

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 057**

51 Int. Cl.:

C09D 5/10 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 1/02 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2008 E 08749571 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015 EP 2137268**

54 Título: **Composición de revestimiento para sustratos metálicos**

30 Prioridad:

19.04.2007 EP 07106524

02.05.2007 US 927371 P

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

14.08.2015

73 Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL BV

(100.0%)

VELPERWEG 76

6824 BM ARNHEM, NL

72 Inventor/es:

BROWNE, VICTORIA;

JACKSON, PAUL ANTHONY;

REID, ALISTAIR JAMES y

GREENWOOD, PETER HARRY JOHAN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 543 057 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 sustratos metálicos

Esta invención se refiere a una composición de revestimiento que se puede usar para el revestimiento de sustratos metálicos, por ejemplo sustratos de acero. En particular, se refiere a una composición de revestimiento para productos de acero semiacabados que posteriormente se van a usar para la fabricación por procedimientos que consumen mucho calor y sobrerrevestimiento. Dichos productos de acero semiacabados se usan en la industria de construcción naval y para la fabricación de estructuras a gran escala tales como plataformas para extracción de petróleo. Incluyen chapas de acero, por ejemplo de 6 a 75 mm de espesor, barras, vigas y diferentes perfiles laminados de acero usados como elementos de refuerzo. El procedimiento de gran consumo de calor más importante es la soldadura; sustancialmente todos los productos de acero semiacabados son soldados. Otros procedimientos de gran consumo de calor son el corte, por ejemplo oxicorte, corte por plasma o corte por láser, y perfilado por calor, donde el acero se dobla en la forma mientras se calienta. Estos productos de acero a menudo están expuestos a la intemperie durante el almacenamiento y la construcción, y en general están revestidos con un revestimiento llamado "imprimación de taller" o "revestimiento de preconstrucción" para evitar la corrosión del acero antes de que a la construcción en acero, por ejemplo el barco, se le dé su revestimiento completo de pintura anticorrosiva. Esto evita el problema de tener que sobrerrevestir o eliminar los productos de corrosión del acero. En la mayoría de los astilleros grandes, la imprimación de taller se aplica como uno de los varios tratamientos llevados a cabo en una línea de producción en la que el acero, por ejemplo, se precalienta, se granalla o limpia con chorro de granalla para eliminar cascarilla de laminación y productos de corrosión, se aplica la imprimación de taller y se pasa por una cabina de secado. Alternativamente, la imprimación de taller puede ser aplicada por el taller de revestimiento o proveedor de acero antes de suministrar el acero al astillero u otro sitio de construcción.

Aunque el fin principal de la imprimación de taller es proporcionar protección temporal frente a la corrosión durante la construcción, los constructores navales prefieren que no sea necesario eliminar la imprimación de taller sino que pueda permanecer en el acero durante y después de la fabricación. Por lo tanto, es necesario que el acero revestido con la imprimación de taller se pueda soldar sin eliminar la imprimación de taller y se pueda sobrerrevestir con los tipos de revestimientos anticorrosivos protectores usados en general en barcos y otras construcciones de acero, con buena adherencia entre la imprimación y el revestimiento aplicado posteriormente. El acero con la imprimación de taller preferiblemente se debería poder soldar sin ningún efecto perjudicial significativo en la calidad de la soldadura o en la velocidad del procedimiento de soldadura y debería ser suficientemente resistente al calor para que la imprimación de taller retenga sus propiedades anticorrosivas en zonas calentadas durante el perfilado o durante la soldadura de la cara opuesta del acero.

Las imprimaciones de taller comercialmente satisfactorias disponibles hoy en día son revestimientos basados en disolventes basados en aglutinantes de ortosilicato de tetraetilo prehidrolizado y polvo de cinc. Dichos revestimientos contienen una gran proporción de disolvente orgánico volátil, típicamente aproximadamente 650 gramos por litro, para estabilizar el aglutinante de pintura y para permitir que el producto se aplique en forma de una película fina, típicamente de aproximadamente 20 micrómetros de espesor. La liberación del disolvente orgánico volátil puede ser dañina para el entorno y está regulada por la legislación en muchos países. Los ejemplos de imprimaciones de taller que no liberan o liberan mucho menos disolvente orgánico volátil, se describen en los documentos US-A-4.888.056 y JP-A-07-70476.

El documento JP-A-06-200188 se refiere a revestimientos de imprimaciones de taller y menciona la posibilidad de usar un aglutinante de tipo sal de silicato alcalino acuoso. Los revestimientos que comprenden un silicato de metal alcalino acuoso y polvo de cinc también se proponen en los documentos GB-A-1226360, GB-A-1007481, GB-A-997094, US-A-4.230.496 y JP-A-55-106271. Los aglutinantes de silicatos alcalinos para revestimientos anticorrosivos también se mencionan en los documentos US-A-3.522.066, US-A-3.620.784, US-A-4.162.169 y US-A-4.479.824.

En el documento EP-A-295 834 se mencionan revestimientos que contienen una mezcla de silicato de metal alcalino con una cantidad minoritaria de sílice coloidal, Al_2O_3 en polvo como carga, y polvo metálico como agente de endurecimiento. Aunque los revestimientos de imprimación basados en un aglutinante de silicato alcalino acuoso y polvo de cinc pueden dar una protección frente a la corrosión adecuada y permiten soldar las superficies que cubren, dan lugar a problemas cuando se sobrerrevisten. Los silicatos acuosos contienen una gran cantidad de cationes de metales alcalinos necesarios para mantener el silicato en solución y estos iones están todavía presentes en el revestimiento después de que se haya secado. Si los revestimientos de imprimación que tienen estas cantidades grandes de iones de metales alcalinos se sobrerrevisten con cualquier revestimiento orgánico convencional y después se sumergen en agua, se forman ampollas (deslaminación local del revestimiento). Aunque este problema se puede reducir si el revestimiento se expone a la intemperie durante algún tiempo después de la aplicación de la imprimación de taller o se lava antes del sobrerrevestimiento, dichos procedimientos no son compatibles con el uso en los astilleros actuales de alta productividad.

