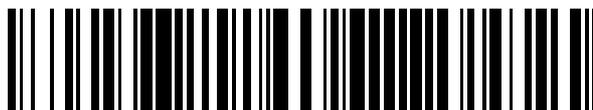


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 492 567**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

C23C 22/83 (2006.01)

C23C 22/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2006 E 06724308 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 1874980**

54 Título: **Procedimiento para formar un revestimiento de conversión libre de cromato y bien visible para magnesio y aleaciones de magnesio**

30 Prioridad:

14.04.2005 US 106028

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

09.09.2014

73 Titular/es:

**CHEMETALL GMBH (100.0%)
TRAKEHNER STRASSE 3
60487 FRANKFURT AM MAIN, DE**

72 Inventor/es:

OSTROVSKY, ILYA

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 492 567 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 para formar un revestimiento de conversión libre de cromato y bien visible para magnesio y aleaciones de magnesio

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para formar un revestimiento de conversión libre de cromato y bien visible sobre superficies de magnesio y aleaciones de magnesio, a una composición para ese fin, y a un método de uso de los artículos recubiertos que tienen superficies de magnesio o de cualquier aleación de magnesio. Más en general, se refiere al campo de la protección de superficies metálicas y, en particular, a tratamientos de superficie que incrementan la resistencia a la corrosión y la adhesión de pinturas a superficies de magnesio y aleaciones de
10 magnesio.

Antecedentes de la invención

15 El magnesio y las aleaciones de magnesio son de utilidad específicamente para fabricar muchos componentes de escaso peso, así como muchos componentes críticos para aplicaciones importantes, por ejemplo para la fabricación de elementos estructurales secundarios para aviones, así como de componentes para vehículos y dispositivos electrónicos, debido a su escaso peso y resistencia.

Uno de los inconvenientes importantes del magnesio y aleaciones de magnesio es su sensibilidad a la corrosión. La exposición a condiciones químicas peligrosas determina que las superficies ricas en magnesio experimenten una rápida corrosión. La corrosión es antiestética y reduce la resistencia.

20 Un método utilizado habitualmente para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas es la pintura. Cuando la superficie metálica está protegida del contacto con agentes corrosivos por una capa gruesa de pintura, se previene la corrosión. Sin embargo, muchos tipos de pintura no se unen correctamente a las superficies de magnesio y aleaciones de magnesio.

25 En la técnica se conoce bien la utilidad de métodos basados en la conversión química de una superficie metálica exterior, utilizando soluciones de cromato, para tratar superficies de magnesio y aleaciones de magnesio, con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión y la adhesión de la pintura; véanse, por ejemplo, la Patente de EE.UU. Nº 2.035.380 o la Patente de EE.UU. Nº 3.457.124. Los revestimientos que contienen cromatos están provistos en su mayoría de color y son perfectamente visibles. Sin embargo, la resistencia a la corrosión de las superficies ricas en magnesio tratadas es típicamente muy baja - a diferencia de otros sustratos metálicos recubiertos con un revestimiento de cromato - y los perjuicios medioambientales, así como los riesgos para los seres vivos que suponen
30 las soluciones de cromato constituyen inconvenientes definitivos de estos métodos.

35 Se han descrito varios métodos para tratar superficies metálicas usando revestimientos de conversión libres de cromato, por ejemplo en la Patente de EE.UU. Nº 5.292.549, Patente de EE.UU. Nº 5.750.197, Patente de EE.UU. Nº 5.759.629 y Patente de EE.UU. Nº 6.106.901. Las soluciones de silano no son perjudiciales para el medio ambiente y confieren una excelente resistencia a la corrosión a las superficies metálicas tratadas. El silano de la solución se une a la superficie metálica tratada, formando una capa sobre la que se pueden aplicar adicionalmente polímeros que se utilizan habitualmente tales como pinturas o adhesivos; véase la Patente de EE.UU. Nº 5.750.197.

La Patente de EE.UU. Nº 6.777.094 enseña a proporcionar un pretratamiento de silano sobre magnesio y aleaciones de magnesio. Aunque el tratamiento descrito ofrece una excelente adhesión de la pintura y protección contra la corrosión, el revestimiento es transparente y requiere métodos especiales de control on-line.

40 Muchas de las presentes tecnologías de tratamiento libre de cromato se basan en metales del Grupo IV del Sistema Periódico de Elementos Químicos tales como titanio, circonio o hafnio, una fuente de ion fluoruro y un ácido mineral para el ajuste de pH. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. Nº 3.964.936 describe el uso de circonio, fluoruro, ácido nítrico y boro para producir un revestimiento de conversión uniforme, incoloro y transparente para aluminio. La Patente de EE.UU. Nº 4.148.670 describe un revestimiento de conversión transparente que comprende circonio,
45 fluoruro y fosfato. La Patente de EE.UU. Nº 4.273.592 se refiere a un revestimiento que comprende circonio, fluoruro y un compuesto polihidroxi C₁₋₇, en donde la composición está esencialmente libre de fosfato y boro. La Patente de EE.UU. Nº 6.083.309 hace referencia a un revestimiento que comprende metales del Grupo IV tales como circonio en combinación con uno o múltiples aniones distintos del flúor, en tanto que los fluoruros se excluyen específicamente de los procesos y composiciones por encima de determinados niveles. La carencia principal de
50 estos revestimientos de conversión es, una vez más, la ausencia de color y visibilidad, dado que los revestimientos son en su totalidad transparentes e incoloros o prácticamente incoloros.

El documento EP 1405933 A1 describe una composición y método de tratamiento para el tratamiento de superficie de un metal que contiene hierro y/o cinc, pero solamente para el caso de superficies de aleaciones de magnesio. El documento WO 99/60188 A1 se refiere a composiciones líquidas acuosas para tratar metales ligeros y aleaciones de

metales ligeros, así como procedimientos para formar un revestimiento que reduce la corrosión, basado en permanganato y compuestos hidrosolubles de Ti/Zr.

5 Revestimientos de conversión libres de cromato, y bien visibles, recientemente descritos incluyen, además de los metales del Grupo IV del Sistema Periódico de Elementos Químicos y de los fluoruros, también cualquier componente especial que imparta color tal como una tinción de alizarina en la Patente de EE.UU. N° 6.464.800, y tales como el ácido permangánico y sus sales hidrosolubles, en la Patente de EE.UU. N° 6.485.580.

10 No se prefiere el uso del ácido permangánico debido a que su efecto colorante es demasiado intenso y sus impurezas son difíciles de evitar y retirar. No obstante, la carencia principal de las composiciones que contienen ácido permangánico o cualquiera de sus sales es una baja estabilidad en contacto con una superficie rica en magnesio, de manera que requiere la adición de al menos un agente secuestrante y un uso abundante de sustancias químicas.

La adición de tinciones orgánicas a soluciones del procedimiento da lugar habitualmente a costos mayores del revestimiento, a composiciones complejas y a dificultades para controlar la solución del procedimiento por métodos ópticos tales como la fotometría.

15 Además, un inconveniente crítico de los revestimientos de conversión libres de cromato basados en los metales del Grupo IV del Sistema Periódico de Elementos Químicos es la muy baja adhesión del revestimiento de conversión formado a los recubrimientos de fluoropolímeros. Habitualmente, se utilizan revestimientos anodizantes o revestimientos de fosfato como revestimientos de pretratamiento de superficies ricas en magnesio, a menudo antes de un revestimiento con PTFE.

20 También se utilizan revestimientos anodizantes o revestimientos de fosfato como revestimientos de pretratamiento, antes de la aplicación de revestimientos autolubricantes tales como MoS₂ o recubrimientos que contienen grafito sobre componentes metálicos deslizantes, así como en tecnologías de moldeo tales como embutición profunda o forjado.

25 Los revestimientos anodizantes, así como la mayoría de los revestimientos de fosfato, son bien visibles sobre superficies ricas en magnesio. Sin embargo, como bien lo saben los expertos en la técnica, los revestimientos de conversión de fosfato cristalino gruesos a menudo son incapaces de formar capas sobre las superficies de magnesio que muestren resistencia a la corrosión y adhesión de la pintura en grado suficiente. Proporcionar una tecnología anodizante para superficies ricas en magnesio requiere un equipo complejo y costoso.

30 Sería muy conveniente disponer de un método para tratar el magnesio y aleaciones de magnesio con una composición libre de complicaciones y estable, que permita formar una capa de revestimiento bien visible y que tenga al menos la misma resistencia a la corrosión y al menos la misma adhesión del revestimiento de conversión a recubrimientos de pintura, recubrimientos en polvo, electrorrevestimientos (*e-coats*), recubrimientos que contienen fluoropolímeros, capas autolubricantes tales como revestimientos que contienen MoS₂ o revestimientos de conversión similares al grafito, y capas adhesivas usadas típicamente en la técnica para superficies ricas en magnesio.

35 Ahora se ha encontrado que las composiciones acuosas que contienen ácido fluorosilícico y un agente de ajuste de pH forman revestimientos transparentes invisibles y principalmente incluso incoloros, o no forman revestimientos sobre superficies sobre aluminio, aleaciones de aluminio, acero y cinc, pero las mismas composiciones o composiciones modificadas forman revestimientos grises o negros bien visibles, libres de grietas, con un aspecto no metálico mate sobre superficies de magnesio o aleaciones de magnesio.

Compendio de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para formar un revestimiento de conversión libre de cromato bien visible sobre superficies de magnesio o aleaciones de magnesio, que comprende las etapas de:

- 45 a) proporcionar superficies limpias de magnesio o aleaciones de magnesio,
 b) hacer contactar dichas superficies con una solución del procedimiento,
 c) en donde dicha solución del procedimiento es una solución acuosa o una dispersión acuosa con un pH en el intervalo de 0,5 a 5 y que comprende:
- 50 i) al menos un ácido fluorosilícico,
 ii) al menos un agente hidrosoluble para ajustar el pH,
 iii) opcionalmente, al menos un tensioactivo, y
 iv) opcionalmente, aluminio como cationes o como al menos un compuesto o cualquier combinación de los mismos

en donde el agente para ajustar el pH es al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano alcalino que se selecciona de sustancias tales como las que tienen al menos un grupo amino, y que tienen al menos un grupo ureido, que tienen al menos un grupo imino, o que tienen cualquier mezcla de estos grupos,

- 5 d) en donde se forma un revestimiento bien visible con la ayuda de la solución del procedimiento y en donde, opcionalmente en una etapa e) o en las etapas e), f) y, opcionalmente cualquiera de una o múltiples etapas adicionales, se puede aplicar al menos un revestimiento adicional en cada una de ellas.

