peso calculado con respecto a los elementos Zr y/o Ti de uno o más compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti,

b) al menos 0.05% en peso, preferiblemente más de 0.5% en peso calculado con respecto al elemento Si de uno o más organosilanos con al menos un sustituyente hidrolizable y uno a tres sustituyentes no hidrolizables, en el que al menos uno de los sustituyentes no hidrolizables lleva al menos un grupo amino, y en el que el número total de sustituyentes en cada átomo de silicio de los organosilanos es cuatro,

30 c) al menos 0.1% en peso, preferiblemente más de 0.5% en peso calculado con respecto al elemento Si de uno o más silicatos dispersables en agua,

35 en el que el pH del concentrado se ajusta con ácido nítrico a un valor por debajo de 1.5 y en el que la cantidad de otros ácidos fuertes con un valor de pKa por debajo de 1.5 pero diferente de los compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti está por debajo de 0.05 % en peso, preferiblemente por debajo de 0.01% en peso.

40 En el contexto de esta invención, los sustituyentes hidrolizables de organosilanos son aquellos sustituyentes directamente unidos al átomo de silicio que tras la reacción de hidrólisis se dividen como alcoholes con un punto de ebullición de menos de 100°C a 1 atm.

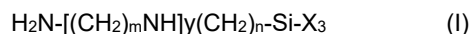
45 En el contexto de esta invención, los sustituyentes no hidrolizables de organosilanos tienen un átomo de carbono unido covalentemente al átomo de silicio del organosilano.

En el contexto de esta invención, el valor de pK_a es igual al logaritmo negativo a la base 10 de la constante de equilibrio termodinámico estándar para el primer paso de desprotonación de un ácido en agua.

50 El compuesto soluble en agua de los elementos Zr y/o Ti en un concentrado de acuerdo con la invención se selecciona preferiblemente de fluoruros complejos y/u oxifluoruros complejos de los elementos Zr y / o Ti, más preferiblemente de fluorometalatos del elemento Zr y/o Ti. Estos compuestos preferidos tienen la ventaja de liberar iones de fluoruro que mejoran la conversión de la capa de óxido nativo en el sustrato metálico durante un proceso de pretratamiento que hace uso de un concentrado diluido de esta invención.

55 El concentrado de la invención comprende preferiblemente no más del 5% en peso, más preferiblemente menos del 2% en peso de uno o más compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti calculados con respecto a los elementos Zr y/o Ti. Un concentrado donde la cantidad de estos compuestos excede el 5% en peso calculado con respecto a los elementos Zr y/o Ti se vuelve cada vez más inestable, de modo que los componentes activos del concentrado tienden a precipitar dando lugar a una vida útil más corta.

60 El organosilano del concentrado se selecciona preferiblemente de compuestos de acuerdo con la siguiente estructura general (I):



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

en la que m y n, cada uno independientemente de otro, son números enteros en el intervalo de 1 a 4 y en la que, y es un número entero en el intervalo de 0 a 8, preferiblemente de 0 a 3.

Los organosilanos más preferidos de acuerdo con la estructura general (I) son 3-(dietilentriamino)propiltrimetoxisilano, 3-(etilendiamino)propiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-(dietilentriamino)propiltriethoxisilano, 3-(etilendiamino)propiltriethoxisilano y 3-aminopropiltriethoxisilano, especialmente preferido es 3-aminopropiltriethoxisilano.

El uso de estos tipos de organosilanos es favorable con respecto al rendimiento de protección contra la corrosión cuando se aplica un concentrado diluido de la invención a sustratos de acero. Además, la adhesión de imprimaciones o lacas orgánicas aplicadas posteriormente a dicho sustrato de acero tratado con conversión se mejora significativamente.

El concentrado de la invención comprende preferiblemente no más del 5% en peso, más preferiblemente menos del 2% en peso de uno o más organosilanos con al menos un sustituyente no hidrolizable, en el que al menos un sustituyente no hidrolizable lleva un grupo amino, calculado con respecto al elemento Si. Un concentrado donde la cantidad de estos compuestos excede el 5% en peso calculado con respecto al elemento Si se vuelve cada vez más inestable, de modo que los componentes activos del concentrado tienden a precipitar dando lugar a una vida útil más corta.