Otro desarrollo es el uso de imprimaciones de taller que contienen un aglutinante de sol de sílice acuosa. Un sol de sílice es una dispersión estable de partículas discretas de tamaño coloidal de sílice amorfa en solución acuosa. Los soles de sílice en general son estables a un pH en el intervalo de aproximadamente 7 a 11. Por debajo de

aproximadamente pH 7, la carga negativa en las partículas de sílice es demasiado baja para prevenir la agregación; por encima de aproximadamente pH 11 la sílice empieza a disolverse. La carga negativa de superficie en las partículas de sílice es neutralizada por sales (de metales alcalinos) solubles, que forman una doble capa eléctrica alrededor de las partículas.

- 5 Los soles de sílice difieren de los aglutinantes de tipo sales de silicato de metal alcalino descritos antes, en que estos últimos no contienen partículas discretas de tamaño coloidal de sílice amorfa neutralizada por iones de metales alcalinos. Realmente, los silicatos de metales alcalinos son productos de reacción del metal alcalino y silicato y forman soluciones transparentes limpiadas.

- 10 Un sol de sílice diferente de un hidrogel de sílice en que sus partículas de sílice son discretas, mientras que las partículas de sílice en un hidrogel forman una red.

- 15 Los soles de sílice acuosa que tienen un contenido de metal alcalino muy bajo están disponibles en el comercio, pero los revestimientos basados en los soles grandes usados convencionalmente, que en general son mayores de 25 nm, normalmente tienen resistencia de la película (inicial) muy baja en términos de adherencia, cohesión, dureza y resistencia a la abrasión y al agua. Estas malas propiedades físicas del revestimiento lo hacen susceptible al daño durante la manipulación o procesamiento posterior. Esto conlleva al requisito potencial de reparación significativa del revestimiento con implicaciones de coste importantes.

- 20 El documento WO 2004/035473 describe un método de producción de una dispersión de sílice coloidal silanizada sustancialmente acuosa estable, que tiene un contenido de sílice de al menos aproximadamente 20% en peso, que comprende una mezcla de al menos un compuesto de silano y partículas coloidales, en donde la relación en peso de silano a sílice es de aproximadamente 0,003 a aproximadamente 0,2.

- 25 Las mejoras sugeridas para los revestimientos de sol de sílice son: la adición de una amina orgánica inmiscible con el agua (documento US-A-3.320.082), adición de un polímero de acrilamida soluble en agua (documento GB-A-1541022), adición de un silicato de metal alcalino o amonio cuaternario (documento GB-A-1485169), y la adición de materiales de arcilla y/u óxidos metálicos tales como Al_2O_3 , y bifosfato de aluminio y/o silicato de etilo (JP-A-55-100921). Sin embargo, dichos revestimientos no han conseguido las propiedades físicas similares a las de los revestimientos basados en silicatos de metales alcalinos. Los revestimientos basados en los soles de sílice grandes usados convencionalmente, que en general son mayores que 25 nm, muestran niveles bajos de formación de ampollas cuando se sobrerrevisten/sumergen. Aunque el contenido de sal soluble en agua y la presión osmótica son bajos, todavía se puede producir la formación de ampollas, porque debido a sus malas propiedades físicas el
- 30 revestimiento presenta poca resistencia al inicio/crecimiento de ampollas.

En los documentos WO 00/055260, WO 00/055261, WO 02/022745, WO 02/022746 y WO 03/022940 se describen imprimaciones de taller que comprenden un sol de sílice acuosa que tienen una relación de SiO_2/M_2O de al menos 6:1, en donde M representa el total de los iones de metal alcalino y amonio. La imprimación de taller del documento WO 03/022940 puede incluso contener un agente de acoplamiento de silano.

- 35 Estos revestimientos, una vez aplicados, muestran un desarrollo rápido de propiedades de película, tales como dureza, y los revestimientos curados tienen buenas propiedades físicas (p. ej., buena resistencia al inicio/crecimiento de ampollas cuando se sobrerrevisten/sumergen). Sin embargo, para estas composiciones de revestimiento conocidas el tiempo de empleo útil normalmente está restringido a algunas horas. Para composiciones específicas, el tiempo de empleo útil se puede prolongar usando soles de sílice modificados con alúmina; un nivel más alto de
- 40 modificación con alúmina produce un tiempo de empleo útil más largo.

Un problema adicional asociado con las imprimaciones de taller anteriores conocidas es su baja resistencia a la formación de óxido blanco. El óxido blanco es la acumulación de volúmenes apreciables de productos de corrosión del cinc, blandos, blancos, esponjosos, no protectores, p. ej., hidróxido de cinc, carbonato de cinc y/o hidroxicarbonato de cinc, sobre superficies de revestimiento que contienen cinc.

- 45 Ahora se ha encontrado que se puede obtener una composición de revestimiento con un tiempo de empleo útil relativamente largo, buena resistencia al óxido blanco y buenas propiedades de película, usando un sol de sílice modificado con 8-18% en peso de uno o más compuestos de silano.

- 50 Se ha encontrado además que la modificación adecuada solo podía obtener si el/los compuestos de silano se añadían al sol de sílice con una velocidad como máximo de 20 moléculas de silano por nm^2 de superficie de sílice coloidal por hora.

- Por lo tanto, la presente invención se refiere a una composición de revestimiento adecuada para el revestimiento de un sustrato metálico, preferiblemente acero, que está destinado a la fabricación y al sobrerrevestimiento, comprendiendo dicha composición (i) polvo de cinc y/o una aleación de cinc y (ii) un sol de sílice modificado que comprende partículas de sílice coloidal modificadas con 8-18% en peso de uno o más compuestos de silano, basado
- 55 en el peso seco combinado del/de los compuestos de silano y las partículas de sílice coloidal, y que se puede obtener por adición de dicho/dichos compuestos de silano a un sol de sílice con una velocidad como máximo de 20

moléculas de silano por nm^2 de superficie de sílice coloidal por hora, y en donde dicho uno o más compuestos de silano están prehidrolizados.

Se ha encontrado que en el sol de sílice modificado con silano, los grupos silano están covalentemente unidos a la superficie de las partículas de sílice coloidal.

- 5 La preparación del sol de sílice modificado con silano se puede llevar a cabo sin peligro ambiental o problemas de salud para los operarios del procedimiento que manejan las dispersiones.

Los ensayos con diferentes niveles de modificación de silano han mostrado que la modificación del sol de sílice con menos de 6% en peso de silano no mejora la resistencia al óxido blanco, mientras que el uso de más de 40% de silano es prácticamente imposible.