10 Por último, la presente invención se refiere a un método de uso de un artículo que tiene al menos en una parte de su superficie metálica una superficie de magnesio o de cualquier aleación de magnesio, que está recubierta con al menos un revestimiento según la invención para aviones, naves aeroespaciales, misiles, vehículos, trenes, dispositivos electrónicos, aparatos, construcción, equipamiento militar o equipamiento deportivo. Este procedimiento es excelente para recubrir especialmente las superficies metálicas internas de tubos y marcos tales como cuadros de bicicleta, en donde resulta sencillo proteger las superficies metálicas exteriores mediante un sistema de pintura. Resulta mucho más fácil aplicar un revestimiento grueso según la invención que por medio de un procedimiento de anodización.

15 Es más preferido un agente adicional para ajustar el pH, al menos una sustancia seleccionada del grupo que consiste en hidróxidos metálicos e hidróxido de amonio. Opcionalmente, la composición puede incluir una fuente de aluminio tal como fluoruro de aluminio o al menos un tensioactivo que tenga al menos una cadena de longitud media o larga, o cualquier combinación de los mismos.

20 Según las enseñanzas de la presente invención, se ofrece una composición útil para aumentar la resistencia a la corrosión y la adhesión del magnesio y aleaciones de magnesio a un recubrimiento de pintura, un recubrimiento en polvo, un electrorrevestimiento (*e-coat*) con una capa de pintura electroconductora (= electrorrevestimiento), un recubrimiento de fluoropolímero, una capa que contiene un autolubricante y una capa de unión adhesiva.

Descripción detallada de la invención

25 Las superficies que se van a revestir son superficies compuestas al menos en parte de magnesio, de cualquier aleación de magnesio o cualquier combinación de los mismos. Es preferible que estas superficies ricas en magnesio no estén anodizadas, puesto que tales superficies típicamente no liberan suficientes cationes de magnesio en un ataque químico.

30 De acuerdo con las enseñanzas de la presente invención, se ofrece una composición acuosa, especialmente una solución acuosa, que es de utilidad para el revestimiento de conversión libre de cromato de magnesio y aleaciones de magnesio con esta composición. La composición determina la formación de un revestimiento bien visible. La composición acuosa puede ser una solución o dispersión, pero a menudo es una solución. La composición acuosa comprende un ácido fluorosilícico tal como ácido tetrafluorosilícico o ácido hexafluorosilícico, o ambos, y tiene un pH en el intervalo de 0,5 a 5. Incluye al menos un agente de ajuste del pH. Preferiblemente, el ácido que se agrega o que contiene la solución del procedimiento es o es de forma predominante ácido hexafluorosilícico. Alternativamente, sin embargo, la solución del procedimiento puede contener también un contenido menor o, rara vez, un contenido mayor de ácido tetrafluorosilícico, o contener solamente este compuesto, tal como se menciona en el apartado i). Un contenido de cualquier ácido fluorosilícico es un ingrediente necesario para la solución del procedimiento según la invención, que se agrega preferiblemente en forma de un ácido y no o sólo en menor contenido en forma de una sal tal como fluorosilicato de amonio, fluorosilicato sódico, fluorosilicato de potasio, fluorosilicato de magnesio o cualquier combinación de éstos, puesto que estas sales pueden incrementar fácilmente el pH hasta valores relativamente altos.

40 La concentración del al menos un ácido fluorosilícico en la solución del procedimiento está, preferiblemente, en el intervalo de 1 a 100 g/l, más preferiblemente en el intervalo de 2 a 84 g/l o de 4 a 72 g/l, de forma especialmente preferida en el intervalo de 6 a 62 g/l o de 10 a 51 g/l, a menudo en el intervalo de 15 a 45 g/l o desde 18 a 40 g/l, especialmente al menos 1,2 g/l, al menos 2 g/l, al menos 3 g/l, al menos 5 g/l, al menos 8 g/l, al menos 12 g/l, al menos 16 g/l, al menos o hasta 20 g/l, al menos o hasta 25 g/l, hasta 30 g/l, hasta 40 g/l, hasta 50 g/l, hasta 60 g/l, hasta 70 g/l, hasta 80 g/l, hasta 85 g/l, hasta 90 g/l o hasta 95 g/l, o cualquier combinación de los mismos.

45 Sin embargo, puede haber más de un contenido de cualquier fluoroácido de boro, aluminio, titanio, hafnio, circonio o cualquier combinación de los mismos. Se ha encontrado que si dicho contenido es significativamente menor que la cantidad del ácido fluorosilícico no afecta de manera importante a la estabilidad de la solución del procedimiento y a menudo no influye significativamente sobre las propiedades del revestimiento formado por los mismos. Preferiblemente, la citada solución acuosa está esencialmente libre de metales del Grupo IV en muchas realizaciones. Los metales del Grupo IV del Sistema Periódico de Elementos Químicos tales como titanio, hafnio y circonio pueden estar presentes, por ejemplo, en forma de cualquier fluoruro complejo. Se pueden generar en la solución del procedimiento por la reacción de la solución del procedimiento con elementos de aleación de las superficies de aleación de magnesio, o se pueden agregar a la solución del procedimiento preferiblemente en una pequeña cantidad, o ambos.

En muchas realizaciones, la solución del procedimiento contiene o se le agrega una cantidad de cationes o de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en boro, titanio, hafnio y circonio. En otras realizaciones, el contenido de tales cationes y compuestos puede ser esencialmente nulo o inexistente. Preferiblemente, dicha solución acuosa está esencial o totalmente libre de cationes y compuestos de metales del Grupo IV del Sistema Periódico de Elementos Químicos.

Según una característica de la presente invención, el citado agente para ajustar el pH se agrega en la cantidad necesaria para ajustar la solución a un pH en el intervalo de 0,5 a 5, más preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 4 y, de forma todavía más preferida, en el intervalo de 1 a 3, mucho más preferible a un valor en el intervalo de 1,2 a 2,8 y, de forma especialmente preferida, a un valor en el intervalo de 1,5 a 2,5. Preferiblemente, el pH de la solución del procedimiento está en el intervalo de 0,8 a 4, todavía más preferiblemente está en el intervalo de 1 a 3. De manera especialmente preferida, el pH de la solución del procedimiento se ajusta a un pH en el intervalo de 1 a 2 o de 1,5 a 2,5. Con un pH muy superior a 4, puede suceder en ocasiones que no se desarrolle un revestimiento grueso, o que se desarrolle un revestimiento inhomogéneo, o tan sólo un revestimiento no cerrado que exhiba algunas islas en el revestimiento o, incluso, que no se forme un revestimiento bien visible. El pH se puede medir con un electrodo convencional de pH, aunque este electrodo puede ser no demasiado preciso a estos intervalos bajos de pH, o con un contenido alto de fluoruro en la solución analizada, o ambos

Según una característica de la presente invención, se agrega al menos un agente adicional de ajuste de pH. El agente adicional de ajuste de pH se puede seleccionar del grupo que consiste en NH_4OH , LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, al menos un compuesto basado en cualquier amina, al menos un compuesto basado en cualquier imina, al menos un compuesto basado en cualquier amida o al menos un compuesto basado en cualquier imida. Sin la adición de un agente de ajuste de pH, la solución del procedimiento exhibirá a menudo un pH de aproximadamente 0,8 hasta aproximadamente 1,2, pero el agente de ajuste de pH contribuirá a elevar el pH a valores preferiblemente en el intervalo de 1,3 a 3, a menudo a un pH en el intervalo de 1,5 a 2,5.

En muchas realizaciones de la presente invención, no es necesario agregar a la solución del procedimiento ningún agente ácido de ajuste de pH que tenga un fuerte efecto ácido con el objetivo de reducir el pH. En muchas realizaciones, no es necesario agregar ningún agente no alcalino de ajuste del pH a la solución del procedimiento.

Si el pH es demasiado bajo, se produce un ataque químico de alta velocidad y una baja velocidad de revestimiento; si el pH es demasiado alto, la velocidad del ataque químico es baja y hay una alta velocidad de revestimiento. Por lo tanto, con frecuencia se prefiere un pH medio. En muchas realizaciones, es preferible tener una velocidad de revestimiento que sea mayor que la velocidad de ataque químico.

Si se agrega al menos un compuesto del agente adicional de ajuste de pH seleccionado del grupo que consiste en NH_4OH , LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, basado en cualquier amina, cualquier imina, cualquier amida y cualquier imida, la concentración de todos estos compuestos puede estar, preferiblemente, en el intervalo de 0,05 a 50 g/l, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 32 g/l o en el intervalo de 0,15 a 20 g/l, de forma especialmente preferida en el intervalo de 0,2 a 12 g/l, de 0,35 a 6,5 g/l o de 0,5 a 5,5 g/l, en especial al menos 0,6 g/l, al menos 0,8 g/l, al menos 1,0 g/l, al menos 1,2 g/l, al menos 1,4 g/l, al menos 1,6 g/l, al menos 1,8 g/l, al menos 2 g/l, al menos o hasta 2,2 g/l, al menos o hasta 2,4 g/l, al menos o hasta 2,6 g/l, al menos o hasta 2,8 g/l, al menos o hasta 3 g/l, al menos o hasta 3,2 g/l, al menos o hasta 3,4 g/l, al menos o hasta 3,6 g/l, al menos o hasta 3,8 g/l, al menos o hasta 4 g/l, hasta 4,5 g/l, al menos o hasta 5 g/l, hasta 7 g/l, hasta 9 g/l o hasta 14 g/l, o cualquier combinación de los mismos.