El uno o más silicatos dispersables en agua de un concentrado de acuerdo con la invención se seleccionan preferiblemente de silicatos nanoparticulados, más preferiblemente seleccionados de silicatos nanoparticulados modificados químicamente. Nanoparticulado en el sentido de la invención subyacente indica que los silicatos dispersados en el concentrado revelan un valor D90 de menos de 500 nm. Un valor D90 indica que el 90% en volumen de las partículas de una composición en partículas está por debajo del tamaño de partícula establecido. Dichos valores pueden determinarse a partir de distribuciones de tamaño de partícula acumuladas ponderadas en volumen, que pueden medirse con la ayuda de métodos dinámicos de dispersión de luz en un concentrado diluido con un contenido de partículas de menos del 1% en peso.

El estado nanoparticulado de los silicatos dentro del concentrado de la invención da lugar a un mejor rendimiento de protección contra la corrosión cuando se aplica un concentrado diluido a una superficie metálica en un proceso de tratamiento de conversión. Sin limitarse a ninguna teoría, se cree que la capa superficial más externa de los silicatos nanoparticulados sufre reacciones de condensación con los organosilanos en el concentrado, por lo que las nanopartículas se modifican con grupos amino funcionales. En tanto los silicatos se dispersan como nanopartículas, se modifica una gran área superficial de los silicatos dispersos, lo que a su vez da lugar a una interacción más completa de un sustrato metálico que se trata por conversión con un concentrado diluido de la invención y posteriormente se aplican imprimaciones o lacas orgánicas.

En otra realización preferida de un concentrado de la invención, el silicato nanoparticulado se selecciona de aluminosilicatos en el que la relación molar de aluminio a silicio es al menos 1:3, más preferiblemente seleccionado de aluminosilicatos con la fórmula elemental $(Na, K)_x(Ca, Mg)_{1-x}Al_{2-x}Si_{2+x}O_8$ (con $0 \leq x \leq 1$). Estos tipos de silicatos mostraron menos tendencias a precipitar en un concentrado de acuerdo con la invención.

El concentrado de la invención comprende preferiblemente no más del 5% en peso, más preferiblemente menos del 2% en peso de uno o más silicatos dispersables en agua calculados con respecto al elemento Si. Un concentrado donde la cantidad de estos compuestos excede el 5% en peso calculado con respecto al elemento Si se vuelve cada vez más inestable, de modo que los componentes activos del concentrado tienden a precipitar dando lugar a una vida útil más corta.

En otro concentrado preferido de la invención subyacente, el componente a) calculado con respecto a los elementos Zr y/o Ti y el componente b) calculado con respecto al elemento Si están comprendidos en una relación en peso de 3:1 a 1:3, más preferiblemente de 2:1 a 1:2, y el componente c) calculado con respecto a los elementos Zr y/o Ti y el componente d) calculado con respecto al elemento Si están comprendidos en una relación en peso de 3:1 a 1:3, más preferiblemente de 2:1 a 1:2.

El pH de un concentrado de esta invención es preferiblemente mayor que 0.20, más preferiblemente mayor que 0.40, pero preferiblemente no mayor que 1.45.

Como el ácido nítrico es obligatorio para el ajuste del pH del concentrado con el fin de lograr un concentrado estable de esta invención, la cantidad de ácido nítrico en el concentrado es preferiblemente superior a 500 ppm, más preferiblemente superior a 800 ppm calculado como NO_3 .

Otro objeto de la invención consiste en una solución de tratamiento de conversión con un pH en el intervalo de 3.0 a 5.0 que comprende

a) al menos 20 ppm y menos de 0.1% en peso de uno o más compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti calculados con respecto a los elementos Zr y/o Ti,

5 b) uno o más organosilanos con al menos un sustituyente hidrolizable y uno a tres sustituyentes no hidrolizables, en la que al menos uno de los sustituyentes no hidrolizables lleva al menos un grupo amino, y en la que el número total de sustituyentes en cada átomo de silicio de los organosilanos son cuatro y

c) de uno o más silicatos dispersables en agua,

10 obtenible mediante la dilución de un concentrado de esta invención con agua y el ajuste del pH con una base, en la que el concentrado comprende preferiblemente el componente a) calculado con respecto a los elementos Zr y/o Ti y el componente b) calculado con respecto al elemento Si en una relación en peso de 3:1 a 1:3, más preferiblemente de 2:1 a 1:2, y el componente a) calculado con respecto a los elementos Zr y/o Ti y el componente c) calculado con respecto al elemento Si en una relación en peso de 3:1 a 1:3, más preferiblemente de 2:1 a 1:2.