- 10 El sol de sílice se modifica con al menos 8% en peso, más preferiblemente al menos 14% en peso de compuesto/compuestos de silano. La cantidad máxima de compuesto de silano que se usa es 18% en peso, porque con niveles mayores de modificación con silano, se observa una reducción de las propiedades de película.

- 15 La velocidad de adición de silano preferiblemente es al menos 0,01, más preferiblemente al menos 0,1, incluso más preferiblemente al menos 0,5, y lo más preferiblemente 1 molécula/moléculas de silano por nm^2 de superficie de sílice coloidal por hora. La velocidad de adición de silano no más mayor que 20, preferiblemente no mayor que 15, más preferiblemente no mayor que 10, incluso más preferiblemente no mayor que 5, incluso más preferiblemente no mayor que 3, y lo más preferiblemente no mayor que 2 moléculas de silano por nm^2 de superficie de sílice coloidal por hora. La velocidad preferida depende de la temperatura aplicada al sol de sílice durante la adición (temperaturas más altas permiten la adición más rápida) y el tipo de compuesto de silano (los silanos que hidrolizan fácilmente como metoxisilanos permiten la adición más rápida que los silanos que hidrolizan menos fácilmente como etoxisilanos).
- 20

La superficie específica de la sílice coloidal se determina por el método de valoración descrito en G.W. Sears, *Analytical Chemistry*, Vol 28(12), pág. 1981-1983 (1956)).

- 25 Sin querer estar ligado por la teoría, el efecto positivo de esta adición lenta de silano en las propiedades resultantes del sol de sílice modificado probablemente se debe a una capacidad reducida del compuesto de silano a autocondensar y producir partículas de pseudosol o geles de sílice, y por lo tanto, mayor capacidad para reaccionar con la superficie de las partículas de sol.

- 30 Debe indicarse que el documento WO 03/022940 también describe la presencia de un compuesto de silano en una imprimación de taller. Sin embargo, de acuerdo con este documento, el compuesto de silano simplemente se añade a la composición de revestimiento. No se añade tan lentamente al sol de sílice como se requiere en la presente invención.

La adición del/de los compuestos de silano al sol de sílice en general tarda al menos 20 minutos, preferiblemente al menos 30 minutos. Preferiblemente tarda hasta 5 horas, más preferiblemente hasta 3 horas, lo más preferiblemente hasta 2 horas.

- 35 Después de la adición del/de los compuestos de silano al sol coloidal, el mezclamiento preferiblemente continua de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 30 minutos, preferiblemente de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 10 minutos.

- 40 La adición preferiblemente se lleva a cabo de forma continua y a cualquier temperatura adecuada en el intervalo de 20-100°C, aunque se prefiere una temperatura superior a 30°C. Más preferiblemente, esta temperatura está en el intervalo de 35-95°C, incluso más preferiblemente 50-75°C, y lo más preferiblemente 60-70°C.

- 45 La adición continua del/de los compuestos de silano al sol de sílice puede tener una importancia particular cuando se preparan soles de sílice modificados con silano muy concentrados que tienen un contenido de sílice de hasta aproximadamente 80% en peso, basado en el peso total del sol. Sin embargo, el contenido de sílice adecuadamente es de aproximadamente 20 a aproximadamente 80, preferiblemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 70, y lo más preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 60% en peso.

- 50 Preferiblemente, al menos 60, más preferiblemente al menos aproximadamente 75, incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 90, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 95% en peso del/de los compuestos de silano presentes en el sol de sílice modificado con silano están unidos o conectados a la superficie de las partículas de sílice coloidal, p. ej., mediante enlace covalente o enlace de hidrógeno. Este valor se puede determinar por ^{29}Si -RMN.

El/los compuestos de silano se diluyen antes de mezclar con el sol de sílice, preferiblemente con agua a una temperatura de hasta 80°C para formar una premezcla de compuesto/compuestos de silano y agua. Esta premezcla de compuesto/compuestos de silano y agua también se puede denominar un silano prehidrolizado. El/los compuestos de silano se diluyen adecuadamente con agua en una relación en peso de aproximadamente 1:8 a

aproximadamente 8:1, preferiblemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3, y lo más preferiblemente de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 1:1,5. La disolución de silano-agua resultante es sustancialmente transparente y estable y fácil de mezclar con las partículas de sílice coloidal. Por "estable" se entiende un compuesto, mezcla o dispersión estable que sustancialmente no forma gel o precipita en un periodo de preferiblemente al menos aproximadamente 2 meses, más preferiblemente al menos aproximadamente 4 meses, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 5 meses en almacenamiento normal a temperatura ambiente, es decir a una temperatura de aproximadamente 15 a aproximadamente 35°C. El sol de sílice modificado con silano y la composición de revestimiento basada en dicho sol también son estables como tales. El sol de sílice modificado con silano preferiblemente tiene una vida en anaquel de al menos 6 meses, idealmente al menos 12 meses.

Las partículas de sílice coloidal presentes en el sol de sílice que se usa para preparar el sol de sílice modificado con silano se pueden obtener de, p. ej., sílice precipitada, microsílice (humo de sílice), sílice pirógena (sílice de pirólisis) o geles de sílice con suficiente pureza, y mezclas de los mismos. El sol de sílice modificado con silano y el sol de sílice usado para preparar el sol de sílice modificado con silano puede contener otros elementos tales como aminas, aluminio y/o boro. Estos elementos pueden estar presentes en o sobre las partículas de sílice coloidal y/o en la fase continua, es decir, el líquido de dispersión. Se describen soles de sílice modificados con boro en, p.ej., la patente de EE.UU. en el documento US 2.630.410. Las partículas de sílice modificadas con alúmina tienen adecuadamente un contenido de Al_2O_3 de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2% en peso. En los soles modificados con alúmina, la superficie de las partículas de sílice coloidal se modifica por aluminato sódico unido a las partículas. El procedimiento de preparación de un sol de sílice modificado con alúmina se describe con detalle, p. ej., en K. Ralph Iler, *The Chemistry of Silica*, páginas 407-409, John Wiley & Sons (1979) y en el documento US 5.368.833.

Las partículas de sílice coloidal presentes en el sol de sílice que se usa para preparar el sol de sílice modificado con silano tienen adecuadamente un diámetro medio de partículas inferior a 100 nm, en particular en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 22 nm, preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 16 nm, y lo más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 12 nm, determinado a partir de mediciones de superficie específica usando el método de valoración descrito por Sears (para referencia: véase antes) antes de la modificación con silano. Adecuadamente, las partículas de sílice coloidal, antes de modificación con silano, tienen una superficie específica de aproximadamente 20 a aproximadamente 1.500, preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 900, más preferiblemente de aproximadamente 70 a aproximadamente 600 m^2/g , y lo más preferiblemente de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 m^2/g .