La concentración del al menos un compuesto seleccionado del grupo de silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos alcalinos está preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 50 g/l, más preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 45 g/l o en el intervalo de 0,5 a 40 g/l, de forma especialmente preferida en el intervalo de 0,8 a 35 g/l, en el intervalo de 1 a 30 g/l o en el intervalo de 1,2 a 25 g/l, con frecuencia incluso en el intervalo de 1,5 a 20 g/l, de 1,8 a 12 g/l o de 2 a 10 g/l, en especial al menos 0,6 g/l, al menos 0,9 g/l, al menos 1,3 g/l, al menos 1,6 g/l, al menos 2,1 g/l, al menos o hasta 2,5 g/l, al menos o hasta 3 g/l, al menos o hasta 3,5 g/l, al menos o hasta 4 g/l, al menos o hasta 4,5 g/l, al menos o hasta 5 g/l, al menos o hasta 6 g/l, al menos o hasta 7 g/l, al menos o hasta 8 g/l, al menos o hasta 9 g/l, hasta 11 g/l, hasta 13 g/l, hasta 15 g/l, hasta 18 g/l, hasta 22 g/l, hasta 24 g/l, hasta 28 g/l o hasta 32 g/l, o cualquier combinación de los mismos.

El revestimiento formado con una solución del procedimiento que contiene al menos un agente adicional de ajuste de pH, seleccionado del grupo que consiste en NH_4OH , LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, basado en cualquier amina, cualquier imina, cualquier amida y cualquier imida, puede mostrar a menudo una serie de pequeñas partículas en la parte superior del revestimiento, generando una microrrugosidad. El revestimiento es con frecuencia hidrófilo. Parece haber partículas formadas principalmente de manera irregular y algunas partículas redondeadas en la parte superior del revestimiento de conversión que se observan en la superficie de una superficie de aleación de magnesio AZ31 revestida con la solución del procedimiento 2, según la Tabla 1 (véase la Fig. 1, fotografía tomada con un microscopio electrónico de barrido). Este revestimiento tiene una muy alta microrrugosidad. En comparación con ella, la Figura 2 muestra un sellado de silano que cubre al menos en parte el revestimiento de conversión formado con la solución del procedimiento 2 según la Tabla 1, sobre una superficie de la aleación de magnesio AZ91. Esta figura

parece mostrar muchas partículas, de las cuales determinadas partículas singulares parecen tener un tamaño mayor de 20 μm , y exhibe una alta microrrugosidad en la superficie. La corrosión esencial de revestimientos formados por soluciones del procedimiento que contienen al menos un agente adicional de ajuste de pH seleccionado del grupo que consiste en NH_4OH , LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, basado en cualquier amina, cualquier imina, cualquier amida y cualquier imida, a menudo es suficientemente buena, lo que significa por ejemplo que en un ensayo de pulverización de niebla salina según la norma DIN 50021, y para un grosor de revestimiento de 15 a 20 μm , las primeras picaduras por corrosión se produjeron ya después de 7 horas de ensayo. Después de un periodo de ensayo de 24 horas, se había producido la corrosión de sólo 60 a 80% del área de superficie recubierta y estudiada. Si en una etapa adicional del procedimiento, a continuación, se forma para este tipo de revestimiento un sellado de silano sobre el revestimiento de conversión, en donde el silano contiene el producto OXSILAN® MG0611 de Chemetall GmbH, los paneles mostraron después de 24 horas de un ensayo de pulverización de niebla salina, en el caso de revestimientos delgados de aproximadamente 0,6 μm de grosor, aplicando una solución diluida de sellado de silano, una corrosión de la superficie de sólo 1 a 20% del área de superficie, en tanto que los paneles con un revestimiento grueso de aproximadamente 1 μm , sobre los que se aplicó un sellado concentrado de silano, mostraron una superficie corroída de incluso menos de 1% del área de superficie. Estos son datos excelentes de corrosión esencial para superficies ricas en magnesio.

El revestimiento formado con una solución del procedimiento que contiene al menos un agente de ajuste de pH seleccionado del grupo de silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos alcalinos puede exhibir, a menudo, el mismo aspecto microestructural o, incluso, menos microporos que están probablemente sellados por un revestimiento de silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos. Este revestimiento de conversión puede ser hidrófilo o hidrófobo o muy hidrófobo, dependiendo de los tipos y cantidades de silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos presentes en la solución del procedimiento.

En este documento, el silano/silanol/siloxano/polisiloxano se denomina a menudo "silano" para facilitar la redacción. Preferiblemente, se puede agregar un silano hidrosoluble que no debe ser hidrolizado en grado importante, pero sí puede haber sido pre-hidrolizado antes de su adición a la solución del procedimiento. Se puede agregar un silano esencialmente no hidrolizado, parcialmente hidrolizado, mayoritariamente hidrolizado o casi completa o totalmente hidrolizado. Sin embargo, este silano puede tener ya incluso cualquier contenido de cualquier silanol o cualquier silanol correspondiente, o de cualquier siloxano o cualquier siloxano correspondiente, o cualquier combinación de los mismos. Por otra parte, se puede agregar fundamentalmente un siloxano o un polisiloxano o cualquier combinación de los mismos, o cualquier combinación de los mismos con al menos un silano o con cualquier silanol, o cualquier mezcla de estos. Preferiblemente, estos siloxanos o polisiloxanos, o cualquier combinación de los mismos, tienen una cadena relativamente corta como para poder condensarse más. El silano usado puede ser un sistema de proceso sol-gel y, opcionalmente, puede ser curado después de la aplicación, por ejemplo a una temperatura de al menos 180°C. En especial a partir de un sistema de proceso sol-gel se puede generar sílice.

Dicho al menos un silano alcalino se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos correspondientes a silanos que tienen al menos un grupo amino, al menos un grupo imino, al menos un grupo ureido o cualquier combinación de los mismos. Los silanos se hidrolizarán en su mayor parte en silanoles y formarán siloxanos o polisiloxanos o ambos, especialmente durante el secado del revestimiento de conversión.

Más preferiblemente, dicho silano alcalino hidrolizado se selecciona del grupo que consiste en:

aminoalquil-trialcoxisilanos,
 aminoalquil-aminoalquil-trialcoxisilanos,
 silanos triaminofuncionales,
 bis-trialcoxisilil-alquilaminas,
 (gamma-trialcoxisililalquil)-dialquilenotriaminas,
 N-(aminoalquil)-aminoalquil-alquil-dialcoxisilanos,
 N-fenil-aminoalquil-trialcoxisilanos,
 N-alquil-amino-isoalquil-trialcoxisilanos,
 4-amino-dialquil-alquil-trialcoxisilanos,
 4-amino-dialquil-alquil-alquil-dialcoxisilanos,
 poliaminoalquil-alquil-dialcoxisilanos,
 ureido-alquil-trialcoxisilanos, así como
 sus correspondientes silanoles, siloxanos y polisiloxanos.

De forma mucho más preferida, dicho silano alcalino se selecciona del grupo que consiste en:

aminopropil-trietoxisilanos,
 aminopropil-trimetoxisilanos,
 silanos triaminofuncionales,
 bis-trietoxisilil-propilaminas,

bis-trimetoxisilil-propilaminas,
 N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiletil-dimetoxisilanos,
 N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropilmetil-dimetoxisilanos,
 N-fenil-aminopropil-trietoxisilanos,
 5 N-fenil-aminopropil-trimetoxisilanos,
 N-etil-gamma-amino-isobutil-trietoxisilanos,
 N-etil-gamma-amino-isobutil-trimetoxisilanos,
 4-amino-3,3-dimetilbutil-trietoxisilanos,
 4-amino-3,3-dimetilbutil-trimetoxisilanos,
 10 4-amino-3,3-dimetilbutil-metil-dietoxisilanos,
 4-amino-3,3-dimetilbutil-metil-dimetoxisilanos,
 4-amino-3,3-dimetilbutil-etil-dietoxisilanos,
 4-amino-3,3-dimetilbutil-etil-dimetoxisilanos,
 ureido-propil-trietoxisilanos,
 15 ureido-propil-trimetoxisilanos, así como
 sus correspondientes silanoles, siloxanos y polisiloxanos.

De forma muy especialmente preferida, el al menos un silano alcalino hidrolizado se selecciona del grupo que consiste en:

20 aminopropil-trietoxisilanos,
 aminopropil-trimetoxisilanos,
 ureido-propil-trietoxisilanos,
 ureido-propil-trimetoxisilanos,
 bis-trietoxisilil-propilaminas,
 bis-trimetoxisilil-propilaminas, así como
 25 sus correspondientes silanoles, siloxanos y polisiloxanos.

La adición de aluminio en forma de cationes o, al menos, de un compuesto o como una combinación de los mismos, preferiblemente en forma de fluoruro de aluminio, es necesaria para iniciar el procedimiento de revestimiento con una solución reciente del procedimiento, con el fin de formar un revestimiento de al menos un fluoruro de MgAl o un revestimiento que sea una mezcla de diferentes compuestos que contiene al menos un fluoruro de MgAl.
 30 Probablemente, este al menos un fluoruro de MgAl es bien visible. Probablemente, el contenido de magnesio del al menos un fluoruro de MgAl es mayor que el contenido de aluminio. Parece ser necesaria una adición de aluminio si no existe ninguna otra fuente de aluminio tales como aleaciones de magnesio que contengan una determinada cantidad de aluminio, con el fin de obtener aluminio por el ataque químico de la solución ácida del procedimiento. Según una característica adicional de la presente invención, se puede agregar opcionalmente fluoruro de aluminio a la composición. Se recomienda la adición de un fluoruro de aluminio cuando se tratan aleaciones de magnesio libres
 35 de aluminio tales como ZK60 o MA-14.