15 Una solución de tratamiento de conversión obtenida de un concentrado de esta invención confiere un rendimiento de resistencia a la corrosión superior cuando se aplica a superficies metálicas en comparación con una solución de tratamiento de conversión con la misma cantidad de ingredientes activos pero preparada in situ. Obviamente, las reacciones de hidrólisis y condensación que ocurren inevitablemente cuando los compuestos de Zr y/o Ti, silanos y silicatos se mezclan entre sí, dependen en gran medida de la concentración y el pH de estos componentes, lo que da lugar a resultados diferentes en un proceso de recubrimiento de conversión. Una llamada "preparación in situ" se realiza mediante la adición de cada componente de una solución de tratamiento de conversión a una porción dada de agua para que la concentración objetivo de cada componente de acuerdo con la composición de trabajo deseada se alcance inmediatamente después de la adición de los componentes a la porción de agua.

25 Otro objeto de la invención consiste además en un proceso para el tratamiento de resistencia a la corrosión de partes metálicas que comprende al menos parcialmente superficies de acero en el que la parte metálica se pone en contacto con una solución de tratamiento de conversión obtenible por dilución de un concentrado de esta invención y el ajuste del pH a un intervalo de 3.0 a 5.0, en el que la dilución se realiza preferiblemente con agua y en una cantidad tal que la solución de tratamiento de conversión comprende en total al menos 20 ppm y menos de 0.1% en peso de al menos un compuesto soluble en agua de los elementos Zr y/o Ti calculado con respecto a los elementos Zr y/o Ti.

35 El proceso de tratamiento de resistencia a la corrosión puede ser seguido por pasos de recubrimiento adicionales, tales como la aplicación de imprimaciones orgánicas, recubrimientos electrónicos, lacas y pinturas. Estos recubrimientos se aplican preferiblemente directamente a los sustratos metálicos recubiertos de conversión. Es una ventaja del proceso de esta invención que después del tratamiento químico húmedo con una solución de tratamiento de conversión obtenible del concentrado acuoso ácido y antes de la aplicación de recubrimientos orgánicos adicionales, la superficie metálica húmeda se deja secar sin ninguna apariencia de óxido instantáneo o cualquier efecto perjudicial para la resistencia a la corrosión de la superficie metálica recubierta por conversión. Esta propiedad de las superficies metálicas que están recubiertas por conversión de acuerdo con la invención subyacente es especialmente importante en las líneas de recubrimiento donde los elementos estructurales de diferente tipo y forma se tratan previamente en la superficie antes de la aplicación de recubrimientos orgánicos y los topes de línea pertenecen al modo de operación normal.

45 El proceso de la invención es adecuado para el tratamiento de resistencia a la corrosión de acero, acero galvanizado y aluminio.

Ejemplos:

50 Se han formulado ejemplos de trabajo de concentrados con base en composiciones acuosas que contienen 0.5% en peso de ácido hexafluorozircónico. A dicha composición, se agrega 40% de la cantidad total de 3-aminopropiltriethoxisilano con agitación a 20°C. La cantidad total es 1.2% en peso de 3-aminopropiltriethoxisilano. La cantidad residual del organosilano se agrega después de ajustar el pH al valor de 1.0 y agregar 0.8% en peso de Ludox® TMA, que es un sol de sílice modificado con alúmina que contiene 34% en peso de silicatos dispersos. Todos los porcentajes en peso se calculan con respecto a la composición de concentrado final. La Tabla 1 muestra la estabilidad de los concentrados para diferentes ácidos fuertes utilizados para ajustar el pH.

Tabla 1

Estabilidad de las composiciones concentradas con pH ajustado con diferentes ácidos fuertes		
	Ácido fuerte	Estabilidad ¹
E1	HNO ₃	> 12 meses
CE1	H ₂ SO ₄	< 12 horas

(continuación)

	Ácido fuerte	Estabilidad ¹
CE2	HCl	< 24 horas
CE3	HF	< 24 horas

¹duración hasta que la precipitación sea visible a 20°C

5 Se diluyó un concentrado E1 y un concentrado CE4 que difieren de E1 solo en que no hay organosilano presente con agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$) para producir composiciones de trabajo con una cantidad de circonio de 500 ppm. Se preparó otra composición de trabajo CE5 que tiene la misma cantidad de componentes activos en comparación con el concentrado diluido E1 in situ directamente a partir de los componentes individuales. El pH de todas las composiciones de trabajo se ajustó a 5.0.

10 Los paneles de acero laminados en frío se sumergieron luego durante 3 minutos a 25 °C en estas composiciones de trabajo (E1, CE4 y CE5) y luego se enjuagaron con agua. Luego se aplicó un recubrimiento de polvo orgánico con base en poliéster (Interpon®610AB, Akzo Nobel) con una cuchilla de recubrimiento y se curó a 180 °C para dar un espesor de película de recubrimiento seco de 60 μm . La Tabla 2 muestra el rendimiento de corrosión en la prueba de atomización de sal neutra de acuerdo con ASTM B117.