Las partículas de sílice coloidal tienen preferiblemente una distribución del tamaño de partículas estrecha, es decir, una baja desviación estándar relativa del tamaño medio de partículas. Esta desviación estándar relativa es la relación de la desviación estándar al tamaño medio de partículas en número. La desviación estándar relativa preferiblemente es menor que aproximadamente 60% en número, más preferiblemente menor que aproximadamente 30% en número, y lo más preferiblemente menor que aproximadamente 15% en número.

Las partículas de sílice coloidal presentes en el sol de sílice que se usa para preparar el sol de sílice modificado con silano se dispersan de forma adecuada en un líquido acuoso, preferiblemente en presencia de cationes estabilizantes procedentes por ejemplo de hidróxido de sodio, potasio o litio, hidróxido de amonio cuaternario o aminas orgánicas solubles en agua tales como alcanolamina, o mezclas de los mismos, para formar así un sol de sílice acuoso. Se usan preferiblemente soles de sílice acuosos sin ningún disolvente adicional. Preferiblemente, las partículas de sílice coloidal están cargadas negativamente. Adecuadamente, el contenido de sílice en el sol es de aproximadamente 20 a aproximadamente 80, preferiblemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 70, y lo más preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 60% en peso. El pH del sol de sílice antes de la modificación con silano, preferiblemente es al menos aproximadamente 7, más preferiblemente al menos aproximadamente 7,5, y es preferiblemente menor que 11, más preferiblemente menor que aproximadamente 10,5. Sin embargo, para los soles de sílice modificados con alúmina el pH adecuadamente es de aproximadamente 1 a aproximadamente 12, preferiblemente de aproximadamente 3,5 a aproximadamente 11.

El sol de sílice preferiblemente tiene un nivel bajo de aglomeración. Esto se puede determinar calculando el valor S del sol. El valor S se puede medir y calcular como describen Iler y Dalton en *J. Phys. Chem.* Vol. 60 (1956), 955-975. El contenido de sílice, el volumen de la fase dispersa, la densidad y la viscosidad del sol de sílice afectan al valor S. Un valor S bajo se puede considerar que indica un grado alto de agregación de partículas o atracción entre partículas. El sol de sílice usado para preparar la composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención, puede tener un valor S de 20-100%, preferiblemente 30-90%, incluso más preferiblemente 50-85%.

Los compuestos de silano adecuados para preparar el sol de sílice modificado con silano incluyen tris-(trimetoxi)silano, octiltriatoxisilano, metiltriatoxisilano, metiltrimetoxisilano; silanos de isocianato tales como tris-[3-(trimetoxi-silil)propil]isocianurato; gamma-mercaptopropil-trimatoxisilano, bis-(3-[triatoxisilil]propil)polisulfuro, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltrimetoxisilano; silanos que contienen un grupo epoxi (epoxisilano), grupo glicidoxi y/o un grupo glicidoxipropilo tal como gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano, gamma-glicidoxipropiltriatoxisilano, gamma-glicidoxipropilmetildietoxisilano, (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano, (3-glicidoxipropil)hexiltrimetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltriatoxisilano; silanos que contienen un grupo vinilo, tales como viniltriatoxisilano, viniltrimetoxisilano, vinil-tris-(2-metoxietoxi)silano, vinilmetildimetoxisilano, viniltriisopropoxisilano; gamma-

metacriloxipropiltrimetoxisilano, gamma-metacriloxipropiltriisopropoxisilano, gamma-metacriloxipropiltriethoxisilano, octiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, propiltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, ciclohexiltriethoxisilano, dimetildimetoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, i-butiltriethoxisilano, trimetiletoxosilano, fenildimetiletoxosilano, hexametildisiloxano, cloruro de trimetilsililo, viniltriethoxisilano, hexametildisilazano, y mezclas de los mismos. El documento US 4.927.749 describe compuestos de silano adicionales que se pueden usar en la presente invención. Sin embargo, los compuestos de silano más preferidos son epoxisilanos y compuestos de silano que contienen un grupo glicidoxi o glicidoxipropilo, en particular gamma-glicidoxipropiltriethoxisilano y/o gamma-glicidoxipropilmetildietoxisilano.

El sol de sílice modificado con silano presente en la composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención, preferiblemente tiene una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de al menos 6:1, más preferiblemente de al menos 10:1, incluso más preferiblemente de al menos 25:1, lo más preferiblemente de al menos 40:1, y puede tener una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de 200:1 o más, cuando M representa el total de iones de metal alcalino y amonio. Además, es posible usar una mezcla de dos o más sales de sílice que tengan una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ diferente. La mezcla preferiblemente tiene una relación molar de SiO_2/M_2 de al menos 6:1, más preferiblemente de al menos 10:1, incluso más preferiblemente de al menos 25:1, lo más preferiblemente de al menos 40:1. El sol se puede estabilizar por compuestos alcalinos tales como hidróxido de sodio, potasio o litio, hidróxido de amonio cuaternario, o aminas orgánicas solubles en agua, tales como alcanolamina.

Además del sol de sílice modificado con silano, la composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención puede contener un sol de sílice no modificado o un sol de sílice modificado con alúmina. Sin embargo, la cantidad de sol de sílice no modificado debe ser suficientemente baja para mantener un tiempo de empleo útil adecuado y baja formación de óxido blanco. Adicional o alternativamente, la composición de revestimiento puede contener una cantidad pequeña de un silicato de metal alcalino tal como silicato de litio, silicato de litio y sodio o silicato de potasio, un silicato de amonio o un silicato de amonio cuaternario. Se pueden encontrar otros ejemplos de combinaciones o mezclas de sol-silicato adecuadas en el documento US 4.902.442. La adición de un silicato de metal alcalino o amonio puede mejorar las propiedades de formación de película iniciales de la composición de revestimiento, pero la cantidad del silicato de metal alcalino debería ser suficientemente baja para tener una relación de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ del sol aglutinante de al menos 6:1, preferiblemente de al menos 8:1, más preferiblemente superior a 15:1, incluso más preferiblemente superior a 25:1, y lo más preferiblemente superior a 40:1. Para el fin de la presente solicitud, una cantidad pequeña de silicato de metal alcalino significa que la relación en peso del silicato de metal alcalino a sol de sílice modificada con silano en la composición es menor que 0,5, preferiblemente menor que 0,25, más preferiblemente menor que 0,1.

La composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención también puede contener una resina orgánica disuelta o dispersa. La resina orgánica preferiblemente es un látex, por ejemplo, un látex de copolímero de estireno y butadieno, un látex de copolímero de estireno y acrílico, un látex de copolímero de acetato de vinilo y etileno, una dispersión de polivinil-butiral, una dispersión de silicona/siloxano, o una dispersión de látex de base acrílica. Los ejemplos de dispersiones de látex adecuadas que se pueden usar incluyen XZ 94770 y XZ 94755 (ambas ex Dow Chemicals), Airflex[®] 500, Airflex[®] EP3333 DEV, Airflex[®] CEF 52, y Flexcryl[®] SAF34 (todas ex Air Products), Primal[®] E-330DF y Primal[®] MV23 LO (ambas ex Rohm and Haas), y Silres[®] MP42E, Silres[®] M50E, y SLM 43164 (todas ex Wacker Chemicals). Se pueden usar polímeros solubles en agua tales como polímeros de acrilamida, pero son menos preferidos. La resina orgánica preferiblemente está presente en la composición de revestimiento en una cantidad no mayor que 30% en peso, más preferiblemente 2-15% en peso, basado en el contenido de sólidos de los componentes formadores de película. El contenido de sólidos de los componentes formadores de película incluye la resina orgánica seca y el sol de sílice seco; no incluye pigmentos, tales como polvo de Zn o aleación de Zn. Cantidades mayores de resina orgánica pueden producir porosidad en la soldadura durante la posterior soldadura. Se encontró que la adición de una resina orgánica mejora la adherencia/cohesión del revestimiento curado medido en el ensayo de corte enrejado.

La composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención comprende además polvo de cinc y/o una aleación de cinc.

El polvo de cinc adecuado preferiblemente tiene un tamaño medio de partículas promediado en volumen de 2 a 12 micrómetros, y lo más preferiblemente dicho polvo de cinc es el producto que se puede obtener comercialmente como polvo de cinc que tiene un tamaño medio de partículas de 2 a 8 micrómetros. El cinc protege al acero por un mecanismo galvánico y también puede formar una capa protectora de productos de corrosión del cinc, potenciando la protección por corrosión dada por el revestimiento. Todo o parte del cinc se puede sustituir por una aleación de cinc.

La cantidad de polvo y/o aleación de cinc en el revestimiento, en general es al menos 10% y puede ser hasta 90% en volumen del revestimiento, basado en una película seca. El polvo y/o aleación de cinc puede ser sustancialmente el total de la pigmentación del revestimiento, o puede comprender, por ejemplo, hasta 70%, por ejemplo de 25 a 55%, en volumen del revestimiento, basado en una película seca, conteniendo también el revestimiento un inhibidor de la corrosión auxiliar, por ejemplo un molibdato, fosfato, tungstato o vanadato, como se describe en el documento US 5.246.488, dióxido de titanio ultrafino como se detalla en el documento KR 8101300, y/u óxido de cinc y/o una carga tal como sílice, arcilla calcinada, silicato de alúmina, talco, baritina, óxido de hierro micáceo, diluyentes

conductivos (p. ej., Ferrophos) o mica. La cantidad de polvo y/o aleación de cinc en el revestimiento preferiblemente es entre 35 y 60%, más preferiblemente entre 40 y 50% en volumen, basado en una película seca. En la composición de revestimiento húmeda, la cantidad de polvo y/o aleación de cinc preferiblemente es entre 35 y 60% en peso, más preferiblemente 40-50% en peso, basado en el peso total de la composición de revestimiento.

- 5 El contenido de sólidos de la composición de revestimiento en general es al menos 15% en volumen y preferiblemente en el intervalo de 15 a 40%, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 35% en volumen. El contenido de sólidos en volumen es el valor teórico calculado basándose en todos los componentes sólidos presentes en la composición de revestimiento. La composición de revestimiento preferiblemente tiene una viscosidad tal que se puede aplicar fácilmente mediante aplicadores de revestimiento convencionales tales como aplicadores de pulverización, en particular pulverización sin aire o aplicadores de pulverización de baja presión y alto volumen (HVLP), para dar un revestimiento que tiene un espesor de película seca menor que 40 micrómetros, preferiblemente entre 12 y 25 a 30 micrómetros.

- 15 Preferiblemente, la composición de revestimiento de acuerdo con la invención tiene un pH en el intervalo de 8 a 11,5, más preferiblemente en el intervalo de 9 a 11. Aunque los autores de la invención no quieren estar ligados por ninguna teoría que explique el efecto del pH en las propiedades de película, parece que un pH mayor da como resultado una cantidad mayor de iones de sílice y/o iones silicato en solución. Esto parece que tiene el potencial para realizar in situ la consolidación del gel después de la aplicación de la composición de revestimiento. Adicionalmente, el ajuste de pH puede tener un efecto pequeño en la prolongación del tiempo de empleo útil. Cuando se usa un sol de sílice que se puede obtener en el comercio, se puede seleccionar un sol con un pH alto y/o se puede ajustar el pH del sol. El pH se puede ajustar, por ejemplo, añadiendo ácido sulfúrico diluido o hidróxido sódico, o añadiendo prolongadores del tiempo de empleo útil que influyen en el pH, tal como dimetilaminoetanol (DMAE). Por ejemplo, los soles de sílice de 22 nm que se pueden obtener en el comercio normalmente tienen un pH de aproximadamente 8,5-9. El aumento de pH de estos soles a 10-11 mejora notablemente la velocidad de desarrollo de las propiedades del revestimiento.