La concentración de los cationes de aluminio o de compuestos de aluminio, o de cualquier combinación de los mismos en la solución del procedimiento, calculada como fluoruro de aluminio AlF_3 está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 50 g/l, más preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 40 g/l o de 0,5 a 30 g/l y, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 0,7 a 20 g/l, de 0,8 a 10 g/l o de 1 a 8 g/l, especialmente al menos 0,6 g/l,
 40 al menos 0,9 g/l, al menos 1,2 g/l, al menos 1,6 g/l, al menos 2 g/l, al menos o hasta 2,5 g/l, al menos o hasta 3 g/l, al menos o hasta 3,5 g/l, al menos o hasta 4 g/l, al menos o hasta 4,5 g/l, al menos o hasta 5 g/l, hasta 7 g/l, hasta 10 g/l, hasta 12 g/l, hasta 15 g/l, hasta 18 g/l, hasta 24 g/l, hasta 28 g/l, hasta 32 g/l o hasta 36 g/l, o cualquier combinación de los mismos.

45 En muchas realizaciones, el contenido de magnesio en forma de cationes de magnesio, o como compuestos de magnesio o cualquier combinación de los mismos en la solución del procedimiento no se agrega de manera intencional, ni siquiera de forma parcial. Típicamente, el contenido en la solución del procedimiento deriva en su mayor parte, casi totalmente o por completo del ataque químico de las superficies ricas en magnesio con la solución ácida del procedimiento. Por lo tanto, la solución reciente del procedimiento con frecuencia no contendrá magnesio o
 50 sólo trazas de magnesio, en función del tipo de agua que se agrega. La solución del procedimiento usada ("el baño") puede contener, además, una pequeña cantidad de magnesio por arrastre de la circulación de agua que contiene impurezas, o de soluciones del procedimiento utilizadas. El contenido de magnesio típicamente puede estar en el intervalo de 0,001 a 50 g/l.

Según una característica de la presente invención, se puede agregar opcionalmente al menos un tensioactivo a la composición. "Tensioactivo" significará cualquier sustancia orgánica que se pueda usar en detergentes y que se agrega debido, por ejemplo, a sus propiedades tensioactivas, y que comprende uno o múltiples grupos hidrófilos y uno o múltiples grupos hidrófobos. Dicho tensioactivo se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en tensioactivos anfóteros, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos y tensioactivos no iónicos. El o los tensioactivos pueden ser, más preferiblemente, al menos un compuesto oligómero o polímero. En algunas

realizaciones, el al menos un tensioactivo agregado tiene una molécula de al menos una cadena de longitud media, de longitud larga o, incluso, ambas, lo que significará una cadena con 8 a 18 átomos de carbono o, respectivamente, una cadena con 20 a 30 átomos de carbono. Estos tensioactivos de cadena media o larga pueden tener un efecto similar al de la adición de un polímero orgánico, y puede influir para que el revestimiento de conversión sea más homogéneo, para formar un revestimiento más grueso, para que tenga una mejor resistencia a la corrosión y adhesión de la pintura, así como para tener partículas de menos tamaño que en ausencia de tal(es) tensioactivo(s).

En algunas realizaciones, el o los tensioactivos agregados pueden ser tensioactivos tales como los que se usan típicamente para la limpieza en general o en el tratamiento de superficie de superficies metálicas. En algunas otras realizaciones, además o como alternativa a tales tensioactivos, se agregan uno o múltiples tensioactivos que exhiben al menos una cadena de longitud media o larga en la molécula. Preferiblemente, se vigilará que durante la adición del al menos un tensioactivo y su contenido a la solución del procedimiento, para las condiciones seleccionadas del procedimiento, no se genere espuma o ésta esté en una cantidad limitada que sea tolerable. Si es preciso, se puede agregar además al menos un agente antiespumante, en especial si hay una alta producción de gas en la solución del procedimiento.

La solución del procedimiento puede contener preferiblemente el al menos un tensioactivo en una concentración en el intervalo de 0,008 a 2,5 g/l o en el intervalo de 0,01 a 2 g/l, muy preferiblemente en el intervalo de 0,012 a 1,5 g/l o en el intervalo de 0,015 a 1 g/l, en especial al menos 0,018 g/l, al menos 0,02 g/l, al menos 0,025 g/l, al menos 0,03 g/l, al menos 0,05 g/l, al menos 0,075 g/l, al menos 0,1 g/l, al menos 0,15 g/l, al menos 0,2 g/l, hasta 0,5 g/l, hasta 0,8 g/l, hasta 1,2 g/l o hasta 1,8 g/l, o en cualquier combinación de los mismos.

El al menos un tensioactivo se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en tensioactivos anfóteros, tensioactivos aniónicos, tensioactivos no iónicos y tensioactivos catiónicos. El tensioactivo puede ser un compuesto oligómero o polímero. "Tensioactivo" significará cualquier sustancia o preparación orgánica que se pueda usar en detergentes y que se agrega, por ejemplo, debido a sus propiedades tensioactivas, y que comprende uno o múltiples grupos hidrófilos y uno o múltiples grupos hidrófobos de naturaleza y tamaño tales que son capaces de formar micelas.

El al menos un tensioactivo no iónico se puede seleccionar de alcoholes alquílicos etoxilados, alcoholes alquílicos etoxilados-propoxilados, alcoholes alquílicos etoxilados con bloqueo del grupo terminal y alcoholes alquílicos etoxilados-propoxilados con bloqueo del grupo terminal, alquilfenoles etoxilados, alquilfenoles etoxilados-propoxilados, alquilfenoles etoxilados con bloqueo del grupo terminal y alquilfenoles etoxilados-propoxilados con bloqueo del grupo terminal, alquilaminas etoxiladas, ácidos alcanoicos etoxilados y ácidos alcanoicos etoxilados-propoxilados y copolímeros en bloque, así como poliglucósidos alquílicos que comprenden al menos un bloque de óxido de polietileno y al menos un bloque de óxido de polipropileno. Según una característica de la presente invención, el o los tensioactivos pueden ser al menos un tensioactivo no iónico con 3 a 100 grupos monómeros seleccionados de óxido de etileno, grupos monómeros de óxido de propileno o sus mezclas, especialmente con hasta 300 átomos de carbono o con hasta 200 átomos de carbono, en donde la cadena larga puede ser una cadena simple, una cadena doble, una multiplicidad de cadenas, una disposición regular o irregular de grupos monómeros de óxido de etileno, grupos monómeros de óxido de propileno, un copolímero en bloque, o sus combinaciones, en donde las cadenas pueden ser cadenas lineales sin o con grupos laterales más pequeños o más grandes, en donde el tensioactivo puede tener opcionalmente un grupo alquilo con 6 hasta 24 átomos de carbono, muy preferiblemente éteres de polioxialquileo.

Según otra característica de la presente invención, el o los tensioactivos pueden ser al menos un tensioactivo no iónico seleccionado de poliglucósidos de alquilo que tienen un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 18 en cada cadena y que tiene al menos una cadena que puede ser independiente de la otra, lineal o ramificada, y que tiene un número promedio de 1 a 5 unidades de al menos un glucósido, en donde las unidades del al menos un glucósido puede estar unida por enlaces glucosídicos al grupo alquilo.

Preferiblemente, dicho tensioactivo es un tensioactivo no iónico que tiene 3 a 100 grupos monómeros seleccionados del grupo que consiste en grupos monómeros de óxido de etileno y grupos monómeros de óxido de propileno, especialmente con hasta 300 átomos de carbono, en donde la cadena larga puede ser una cadena simple, una cadena doble, una multiplicidad de cadenas, una disposición regular o irregular de grupos monómeros de óxido de etileno, grupos monómeros de óxido de propileno, un copolímero en bloque, o sus combinaciones, en donde las cadenas pueden ser cadenas lineales sin o con grupos laterales más grandes, en donde el tensioactivo puede tener opcionalmente un grupo alquilo con 6 hasta 24 átomos de carbono, en especial con 8 a 20 átomos de carbono. Más preferiblemente, dicho tensioactivo es un éter de polioxialquileo, muy preferiblemente un éter de polioxialquileo seleccionado del grupo que consiste en éteres oleílicos de polioxietileno, éteres cetílicos de polioxietileno, éteres estearílicos de polioxietileno, éteres dodecílicos de polioxietileno tales como éter de oleilo (10) de polioxietileno, comercializado con el nombre Brij® 97.

Preferiblemente, la solución del procedimiento contiene al menos un tensioactivo no iónico que tiene 3 a 100 grupos monómeros seleccionados de grupos monómeros de óxido de etileno y óxido de propileno, con hasta 15.000 átomos de carbono, en donde el tensioactivo contiene al menos una cadena larga que puede ser una cadena simple, una

5 cadena doble, una multiplicidad de cadenas, una disposición regular o irregular de grupos monómeros de óxido de etileno, grupos monómeros de óxido de propileno, un copolímero en bloque, o cualquiera de sus combinaciones, en donde la al menos una cadena pueden ser una cadena lineal sin o con grupos laterales más grandes, y en donde el tensioactivo puede tener opcionalmente un grupo alquilo con 6 hasta 24 átomos de carbono.