Tabla 2

Prueba de atomización de sal neutra de acuerdo con ASTM B117 de diferentes paneles CRS pretratados y recubiertos

	NSST ¹ /mm
E1	1.3
CE4	4.5
CE5	2.6

¹fuga promedio en el escriba después de 1000 h NSST de 3 paneles de prueba

15

REIVINDICACIONES

1. Concentrado acuoso ácido adecuado para la preparación de una solución de tratamiento de conversión que comprende
- 5 a) al menos 0.1% en peso calculado con respecto a los elementos Zr y/o Ti de uno o más compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti,
 b) al menos 0.05% en peso calculado con respecto al elemento Si de uno o más organosilanos con al menos un sustituyente hidrolizable y uno a tres sustituyentes no hidrolizables, en el que al menos uno de los sustituyentes no hidrolizables lleva al menos un grupo amino, y en el que el número total de sustituyentes en cada átomo de silicio de los organosilanos es cuatro, y
 10 c) al menos 0.1% en peso calculado con respecto al elemento Si de uno o más silicatos dispersables en agua,
- 15 en el que el pH del concentrado se ajusta con ácido nítrico a un valor por debajo de 1.5 y en el que la cantidad de otros ácidos fuertes con un valor de pKa por debajo de 1.5 diferente de los compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti no es mayor a 0.05 % en peso.
2. Concentrado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto soluble en agua de los elementos Zr y/o Ti se selecciona de fluorometalatos de los elementos Zr y/o Ti, preferiblemente de fluorometalatos del elemento Zr.
- 20 3. Concentrado de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende más del 1% en peso, pero no más del 5% en peso de uno o más compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti calculados con respecto a los elementos Zr y/o Ti.
- 25 4. Concentrado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el organosilano se selecciona de compuestos de acuerdo con la siguiente estructura general (I):
- $$\text{H}_2\text{N}-[(\text{CH}_2)_m\text{NH}]_y(\text{CH}_2)_n-\text{Si}-\text{X}_3 \quad (\text{I})$$
- 30 en la que los sustituyentes hidrolizables X se seleccionan independientemente entre sí de grupos alcoxi con no más de 4, preferiblemente no más de 2 átomos de carbono,
- en la que m y n, cada uno independientemente de otro, son números enteros en el intervalo de 1 a 4 y en la que, y es un número entero en el intervalo de 0 a 8, preferiblemente de 0 a 3.
- 35 5. Concentrado de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende más del 0.5% en peso, pero no más del 5% en peso de uno o más organosilanos con al menos un sustituyente no hidrolizable, en el que al menos un sustituyente no hidrolizable lleva un grupo amino, calculado con respecto al elemento Si.
- 40 6. Concentrado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el uno o más silicatos dispersables en agua se seleccionan de silicatos nanoparticulados.
- 45 7. Concentrado de acuerdo con la reivindicación 6, en el que los silicatos nanoparticulados son aluminosilicatos, preferiblemente aluminosilicatos en los que la relación molar de aluminio a silicio es al menos 1:3, más preferiblemente aluminosilicatos con la fórmula elemental $(\text{Na}, \text{K})_x(\text{Ca}, \text{Mg})_{1-x}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_8$ (con $0 \leq x \leq 1$).
8. Concentrado de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 o 7, que comprende más del 0.5% en peso, pero no más del 5% en peso de uno o más silicatos dispersables en agua calculados con respecto al elemento Si.
- 50 9. Solución de tratamiento de conversión con un pH en el intervalo de 3.0 a 5.0 que comprende
- a) al menos 20 ppm y menos de 0.1% en peso de uno o más compuestos solubles en agua de los elementos Zr y/o Ti calculados con respecto a los elementos Zr y/o Ti,
 55 b) uno o más organosilanos con al menos un sustituyente hidrolizable y uno a tres sustituyentes no hidrolizables, en los que al menos uno de los sustituyentes no hidrolizables lleva al menos un grupo amino, y en los que el número total de sustituyentes en cada átomo de silicio de los organosilanos es cuatro y
 c) de uno o más silicatos dispersables en agua,
- 60 obtenible por dilución de un concentrado de acuerdo con la reivindicación 1 con agua y ajuste del pH con una base.
10. Proceso para el tratamiento de resistencia a la corrosión de una parte metálica que comprende al menos parcialmente superficies de acero en el que la parte metálica se pone en contacto con una solución de tratamiento de conversión de acuerdo con la reivindicación 9.
- 65