- 25 Opcionalmente, la composición de revestimiento puede comprender aditivos adicionales bien conocidos por el experto en la técnica, p. ej., agentes tixotrópicos y/o de control de la reología (organoarcillas, goma de xantano, espesantes de celulosa, poli(éter-urea)-poliuretanos, sílice (pirógena), acrílicos, etc.), desespumantes (en particular cuando están presentes modificadores de látex), y opcionalmente prolongadores del tiempo de empleo útil secundarios, tales como cromato (por ejemplo, dicromato sódico) o aminas terciarias (por ejemplo, trietilamina o dimetilaminoetanol). Los agentes tixotrópicos y/o de control de la reología preferidos incluyen Bentone® EW (ex Elementis), que es un silicato de magnesio y sodio (organoarcilla), Bentolite® WH (ex Rockwood), que es un silicato de aluminio hidratado, Laponite® RD (ex Rockwood), que es un silicato de litio magensio y sodio hidratado, HDK®-N20 (ex Wacker Chemie), que es una sílice pirógena, y Rheolate® 425 (ex Elementis), que es una dispersión acrílica en agua de marca registrada. Los desespumantes preferidos incluyen Foamaster® NDW (ex Cognis), Tego Foamex® 88 (ex Tego Chemie), y Dapro® 1760 (ex Elementis). Se encontró que otros compuestos que pueden estar presentes en la composición de revestimiento por otras razones, también pueden actuar como prolongadores del tiempo de empleo útil secundarios. Por ejemplo, la adición de pigmentos anticorrosivos Molywhite puede conducir a una prolongación pequeña del tiempo de empleo útil. Los prolongadores del tiempo de empleo útil secundarios preferidos son aminas terciarias, que ofrecen una opción sin cromato para la prolongación del tiempo de empleo útil.

- 40 Preferiblemente, la concentración de pigmento en volumen (CPV) de la composición de revestimiento es entre 40 y 75%. Las composiciones de revestimiento que comprenden un sol de sílice con un tamaño de partículas medio grande requieren una CPV menor que las composiciones de revestimiento que comprenden un sol de sílice con un tamaño de partículas medio menor. Con una CPV por encima de 75% se reducen las propiedades de película, y por debajo de 40% no hay suficiente cinc para proporcionar protección frente a la corrosión eficaz a largo plazo, es decir, al menos 6 meses.

- La concentración de pigmento en volumen (CPV) es el porcentaje en volumen de pigmento en la película de puntura seca. En el contexto de la memoria descriptiva actual, un pigmento se define como cualquier componente sólido distinto de los componentes formadores de película. El sol de sílice y la resina orgánica se consideran componentes formadores de película. La concentración de pigmento en volumen crítica (CPVC) normalmente se define como la concentración de pigmento en volumen en la que hay justo suficiente aglutinante para proporcionar una capa completamente adsorbida de aglutinante en las superficies de pigmento y para llenar todos los intersticios entre las partículas en un sistema empaquetado cerrado. La concentración de pigmento en volumen crítica se puede determinar humectando pigmento seco con justo suficiente aceite de linaza para formar una masa coherente. Este método da un valor conocido como la "absorción de aceite", a partir del cual se puede calcular la concentración de pigmento en volumen crítica. El método para determinar la absorción de aceite se describe en el estándar británico 3483 (BS3483).

- La composición de revestimiento de acuerdo con la invención se puede proporcionar como un sistema de dos (o más) paquetes donde el contenido de los dos (o más paquetes) se mezclan bien antes de la aplicación del revestimiento. Un primer paquete puede contener el sol de sílice y la resina orgánica, polvo y/o aleación de cinc opcionales están presentes en un segundo paquete en forma seca. Esto previene que el polvo y/o aleación de cinc reaccionen con agua durante el almacenamiento.

También se puede preparar la composición de revestimiento justo antes de su aplicación, por ejemplo añadiendo y mezclando bien todos los ingredientes de la composición de revestimiento poco antes de la aplicación. Dicho procedimiento también se puede denominar mezclamiento en línea de los componentes en la composición de revestimiento.

- 5 El desarrollo de las propiedades de película de una capa aplicada de la composición de revestimiento se puede acelerar por un procedimiento de postratamiento en el que el sustrato se puede tratar con una solución que aumenta la resistencia de la película del revestimiento. En este caso, un método preferido es como sigue: se aplica el revestimiento de imprimación a un sustrato metálico con la composición de revestimiento de acuerdo con la invención, y después de que se ha secado el revestimiento de imprimación en la medida en que está seco al tacto, se trata con una solución de refuerzo de película. Dicha solución, que aumenta la resistencia de la película del revestimiento de imprimación, en general puede ser una solución acuosa de una sal inorgánica o una solución de material que tiene grupos reactivos que contienen silicio.

- 10 La cantidad de la solución potenciadora de la resistencia de la película aplicada opcionalmente al revestimiento de imprimación, en general está en el intervalo de 0,005-0,2, preferiblemente 0,01-0,08 litros por metro cuadrado de superficie revestida con imprimación (l/m^2) para revestimientos aplicados con un espesor de película seca convencional (15-20 μm). Dicha cantidad de solución se puede aplicar de forma conveniente por pulverización. No es necesario decir que la concentración o el volumen de la solución de postratamiento debe aumentarse si el revestimiento se aplica en más cantidad, es decir, en un espesor de película seca $> 20 \mu\text{m}$.

- 20 Cuando la solución potenciadora de la resistencia de la película aplicada opcionalmente es una solución acuosa de una sal inorgánica, en general tiene una concentración de al menos 0,01 M y preferiblemente de al menos 0,03 M. La concentración de la solución de sal inorgánica puede ser de hasta 0,5 M o 1 M o incluso mayor. La sal inorgánica puede ser la sal de un catión monovalente tal como una sal de metal alcalino o amonio, de un catión divalente tal como cinc, magnesio, calcio, cobre (II) o hierro (II), de un catión trivalente tal como aluminio o cerio (III), o de un catión tetravalente tal como cerio (IV), y un anión monovalente tal como un haluro, por ejemplo fluoruro, cloruro o bromuro, o nitrato, o un anión polivalente tal como sulfato o fosfato. También se pueden usar mezclas de las sales mencionadas. Los ejemplos de soluciones de sales inorgánicas que se ha encontrado que son eficaces son sulfato de magnesio, sulfato de cinc, sulfato potásico, sulfato de aluminio, sulfato de hierro, sulfato de cerio (IV), sulfato de cobre, cloruro sódico y cloruro potásico, aunque los cloruros pueden no ser preferidos debido a su tendencia a promover la corrosión del sustrato de acero. Se prefiere el uso de sulfato de cinc o sulfato de aluminio. La concentración de la solución de sal inorgánica en términos de peso preferiblemente está en el intervalo de 0,5-20% en peso.