Según una característica de la presente invención, el o los tensioactivos pueden ser al menos un tensioactivo aniónico

- 10 a) que tiene un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 6 a 24 en cada cadena y que tiene al menos una cadena que puede ser independiente de otra, una cadena lineal o ramificada y que, opcionalmente, tiene una parte alquilo de la molécula con uno o múltiples grupos aromáticos, y que tiene al menos un grupo sulfato por molécula, al menos un grupo sulfonato por molécula o al menos un grupo sulfato así como al menos un grupo sulfonato por molécula, o
- 15 b) (éter sulfatos) cuyos alcoholes alquílicos etoxilados o, respectivamente, alcoholes alquílicos etoxilados-propoxilados tienen un grupo sulfato, en donde el grupo alquilo de los alcoholes alquílicos - saturado o insaturado - con un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 6 a 24 en cada cadena y que tiene al menos una cadena que puede ser independiente de otra, una cadena lineal o ramificada, y en donde cada cadena de óxido de etileno puede tener un número promedio de 2 a 30 unidades de óxido de etileno, en donde puede haber al menos una cadena de óxido de propileno que tiene un número promedio de 1 a 25 unidades de óxido de propileno, en donde la parte alquilo de la molécula puede tener
- 20 opcionalmente uno o múltiples grupos aromáticos, uno o múltiples grupos fenólicos o una mezcla de al menos un grupo aromático y al menos un grupo fenólico, o
- 25 c) (éter fosfatos) cuyos alcoholes alquílicos etoxilados o, respectivamente, alcoholes alquílicos etoxilados-propoxilados tienen un grupo fosfato, en donde el grupo alquilo de los alcoholes alquílicos - saturado o insaturado - con un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 6 a 24 en cada cadena y que tiene al menos una cadena que puede ser independiente de otra, una cadena lineal o ramificada, y en donde cada cadena de óxido de etileno puede tener un número promedio de 2 a 30 unidades de óxido de etileno, en donde puede haber al menos una cadena de óxido de propileno que tiene un número promedio de 1 a 25 unidades de óxido de propileno, en donde la parte alquilo de la molécula puede tener
- 30 opcionalmente uno o múltiples grupos aromáticos, uno o múltiples grupos fenólicos o una mezcla de al menos un grupo aromático y al menos un grupo fenólico, o
- 35 d) (ésteres fosfato) cuyos uno o dos grupos alquilo, independientes entre sí - saturados o insaturados - tiene un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 18 en cada cadena, y tienen al menos una cadena que puede ser independiente de otra, una cadena lineal o ramificada, y en donde la parte alquilo de la molécula puede mostrar opcionalmente uno o múltiples grupos aromáticos, uno o múltiples grupos fenólicos o una mezcla de al menos un grupo aromático y al menos un grupo fenólico, en donde hay un grupo fosfato en cada molécula.

40 Según otra característica de la presente invención, el o los tensioactivos pueden ser al menos un tensioactivo anfótero que se puede seleccionar del grupo que consiste en óxidos de amina, betaínas e hidrolizados de proteínas.

Más preferiblemente, el al menos un tensioactivo exhibe al menos un grupo alquilo con un número promedio de átomos de carbono de al menos 8, al menos 10 o al menos 12, mucho más preferiblemente con un número promedio de átomos de carbono de al menos 14, al menos 16 o al menos 18 y, especialmente en algunos casos, con un número promedio de átomos de carbono de al menos 20, al menos 22 o, incluso, de al menos 24. Además,

45 se prefiere seleccionar un tensioactivo que exhiba más propiedades similares a las de un polímero, por ejemplo una alta viscosidad a elevada concentración.

Preferiblemente, la solución del procedimiento contiene al menos un tensioactivo no iónico que se selecciona de poliglucósidos alquílicos que tienen un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 18 en cada cadena y que tiene al menos una cadena que puede ser independiente

50 de otra, que puede ser una cadena lineal o ramificada, y en donde el tensioactivo tiene un número promedio de 1 a 5 unidades de al menos un glucósido, en donde las unidades del al menos un glucósido pueden estar unidas por enlaces glucosídicos al grupo alquilo.

Más preferiblemente, la solución del procedimiento contiene al menos un tensioactivo que se selecciona del grupo que consiste en éteres oleílicos de polioxi-etileno, éteres cetílicos de polioxi-etileno, éteres estearílicos de polioxi-etileno y éteres dodecílicos de polioxi-etileno, especialmente al menos un éter de polioxi-alquileo, muy

55 preferiblemente al menos un éter de oleilo (10) de polioxi-etileno.

De manera alternativa o adicional, la solución del procedimiento puede contener, preferiblemente, al menos un tensioactivo aniónico que tiene un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 6 a 24 en cada cadena y que tiene al menos una cadena que puede ser independiente de otra, que es una cadena lineal o ramificada y que tiene, opcionalmente, una parte alquilo de la molécula con uno o múltiples grupos aromáticos y que tiene al menos un grupo sulfato por molécula, al menos un grupo sulfonato por molécula o al menos un grupo sulfato y al menos un grupo sulfonato por molécula.

No obstante, existe una serie de variaciones posibles de las composiciones de la presente invención, mediante la adición de al menos un componente adicional. La solución del procedimiento que es una solución o dispersión, puede contener adicionalmente cualquier sol, cualquier gel, cualquier coloide, cualquier partícula, cualquier nanopartícula o cualquier combinación de los mismos. El sol, gel, coloide o cualquier combinación de estos contenidos en la solución del procedimiento puede tener preferiblemente como base compuestos de silicio, compuestos de aluminio, compuestos de titanio, compuestos de circonio y cualquier combinación de los mismos. Las partículas o nanopartículas, o ambas, que se vayan a agregar son preferiblemente inorgánicas, más preferiblemente se seleccionan del grupo que consiste en carburos tales como carburo de silicio, nitruros tales como nitruro de boro, lubricantes tales como sulfuro de molibdeno, óxidos tales como alúmina, sílice, titania y circonia, así como silicatos. Por otra parte, también se pueden agregar a la solución del procedimiento finas partículas de fluoropolímero tal como PTFE.

Adicionalmente, se puede agregar a la solución del procedimiento al menos un oligómero, polímero, copolímero, copolímero en bloque o cualquier mezcla de los mismos, cada uno de los cuales puede ser orgánico o inorgánico, basados por ejemplo en sílices amorfas, silicatos amorfos, silanos, siloxanos, polisiloxanos, polímeros que contienen flúor tales como PTFE, compuestos de molibdeno, compuestos de niobio, compuestos de tungsteno, resinas orgánicas tales como resinas o mezclas de resinas con constituyentes acrílicos, polímeros conductores de electricidad o sus mezclas tales como compuestos basados en polianilina, polipirrol, politiofeno o cualquier combinación de los mismos.

Asimismo, de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención, se ofrece también un método para tratar una pieza de trabajo que tiene una superficie de magnesio y aleaciones de magnesio, mediante la inmersión de la superficie en la solución del procedimiento, o aplicando la solución del procedimiento por pulverización sobre dicha superficie, o aplicando la solución del procedimiento mediante rodillos (= recubrimiento por rodillos) sin o con un tratamiento con espátula de dicha superficie, en donde la solución del procedimiento es sustancialmente como se ha descrito anteriormente en este documento.

Según una característica de la presente invención, la solución del procedimiento se mantiene a una temperatura en el intervalo de 10°C a 70°C durante la aplicación a superficies ricas en magnesio o cualquier otra superficie, o ambas, más preferiblemente en el intervalo de 15°C a 60°C y, de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 20°C a 50°C. Preferiblemente, la solución del procedimiento se aplica sobre las superficies metálicas durante un período de tiempo en el intervalo de 0,01 a 30 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 20 min y, de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 0,2 a 15 min.

Para la mayoría de las aplicaciones, el tiempo de exposición está preferiblemente en un intervalo de 0,5 a 15 min que resulta a menudo suficiente. El grosor del revestimiento obtenido durante este tiempo de exposición varía desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 50 micrómetros. La velocidad de revestimiento puede variar con frecuencia dentro del intervalo de 2 a 7 μm por minuto. Sin embargo, la velocidad exacta de formación del revestimiento depende del tipo de aleación de magnesio tratada y de los parámetros específicos de la solución del procedimiento. Sorprendentemente, también es posible la formación de revestimientos más gruesos, incluso revestimientos con un grosor de hasta 80, hasta 100, hasta 120 o, incluso, hasta 150 μm . Incluso estos gruesos revestimientos exhibieron una excelente adhesión sobre superficies metálicas. Sin embargo, frecuentemente son suficientes grosores de revestimiento en el intervalo de aproximadamente 3 hasta aproximadamente 15 micrómetros para las aplicaciones industriales previstas.

La concentración de magnesio y aluminio en la solución del procedimiento se puede regular por la temperatura de la solución del procedimiento y por la solubilidad de los fluoruros de magnesio y fluoruros de aluminio, incluidos fluoruros de aluminio complejos.

La expresión "aleaciones de magnesio" incluye, sin limitaciones, aleaciones tales como AM50, AM60, AS41, AZ31, AZ60, AZ61, AZ80, AZ81, AZ91, HK31, HZ32, EZ33, MA14, QE22, ZE41, WE54, WE43, AZM, ZH62, ZK40, ZK51, ZK60, ZM21, ZW3, MA2, MA22, MA20, RS92, MRI153, MRI230, MRI201 y MRI202.

En muchas realizaciones, antes del revestimiento de las superficies metálicas de la pieza de trabajo con la solución del procedimiento, se puede llevar a cabo un tratamiento de las superficies metálicas con al menos una solución limpiadora, con al menos una solución desoxidante o con al menos una solución limpiadora y al menos una solución desoxidante. En el intervalo, preferiblemente antes o después de la aplicación de la solución del procedimiento, puede llevarse a cabo al menos un enjuague con agua, en especial con agua de calidad muy pura. La limpieza se

puede realizar con una solución limpiadora ácida o alcalina, pero a menudo se efectúa una limpieza alcalina o un ataque químico con ácido, o cualquier combinación de los mismos.

5 Puede llevarse a cabo al menos un tratamiento adicional de la superficie metálica recubierta de la pieza de trabajo con al menos un revestimiento aplicado adicionalmente, que se selecciona del grupo que consiste en revestimientos preparados a partir de una solución, dispersión o emulsión que contienen al menos un silano, silanol, siloxano, polisiloxano o cualquier combinación de los mismos, o que se prepara a partir de una dispersión o solución que contiene al menos una resina orgánica tal como una pintura, a partir de una pintura en polvo, a partir de fluoropolímeros, a partir de electrorrevestimientos, a partir de una composición que contiene autolubricante(s), a partir de adhesivos o cualquier combinación de los mismos, aplicados de forma sucesiva.

10 Se ha observado una mejora especial de los revestimientos que contienen fluoropolímero(s) con típicamente una muy baja resistencia a la corrosión y que se aplican sobre el revestimiento de conversión sobre superficies metálicas ricas en magnesio: se puede obtener por medio de un enjuague posterior (= sellado) de los revestimientos que contienen, por ejemplo, PTFE con composiciones que contienen al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos. Ejemplos de dichas soluciones pueden ser, preferiblemente, soluciones que contienen bis-trialcoxi-silil-propil-polisulfano, fluoroalquil-silano, cualquier siloxano correspondiente, cualquier polisiloxano correspondiente o cualquier combinación de los mismos.

20 Con la ayuda de la solución del procedimiento según la invención, se obtienen revestimientos de conversión libres de cromato bien visibles. A menudo, tienen un aspecto no metálico de color gris mate. El color de estos revestimientos varía principalmente desde gris claro, por ejemplo en las composiciones con escaso aluminio, tal como pueden producirse en superficies metálicas con bajo contenido de aluminio como en AZ31, hasta gris oscuro o negro. Se puede producir un revestimiento de color gris oscuro si la composición acuosa o, respectivamente, el revestimiento tienen un determinado contenido de aluminio, como en AZ80 o AZ91. Sobre la superficie metálica libre de aluminio de ZK60, el revestimiento es de color gris oscuro. Algunas aleaciones de magnesio desarrolladas en el Instituto de Investigación del Magnesio en Beer-Sheba, Israel, llamadas aleaciones MRI tales como MRI153, que
25 contiene metales de tierras raras, permiten la generación de un revestimiento negro. El color específico depende predominantemente de la aleación que se haya tratado. El revestimiento de conversión libre de cromato de la presente invención puede tener una composición compleja que contenga principalmente átomos de Mg, Al y F, así como en muchas realizaciones, incluso Si.

30 Sin embargo, la composición del revestimiento generado depende de la aleación de magnesio que ha sido tratada. El revestimiento puede incluir también, en algunas realizaciones, un residuo de agente(s) de ajuste de pH, de tensoactivo(s) o cualquier combinación de los mismos. En el revestimiento puede haber presentes pequeñas cantidades de impurezas tales como cationes y compuestos inorgánicos procedentes de impurezas de la solución del procedimiento.

35 Para el experto en la técnica es evidente que cualquier interacción entre la superficie de magnesio o de cualquier aleación de magnesio con la solución del procedimiento de la presente invención da como resultado una disolución de constituyentes de dicha superficie metálica por ataque químico de la solución ácida del procedimiento y en una concentración creciente de, por ejemplo, los metales aleados en la solución del procedimiento.

40 Preferiblemente, la solución del procedimiento estará esencial o completamente libre de componentes tales como agentes secuestrantes, agentes quelantes tales como EDTA, cualquier agente oxidante tales como los basados en peróxido, cualquier carboxilato tales como un citrato, o cualquier otro aditivo tales como un biocida o cualquier combinación de los mismos que pudiera ser favorable para la solución del procedimiento o para el revestimiento formado a partir de la misma, o ambos, pero en algunas realizaciones puede ser conveniente agregar al menos un agente antiespumante. Además, es más preferible que no se agregue a la solución del procedimiento, de manera intencional, ninguno de los componentes mencionados anteriormente. Para la mayoría de las realizaciones, es
45 preferible que no se haya agregado intencionadamente ningún tipo de catión de metales ni ningún compuesto correspondiente, ni combinación de los mismos, seleccionados del grupo que consiste en cadmio, cromo, cobalto, cobre, plomo, molibdeno, níquel, niobio, tantalio, tungsteno y vanadio.

50 No obstante, es más preferible agregar sólo un pequeño contenido o, incluso, ningún componente que sea perjudicial para el medio ambiente. Por otra parte, puede haber pequeñas cantidades de impurezas procedentes de reacciones químicas con las piezas de trabajo, aparatos, tubos y electrodos, así como del arrastre desde otros tanques y de las tuberías.

55 En muchas realizaciones, subsiguientemente a la citada formación del revestimiento de conversión con la solución del procedimiento, hay una etapa del procedimiento e), f), g), h), i) o cualquier combinación de los mismos en orden alfanumérico para aplicar una composición que contiene al menos un compuesto polímero orgánico a la superficie recubierta, en donde la composición se selecciona del grupo que consiste en pinturas, pinturas de electrorrevestimiento (= e-coats), pinturas en polvo, composiciones que contienen autolubricantes(s), adhesivos y polímeros de caucho. Preferiblemente, se aplica además sobre el revestimiento bien visible un lubricante o una

composición que contenga un lubricante o que sea eficaz como lubricante, o cualquier combinación de los mismos. Se ha encontrado que dicho revestimiento permite o mejora la capacidad de formación tal como la embutición profunda, especialmente del conformado en caliente de piezas de trabajo metálicas ricas en magnesio.

5 Adicionalmente, en muchas realizaciones, después de la citada formación del revestimiento con dicha solución del procedimiento, se lleva a cabo una etapa del procedimiento e) o f) para aplicar al menos una composición líquida de sellado que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano o al menos una composición que contiene al menos un autolubricante a la superficie ya recubierta con la solución del procedimiento o a la superficie del revestimiento aplicado adicionalmente, o a cualquier combinación de los mismos. Si se debe aplicar más de una composición, la aplicación se lleva a cabo sucesivamente, f) después de e). El "silano/silanol/ siloxano/polisiloxano" se designará a menudo "silano" para facilitar la redacción. Dicha composición de sellado que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano puede contener preferiblemente al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:

15 bis-trialcoxi-silil-propil-polisulfanos,
fluoroalquil-silanos y
sus correspondientes silanoles, siloxanos y polisiloxanos.

En muchas realizaciones, subsiguientemente a la citada formación del revestimiento con dicha solución del procedimiento, hay una etapa e) o f) del procedimiento para aplicar al menos una composición que contiene un fluoropolímero a dicha superficie. Con dicha composición, que puede ser una solución, una dispersión o una emulsión, y que puede contener agua, al menos un disolvente orgánico o ambos, se puede formar un revestimiento de fluoropolímero que preferiblemente puede tener un grosor de revestimiento en el intervalo de 1 a 40 μm , más preferiblemente en el intervalo de 5 a 35 μm y, muy preferiblemente, en el intervalo de 10 a 30 μm . El grosor del revestimiento puede depender de los constituyentes adicionales de la composición, del tipo de aplicación y de los tamaños de partícula del fluoropolímero utilizado. Este revestimiento puede conferir propiedades antifricción al artículo recubierto. La composición que contiene el fluoropolímero se puede aplicar, preferiblemente, por ejemplo, por pulverización o inmersión, aunque se pueden usar todos los tipos de aplicación. Si se va a aplicar un revestimiento de fluoropolímero, se prefiere que la solución del procedimiento no contenga ningún silano/silanol/siloxano/polisiloxano y que no se haya aplicado ninguna composición de sellado de silano antes de la aplicación del fluoropolímero, si se pretende que el fluoropolímero tenga una base hidrófila.

30 Preferiblemente, con la composición del fluoropolímero se puede agregar al menos un polímero de politetrafluoroetileno (PTFE). La composición del fluoropolímero puede contener partículas de fluoropolímero que tienen preferiblemente un tamaño medio de partícula menor que 1 μm . El revestimiento que contiene fluoropolímero y, en especial, el revestimiento de PTFE se deben curar. El curado de un revestimiento de PTFE se puede llevar a cabo preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 10 a 400°C, dependiendo del tipo de composición de PTFE y del tipo de curado seleccionado. A menudo, dicho curado se efectúa dentro de un intervalo de temperatura de 200 a 300°C, especialmente a estas temperaturas durante un período de 1 a 30 min. Si se realiza un curado a temperatura baja, sobre todo a temperatura ambiente, el tiempo puede ser de algunas horas.

40 Preferiblemente, la composición de fluoropolímero se mantiene a una temperatura en el intervalo de 10°C a 90°C durante la aplicación a las superficies del revestimiento de conversión o cualquier otra superficie, más preferiblemente en el intervalo de 15°C a 75°C y, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 20°C a 60°C. Preferiblemente, la composición de fluoropolímero se aplica sobre las superficies metálicas durante un período en el intervalo de 0,05 a 8 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 5 min y, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 0,2 a 3 min. Preferiblemente, la composición de fluoropolímero se aplica por inmersión, por pulverización o por cualquier combinación de las mismas.

45 Preferiblemente, en muchas realizaciones se puede aplicar además una composición de sellado al revestimiento de fluoropolímero, que es una solución o dispersión acuosa y que comprende al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano. Preferiblemente, la composición de sellado contiene al menos un silano parcialmente hidrolizado o al menos un siloxano o al menos un polisiloxano, o cualquier combinación de los mismos. En muchas realizaciones, esta composición de sellado es una solución acuosa, una dispersión acuosa, una emulsión o cualquier combinación de las mismas. La composición de sellado puede mostrar un contenido bajo o alto de disolvente orgánico. Si el revestimiento de fluoropolímero que confiere propiedades antifricción debe mostrar incluso una cierta resistencia a la corrosión, se prefiere entonces aplicar una composición de sellado al revestimiento de fluoropolímero. Dicha composición de sellado contiene preferiblemente al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano de baja o, incluso, alta hidrofobicidad. Esta composición de sellado puede contener preferiblemente al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano seleccionado del grupo que consiste en:

55 bis-trialcoxi-silil-propil-polisulfanos,
silanos que contienen al menos un grupo fluoroalquilo, y
sus correspondientes silanoles, siloxanos y polisiloxanos.

Preferiblemente, la composición de sellado que contiene silano se mantiene a una temperatura en el intervalo de 10°C a 40°C durante su aplicación a las superficies del revestimiento de conversión, a las superficies del revestimiento de fluoropolímero o a cualquier otra superficie, más preferiblemente en el intervalo de 15°C a 35°C y, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 20°C a 40°C. Preferiblemente, la composición de sellado que contiene silano se aplica sobre las superficies recubiertas durante un período de tiempo en el intervalo de 0,05 a 8 min, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 5 min y, muy preferiblemente, en el intervalo de 0,2 a 3 min. Preferiblemente, la composición de sellado que contiene silano se aplica por inmersión, por pulverización, con brocha, como recubrimiento por rodillos o por cualquier combinación de los mismos.

El revestimiento de conversión sin cromato y bien visible según la invención puede mostrar una composición que comprende al menos un compuesto metálico, en donde el al menos un metal se selecciona de los metales contenidos en la superficie de magnesio o de aleación de magnesio, y comprende además flúor y aluminio y, opcionalmente, silicio.