- 35 Cuando la solución potenciadora de la resistencia de la película aplicada opcionalmente es una solución acuosa de un material que tiene grupos reactivos que contienen silicio, puede comprender un silicato como un material que tiene grupos activos que contienen silicio. La solución potenciadora de la resistencia de la película puede ser una solución de silicato de metal alcalino, por ejemplo, silicato potásico o silicato de litio, o una solución de silicato amónico, o puede ser un siliconato de metal alcalino, por ejemplo, una solución de siliconato de alquilo. La concentración preferida de dicha solución está en el intervalo de 0,5-20% en peso.

- 40 El desarrollo de las propiedades de película de una capa aplicada de la composición de revestimiento se pueden acelerar alternativamente por inmersión en agua del sustrato revestido opcionalmente postratado, o por acondicionamiento del sustrato revestido opcionalmente postratado en una atmósfera con una humedad relativa de al menos 50%, preferiblemente al menos 80%. Preferiblemente, se aplica el revestimiento de imprimación a un sustrato metálico con una composición de revestimiento de acuerdo con la invención, y después de que se haya secado el revestimiento de imprimación en la medida en que está seco al tacto, se sumerge en agua o alternativamente se mantiene en una atmósfera con una humedad relativa de al menos 80%, más preferiblemente al menos 50%. Alternativamente, se aplica el revestimiento de imprimación a un sustrato metálico con una composición de revestimiento de acuerdo con la invención, y después de que se haya secado el revestimiento de imprimación en la medida en que está seco al tacto, se trata primero con una solución reforzadora de la película y después se sumerge en agua o alternativamente se mantiene en una atmósfera con una humedad relativa de al menos 80%, más preferiblemente al menos 50%.

- 50 Cuando el desarrollo rápido de las propiedades de película no es un problema, se puede dejar secar un revestimiento sin postratamiento a una humedad relativamente baja, por ejemplo, entre 25 y 50% de humedad relativa. El desarrollo de las propiedades de revestimiento procederá menos rápido, pero finalmente se obtienen propiedades de revestimiento buenas.

- 55 Las composiciones de revestimiento de acuerdo con la presente invención tienen buenas características de sobrerrevestimiento, incluyendo cuando están a la intemperie, con una variedad de imprimaciones epoxi.

EJEMPLOS

Se prepararon como sigue composiciones de revestimiento de acuerdo con la presente invención:

En una primera etapa se prepara un silano prehidrolizado por adición de 1.000 g de Silquest A-187 (epoxisilano que contiene glicidoxi, ex GE Silicones) a aproximadamente de 50 a 70 g de un resto líquido de silano prehidrolizado en un vaso de precipitados de 3 litros. Se añadieron 1.000 g o de agua desionizada con agitación moderada. Esta agitación se continuó durante aproximadamente 1 hora. Se obtuvo una mezcla transparente de silano prehidrolizado.

- 5 Durante la hidrólisis del silano se desarrolló calor, conduciendo a un aumento de temperatura de aproximadamente 5-10°C. La temperatura de la premezcla se mantuvo por debajo de 35°C para prevenir la autocondensación del silano. Esta autocondensación se puede observar como un aumento de la turbidez. El pH de la premezcla era neutro, es decir, aproximadamente 7. La premezcla normalmente era estable durante un par de meses.

- 10 En una etapa posterior, se preparó un sol de sílice modificado calentando 5.000 g de Bindzil 30/360 (sol de sílice de 7 nm no modificado, ex Akzo Nobel (Eka Chemicals)) a 60°C en un reactor de vidrio de 5 litros. La premezcla se añadió al sol con buena agitación con una velocidad de 2,2 moléculas/nm²/h, dependiendo la cantidad de premezcla de la extensión deseada de la modificación con silano. Después de terminar la adición, la mezcla se vertió en un tambor de plástico de 5 litros y se dejó enfriar a temperatura ambiente (aproximadamente 30 minutos).

- 15 La cantidad total de silano añadida al sol de sílice se varió entre 2 y 20% en peso de silano por sol de sílice, basado en el peso seco.

Durante la reacción del silano con el sol el pH aumentó aproximadamente 0,5 unidades. Se podía observar una marcada disminución de la superficie específica del sol (medida por el método de valoración descrito en G.W. Sears, *Analytical Chemistry*, Vol 28(12), pág. 1981-1983 (1956)) indicando la reacción del silano con los grupos silanol de la superficie en el sol.

- 20 El sol de sílice modificado con silano resultante se combinó con otros ingredientes de revestimiento con el fin de obtener la siguiente composición de revestimiento:

Material	% en peso
Sol de sílice modificado con silano (30% en peso de sol)	27,60
Bentone® EW (una arcilla bentonita, ex Elementis)	0,35
Agua	14,60
Desespumante	0,10
XZ 94770®, (un látex orgánico de estireno/butadieno de 50% en volumen de sólidos, ex Dow Chemicals)	1,69
Molywhite® 212 (molibdato de calcio y cinc, un pigmento anticorrosivo de tamaño de partículas de 4,1 µm, ex Sherwin Williams)	6,12
Huber 2000C® (un aluminosilicato calcinado)	1,14
Polvo de cinc (un polvo metálico de tamaño medio de partículas de 7 µm, ex Trident Alloys)	28,35

- 25 Para medir el tiempo de empleo útil de composiciones de revestimiento con diferentes extensiones de modificación con silano, las composiciones de revestimiento se aplicaron sobre sustratos de acero y se almacenaron a 23°C, 60% de HR (humedad relativa). Se usaron diferentes intervalos de tiempo entre el mezclamiento de los ingredientes y la aplicación sobre el sustrato. 24 horas después de la aplicación, se ensayó la resistencia a la abrasión de los revestimientos (prueba de frotamiento doble en húmedo; WDR (por sus siglas en inglés *Wet Double Rub*)).

- 30 En la prueba de frotamiento doble en húmedo, la superficie revestida se humedece con un par de gotas de agua y después se frota con un hisopo de algodón hidrófilo usando presión ligera. Un pase de un lado a otro es un frotamiento doble. Los resultados se expresan como el número de frotamientos dobles hasta eliminar el revestimiento. Si el revestimiento sobrevive 100 frotamientos dobles, el espesor de película seca (dft) final se compara con el valor inicial. Si el espesor de película seca se reduce en más de 25%, el resultado se expresa como >100. Si el espesor de película seca se reduce en menos de 25%, el resultado se expresa como >>100.

Los resultados de la prueba se dan en la tabla 1.

- 35 Se usaron dos composiciones como controles: (i) una composición que comprende el mismo sol de sílice pero sin la modificación con silano y (ii) una composición según el documento WO 03/022940 en donde se añadió simplemente Silquest A-187 (en una cantidad equivalente a 14% en peso de modificación de silano) en menos de un minuto (velocidad de adición: aproximadamente 60-100 moléculas de silano/nm²/h) a una mezcla del sol de sílice no modificado, látex Bentone® EW, y XZ 94770 usando una velocidad de agitación baja, después de los cual la mezcla

se dejó reposar durante 24 horas antes de mezclar en los otros compuestos. Este último procedimiento dio como resultado un sol con una turbidez visible (probablemente atribuida a la autocondensación del silano o floculación por puentes de las partículas de sol).

Tabla 1: WDR, 24 horas después de la aplicación

% de silano	Tiempo entre mezclamiento y aplicación sobre el sustrato:					
	- (reciente)	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas	24 horas
0 (comparativo)	7	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*
8	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100
10	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100
12	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100	> 100
14	> 100	> 100	100	100	> 100	> 100
14 (añadido, sin modificación; comparativo)	> 100	70	60	69	n.d.*	n.d.*

* no determinado, porque la composición de revestimiento había gelificado en una medida que impedía la aplicación a la superficie.

Estos resultados muestran que las composiciones de revestimiento de acuerdo con la invención tienen un tiempo de empleo útil de más de 24 horas y muestran buenas propiedades de película. La composición de control sin silano y la composición de control en la que el silano se añadió muy rápido, tenían un tiempo de empleo útil significativamente más corto.

La composición de control en la que se añadió rápidamente 14% de silano, se sometió a los mismos ensayos 2 y 4 semanas después de la adición de silano, con el fin de ver si las propiedades mejoraban tras almacenamiento (debido a que el silano reacciona lentamente con la superficie del sol). Sin embargo, los resultados muestran que ocurría lo contrario: el sol se volvía menos estable durante el almacenamiento, como se muestra en la siguiente tabla 2.

Tabla 2: WDR, 24 horas después de la aplicación de la composición de control en la que se había añadido rápidamente 14% de silano al sol de sílice

	Tiempo entre mezclamiento y aplicación sobre el sustrato:				
	- (reciente)	1 hora	2 horas	4 horas	6 horas
Semana 2	43	90	52	41	n.d.*
Semana 4	6	8	5	4	n.d.*

* no determinado, porque la composición de revestimiento había gelificado en una medida que impedía la aplicación a la superficie.

La resistencia al óxido blanco se determinó usando condiciones extremas manteniendo los sustratos revestidos durante 24 horas en una cámara de condensación en un ángulo de 45° por encima de un baño de agua a 45°C. Durante este ensayo, el vapor de agua condensa sobre los sustratos revestidos y el agua condensada resbala a lo largo del sustrato de nuevo al baño de agua.

Después de 24 horas, se inspeccionó visualmente la formación de óxido blanco en los sustratos revestidos. El nivel de óxido blanco se refiere al porcentaje de superficie específica cubierta con óxido blanco. Los resultados se presentan en la tabla 3. Se usó un sustrato revestido con un revestimiento que contenía sol de sílice sin modificar como control.

Tabla 3: Resistencia al óxido blanco

Silano (% en peso)	Nivel de óxido blanco (%):
0	50-75
2*	50
8	10
10	10
12	5
14	1
20*	< 0,1

*comparativo

5 Esta tabla muestra que las composiciones de acuerdo con la presente invención muestran mejor resistencia al óxido blanco. Los mejores resultados se obtuvieron con soles de sílice modificados con 14-20% del compuesto de silano. Incluso después de la exposición al exterior durante 5 meses, no se observó óxido blanco en estos revestimientos.

Sin embargo, la composición de revestimiento que contenía el sol de sílice modificado con 20% en peso de compuesto de silano, tenía tendencia a la formación de óxido rojo, aparentemente debido a que la composición de revestimiento caía del sustrato debido a las propiedades de película reducidas.

REIVINDICACIONES

1. Composición de revestimiento adecuada para el revestimiento de un sustrato metálico, preferiblemente acero, que está destinado a la fabricación y al sobre-revestimiento, comprendiendo dicha composición (i) polvo de cinc y/o una aleación de cinc y (ii) un sol de sílice modificado que comprende partículas de sílice coloidal modificadas con 8-18% en peso de uno o más compuestos de silano, basado en el peso seco combinado del/de los compuestos de silano y las partículas de sílice coloidal, y que se puede obtener por adición de dicho/dichos compuestos de silano a un sol de sílice con una velocidad como máximo de 20 moléculas de silano por nm^2 de superficie de sílice coloidal por hora, y en donde dicho uno o más compuestos de silano están prehidrolizados.
2. Una composición de revestimiento según la reivindicación 1, en donde el/los compuestos de silano se añaden al sol de sílice con una velocidad como máximo de 5 moléculas por nm^2 de superficie de sílice coloidal por horas.
3. Una composición de revestimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde el/los compuestos de silano se añaden al sol de sílice a una temperatura de al menos 50°C.
4. Una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos 60% en peso de los compuestos de silano presentes en el sol de sílice están unidos o conectados a la superficie de partículas de sílice coloidal.
5. Una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sol de sílice se modifica adicionalmente con alúmina.
6. Una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el sol de sílice modificado con uno o más compuestos de silano tiene una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ de al menos 6:1, en donde M representa el total de los iones de metal alcalino y amonio.
7. Una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas de sílice coloidal en el sol de sílice modificado con uno o más compuestos de silano tiene un diámetro medio de partículas entre 3 y 22 nm.
8. Una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el compuesto de silano es un compuesto de silano funcionalizado con epoxi.
9. Una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además comprende hasta 30% en peso de una resina orgánica, basado en el contenido de sólidos de los componentes formadores de película.
10. Una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un pH en el intervalo de 9 a 11.
11. Un procedimiento para preparar una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende las etapas de
 - (i) añadir al menos un compuesto de silano prehidrolizado a un sol de sílice con una velocidad como máximo de 20 moléculas de silano por nm^2 de superficie de sílice coloidal por hora para formar un sol de sílice modificado con silano, y
 - (ii) añadir cinc y/o aleación de cinc y opcionalmente otros componentes al sol de sílice modificado con silano.
12. Sustrato metálico revestido con una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10.