Resultó sorprendente comprobar que en un sistema químico que, en condiciones similares, no forma ningún revestimiento o ningún revestimiento bien visible, se forman revestimientos con tan buena visibilidad sobre superficies ricas en magnesio. Fue además sorprendente que una solución del procedimiento con una composición no tan compleja ofrezca la capacidad de formar un revestimiento visible con una adhesión excelente a un revestimiento de pintura, a un revestimiento en polvo, a un electrorrevestimiento, a un revestimiento de fluoropolímero, a una capa que contiene autolubricante(s) o a una capa que contiene adhesivo(s). Fue sorprendente que se obtuvieran revestimientos bien visibles sin agregar ácido permangánico, taninos o una tinción orgánica como se usan habitualmente en la coloración de revestimientos de conversión libres de cromato. Asimismo, resultó sorprendente poder formar revestimientos de conversión sobre superficies ricas en magnesio que tengan tan alta adhesión a pinturas y materiales de revestimiento similares, formados con una solución del procedimiento que contiene ácido fluorosilícico, que da como resultado calidades de adhesión a la pintura mayores en un factor de aproximadamente 1,5 que si, de manera análoga, se hubiera aplicado un revestimiento con ácido fluorotitanico o con ácido fluorozircónico sobre superficies ricas en magnesio de este tipo. Por último, resultó sorprendente comprobar que existe la posibilidad de formar estos revestimientos gruesos, que pueden tener grosores incluso mayores de 100 μm , sin utilizar ningún equipo específico y costoso como ocurre en la tecnología de anodización. El gran grosor del revestimiento puede ser importante para el aislamiento térmico, para la protección contra el desgaste y para la protección contra la inflamabilidad de estos artículos recubiertos.

30 EJEMPLOS Y EJEMPLOS COMPARATIVOS

Ejemplos comparativos 1 y 1a: Resistencia a la corrosión y adhesión a la pintura de un revestimiento de conversión recubierto con un sistema de pintura de ruedas.

Se extruyeron tres muestras de barras, que se cortaron para formar discos de aleación de magnesio AZ80, los cuales se limpiaron usando el potente limpiador alcalino Gardoclean® S5192 disponible en Chemetall GmbH y, a continuación, se recubrieron en una solución del procedimiento de la presente invención durante 5 minutos; esta composición es la que se describe en la Tabla 1 como solución del procedimiento 2 (Ejemplo Comparativo 1). Durante este tiempo, se generaron revestimientos no metálicos de color gris oscuro de 20 a 25 μm de grosor. Las superficies de estos revestimientos fueron muy uniformes y homogéneas. A continuación, las muestras se pintaron con un sistema de pintura de ruedas consistente en las tres capas siguientes:

- 40 1. Imprimante en polvo Akzo Nobel EP 000 D de aproximadamente 70 μm de grosor;
2. Capa base de plata de pintura húmeda Stollaquid G1152 de DuPont, de aproximadamente 28 μm de grosor;
3. Capa transparente de pintura acrílica en polvo 90-60-0005 de Rohm & Haas, de aproximadamente 30 μm de grosor.

45 Otro conjunto de tres discos de AZ80 se limpió con la misma solución limpiadora mencionada anteriormente. A continuación, estas muestras se sometieron a tratamiento previo con una composición de revestimiento con cromato Dow® 20 que produce capas de cromato de color amarillo brillante de 1,5 a 2 μm de grosor. Posteriormente, las muestras recubiertas de esta forma se pintaron con el mismo sistema de pintura descrito más arriba (Ejemplo Comparativo 1a).

50 Sobre los dos tipos de muestras se realizaron entonces arañazos en la superficie de aleación de magnesio y se ensayaron en la prueba de niebla salina según la norma DIN 50021 durante 240 horas. Los resultados de la prueba de niebla salina se evaluaron según la norma DIN 53210. Las muestras pre-tratadas con el revestimiento de conversión de cromato mostraron una sensibilidad a la corrosión descrita por una línea de fuga de 2 a 4 mm en el arañazo (Ejemplo Comparativo 1a). Las muestras pre-tratadas con soluciones de conversión libres de cromato según la presente invención (Ejemplo Comparativo 1) mostraron una muy baja sensibilidad a la corrosión, con una línea de fuga de sólo 1 mm en el arañazo y una muy alta adhesión debida a la microrrugosidad del revestimiento de conversión.

Ejemplo Comparativo 2: Resistencia a la corrosión y adhesión a la pintura con un electrorrevestimiento

Tres paneles fundidos a presión, cada uno de ellos de una aleación de magnesio AZ91, se limpiaron con Gardoclean® S5192, disponible en Chemetall GmbH. A continuación, estas muestras se recubrieron con una solución del procedimiento según la presente invención, con la composición de la solución del procedimiento 2 descrita en la Tabla 1, durante 5 min, generando de este modo revestimientos de conversión libres de cromato de 20 a 25 µm de grosor y de color gris oscuro, cuyo aspecto no metálico mate mostraba matices variables de gris. Las superficies de estos revestimientos fueron muy uniformes y mostraron una cierta microrrugosidad, pero fueron algo menos homogéneos debido a que el material del sustrato no fue tan homogéneo. Las muestras recubiertas de este modo se pintaron entonces con una pintura de electrorrevestimiento (*e-coat*) Cathoguard 400 de BASF, que generó un grosor de pintura de aproximadamente 30 µm. Sorprendentemente, estas muestras exhibieron un aspecto inusualmente homogéneo y fino del electrorrevestimiento, lo cual normalmente es muy difícil de lograr para aleaciones de magnesio. Estas muestras se arañaron a continuación hasta la superficie de aleación de magnesio y se sometieron a la prueba de niebla salina según la norma DIN 50021 durante 240 horas.

Los resultados de la prueba se evaluaron de acuerdo con la norma DIN 53210. Las muestras exhibieron una sensibilidad extraordinariamente baja a la corrosión, con una línea de fuga incluso menor que 1 mm en el arañazo, y una muy alta adhesión debida a la microrrugosidad del revestimiento de conversión.

Ejemplo Comparativo 2a: Tratamiento de una aleación de aluminio como en el Ejemplo 2

Un conjunto de tres paneles de aleación de aluminio A6061 se trató exactamente de la misma forma que en el Ejemplo 2. La solución del procedimiento usada fue nueva y tuvo la misma composición que en el Ejemplo Comparativo 2. Las superficies de los paneles tratados mostraron un aspecto como si sólo hubiera habido un ataque químico, pero no hubo o prácticamente no hubo revestimiento. Si se había formado algún revestimiento de conversión, este era completamente transparente y totalmente incoloro. Se produjo una pequeña cantidad de "hollín", un polvo negro que se pudo eliminar parcialmente limpiando con un paño, que es típico del ataque químico de aleaciones de aluminio. Estas muestras no se sometieron a electrorrevestimiento debido al hollín residual y por la aparición general de revestimientos incorrectos y malas propiedades de recubrimiento de los revestimientos aplicados a los revestimientos de conversión que muestran hollín, dado que tal electrorrevestimiento se desprenderá con facilidad.

Ejemplos Comparativos 3, 3a y 4: Resistencia a la corrosión tras el recubrimiento con un revestimiento de PTFE y, en el caso del Ejemplo 4, la adición de un sellado basado en silano.

Tres conjuntos de paneles fundidos a presión de la aleación de magnesio AZ91 se limpiaron con Gardoclean® disponible en Chemetall GmbH.

Las tres primeras muestras (Ejemplo Comparativo 3a) se trataron entonces a aproximadamente 58°C con una solución acuosa de fosfato, disponible en el comercio, que contuvo Fe^{2+} amorfo e iones de metal alcalino, con un pH de aproximadamente 3,6, disponible en AMZA Ltd., lo que generó revestimientos de fosfato de metal alcalino de aproximadamente 1 µm de grosor y un color azulado a gris, pero no mostraron microrrugosidad.

Las otras seis muestras (Ejemplos Comparativos 3 y 4) se recubrieron con la solución del procedimiento 2 nueva, según la Tabla 1. Durante el periodo de contacto de 5 min, se formaron revestimientos no metálicos, mates, de color gris oscuro, de 20 a 25 µm de grosor. Las superficies de estos revestimientos fueron muy uniformes, algo inhomogéneas y mostraron una microrrugosidad que es útil para mejorar la adhesión de pintura.

A continuación, después del secado, las nueve muestras se recubrieron por pulverización con una emulsión de Xylan® 1010 PTFE disponible en Whitford Ltd. para producir revestimientos de PTFE sobre los revestimientos de conversión microrrugosos muy uniformes. Estos revestimientos se curaron a aproximadamente 240°C durante 22 min.

A continuación, las muestras del Ejemplo Comparativo 4 se sellaron adicionalmente en una solución basada en silano de OXSILAN® MG 6011, disponible en Chemetall GmbH, para generar sellados adicionales de aproximadamente 0,5 a 1,1 µm de grosor.

Las nueve muestras recubiertas de esta manera se sometieron a la prueba de niebla salina según la norma DIN 50021 hasta la primera aparición de cualquier picadura por corrosión. Las muestras del Ejemplo Comparativo 3a exhibieron las primeras picaduras por corrosión ya después de 24 horas, en tanto que las otras muestras revelaron las primeras picaduras por corrosión después de 48 horas (Ejemplo Comparativo 3) o, respectivamente, después de 216 a 336 horas (Ejemplo Comparativo 4).

Ejemplo 8 y Ejemplos Comparativos 4a, 5 a 7 y 9: Resistencia esencial a la corrosión de la aleación de magnesio AZ91 recubierta

5 Tres paneles fundidos a presión de la aleación de magnesio AZ91 se limpiaron con Gardoclean® disponible en Chemetall GmbH. Seguidamente, estas muestras se recubrieron en una solución del procedimiento de la presente invención, que tuvo una composición como la descrita en la Tabla 1 como soluciones del procedimiento 1 a 6, durante 5 min.

Tabla 1: Composición y pH de las soluciones del procedimiento usadas y resultados de corrosión esencial

Ejemplo/Ejemplo Comparativo	Ej. Comp. 5	Ej. Comp. 6	Ej. Comp. 7	Ej. Comp. 4a	Ej. 8	Ej. Comp. 9
Solución del procedimiento N°	1	2	3	4	5	6
H ₂ SiF ₆ , g/l	20	35	30	10	25	35
NH ₄ OH, g/l	48	25	-	-	-	35
KOH, g/l	-	-	40	-	-	-
Silano, g/l	-	-	-	24	24	-
AlF ₃ , g/l	-	1,96	3,92	1,96	-	3,92
H ₃ BO ₃ , g/l	-	-	-	-	-	9,8
pH	2,5	1,5	1,4	5,5	3,0	2,0
Grosor del revestimiento, µm	20 a 25	20 a 25	20 a 25	<1	apr. 10	20 a 25
Visibilidad del revestimiento	bien	bien	bien	invisible	bien	bien
Corrosión esencial en %	80-100	80-100	80-100	40-60	1-20	80-100

10 El silano agregado es un trialcóxisilano amino-funcional que no estuvo pre-hidrolizado. Con las soluciones del procedimiento de la Tabla 1 se produjeron revestimientos de conversión libres de cromato del Ejemplo 8 y de los Ejemplos Comparativos 5 a 7 y 9, de aproximadamente 20 a 25 µm para las soluciones del procedimiento libres de silano, y de aproximadamente 10 µm de grosor para las soluciones del procedimiento que contuvieron silano. El Ejemplo Comparativo 4a mostró un revestimiento transparente e incoloro de menos de 1 µm de grosor, debido probablemente a un contenido demasiado alto de silano en la solución del procedimiento, de modo que se formó un revestimiento de siloxano/polisiloxano que no contuvo fluoruros o la cantidad de estos fue muy baja. Los revestimientos del Ejemplo 8 y de los Ejemplos Comparativos 5 a 7 mostraron un color gris oscuro, con matices variables de gris y un aspecto no metálico mate. Los revestimientos del Ejemplo Comparativo 9 tienen color gris claro con matices variables de gris y un aspecto no metálico mate debido al contenido de boro. Las superficies de todos estos revestimientos del Ejemplo 8 y de los Ejemplos Comparativos 5 a 7 y 9 fueron muy uniformes y exhibieron cierta microrrugosidad, pero un aspecto algo menos homogéneo, debido probablemente a que el material del sustrato no fue tan homogéneo. La resistencia esencial a la corrosión, analizada con una prueba de niebla salina según la norma DIN 50021 y evaluada de acuerdo con la norma DIN 53210, mostró después de 24 horas de ensayo una superficie corroída con una picadura por corrosión de 1 a 20% del área de superficie del panel para el Ejemplo 8, de 40 a 60% para el Ejemplo Comparativo 4a y de 80 a 100% para los Ejemplos Comparativos 5 a 7 y 9. A pesar de la dureza de una prueba de corrosión de un material metálico generalmente muy sensible a la corrosión, los resultados de la prueba de corrosión esencial son buenos y, en ocasiones, incluso muy buenos.

15 Los revestimientos de muestras del Ejemplo Comparativo 6 se estudiaron por análisis de rayos X y por análisis de microsonda electrónica. Los resultados de rayos X indican la presencia de al menos un compuesto que contiene aluminio, magnesio, fluoruro y al menos un catión más, así como sílice amorfa. La microsonda reveló una contribución homogénea de Mg al revestimiento, así como áreas de superficie del revestimiento con un contenido incrementado de Si y O o Si, O y F o Al y F, además de la base de Mg.

Ejemplo Comparativo 10: Resistencia a la corrosión de un sellado a base de silano

20 Dos paneles fundidos a presión de la aleación de magnesio AZ91 se limpiaron pulverizando Gardoclean® S5192, disponible en Chemetall GmbH y, a continuación, se recubrieron por inmersión en la solución del procedimiento 2 de la Tabla 1 según la invención durante 5 min. El revestimiento obtenido fue de color gris oscuro y tuvo un grosor de 20 a 25 µm. Seguidamente, uno de los paneles se selló con la solución de sellado OXSILAN® MG 0611, disponible en Chemetall GmbH, que estuvo muy diluida y en la cual se sumergieron los paneles para formar un sellado de aproximadamente 0,5 µm de grosor. Las otras dos muestras se sometieron a una prueba de niebla salina según la norma DIN 50021 durante 24 horas. Los resultados del ensayo se evaluaron de acuerdo con la norma DIN 53210. Las muestras desprovistas de sellado experimentaron corrosión en 80 a 100% del área de superficie. La muestra sellada con silano experimentó sólo corrosión de 1 a 20% del área de superficie, lo que es un resultado excelente. La superficie sellada, vista a microscopia electrónica de barrido, se muestra en la Figura 2.

Ejemplo Comparativo 11: Resistencia a la corrosión de otro sellado en base a silano

Un panel de la aleación de magnesio AZ31 se trató como en el Ejemplo Comparativo 10, lo que dio como resultado un revestimiento de color gris de 30 a 40 μm de grosor, y entonces se recubrió con una solución que comprendió un silano que contenía flúor. Un ensayo de niebla salina similar reveló una resistencia a la corrosión de 72 horas con menos de 1% de corrosión.

5 Ejemplo Comparativo 12: Moldeo de una pieza de trabajo revestida con lubricante

10 Varias piezas de trabajo de aleación de magnesio AZ31 se recubrieron con un lubricante, tal como se usa típicamente para el moldeo en frío o en caliente. La mitad de las piezas de trabajo se trataron como en el Ejemplo Comparativo 10 para producir primero un revestimiento de color gris, antes del recubrimiento con el lubricante. Estas piezas de trabajo con dos revestimientos sucesivos se pudieron someter a embutición profunda al doble de la velocidad en comparación con las otras piezas de trabajo, sin causar fallos ni problemas. Esto indica la capacidad de usar estas piezas de trabajo recubiertas en un procedimiento de moldeo en caliente.

Ejemplos Comparativos 13 a 15: Incremento de la temperatura de ignición del magnesio

15 Una pieza de trabajo de aleación de magnesio AZ31 se trató como en el Ejemplo Comparativo 10 para producir un revestimiento de color gris. A continuación, superó con éxito un ensayo de inflamabilidad según la norma FAR 25.853, Anexo F, Parte 25.1. Se cree que el revestimiento gris detiene la penetración de magnesio fundido durante el calentamiento a través de la capa frágil de óxido de magnesio y aumenta la temperatura y el tiempo de ignición del magnesio. En los Ejemplos Comparativos 14 y 15, se modificó la composición del revestimiento gris con un contenido adicional de fluoruro de itrio, agregando 0,1 o 0,5% en peso, respectivamente, calculado como itrio. Por medio de esta adición, se modificó químicamente la superficie de la aleación de magnesio, lo que mejoró aún más la resistencia a la ignición de las piezas de trabajo.

20

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para formar un revestimiento de conversión libre de cromato y bien visible sobre superficies de magnesio y aleaciones de magnesio, que comprende las etapas de:
- a) proporcionar superficies limpias de magnesio o aleaciones de magnesio,
 - b) hacer contactar dichas superficies con una solución del procedimiento,
 - c) en donde dicha solución del procedimiento es una solución acuosa o una dispersión acuosa que tiene un pH en el intervalo de 0,5 a 5, y que comprende:
 - i. al menos un ácido fluorosilícico,
 - ii. al menos un agente de ajuste de pH hidrosoluble,
 - iii. opcionalmente, al menos un tensioactivo, y
 - iv. opcionalmente, aluminio en forma de cationes o en forma de al menos un compuesto o cualquier combinación de los mismos
- en el que el agente de ajuste de pH es al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano que se selecciona de sustancias tales que tienen al menos un grupo amino, que tienen al menos un grupo ureido, que tienen al menos un grupo imino o que tienen cualquier mezcla de estos grupos,
- d) en donde se forma un revestimiento bien visible con la ayuda de la solución del procedimiento y en donde, opcionalmente en una etapa e) o en las etapas e), f) y, opcionalmente, cualquier etapa adicional, se puede aplicar al menos un revestimiento más.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la concentración del al menos un ácido fluorosilícico en la solución está en el intervalo de 1 a 100 g/l.
3. El procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que se selecciona un agente adicional de ajuste de pH del grupo que consiste en NH_4OH , LiOH , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, al menos un compuesto basado en cualquier amina, al menos un compuesto basado en cualquier imina, al menos un compuesto basado en cualquier amida y al menos un compuesto basado en cualquier imida.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de ajuste de pH basado en al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano alcalino se selecciona del grupo que consiste en:
- aminoalquil-trialcoxisilanos,
 aminoalquil-aminoalquil-trialcoxisilanos,
 silanos triaminofuncionales,
 bis-trialcoxisilil-alquilaminas,
 (gamma-trialcoxisililalquil)-dialquiltriaminas,
 N-(aminoalquil)-aminoalquil-alquil-dialcoxisilanos,
 N-fenil-aminoalquil-trialcoxisilanos,
 N-alquil-amino-isoalquil-trialcoxisilanos,
 4-amino-dialquil-alquil-trialcoxisilanos,
 4-amino-dialquil-alquil-alquil-dialcoxisilanos,
 poliaminoalquil-alquil-dialcoxisilanos,
 ureido-alquil-trialcoxisilanos, y
- los correspondientes silanoles, siloxanos y polisiloxanos.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un tensioactivo se selecciona del grupo que consiste en tensioactivos anfóteros, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos y tensioactivos no iónicos, que tienen una molécula de al menos una cadena de longitud media o larga.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución del procedimiento contiene al menos un tensioactivo no iónico que tiene 3 a 100 grupos monómeros seleccionados de grupos monómeros de óxido de etileno y óxido de propileno con hasta 15.000 átomos de carbono, en donde el tensioactivo contiene al menos una cadena larga que puede ser una cadena simple, una cadena doble, una multiplicidad de cadenas, una disposición regular o irregular de grupos monómeros de óxido de etileno, grupos monómeros de óxido de propileno, un copolímero en bloque, o cualquier combinación de los mismos, en donde al menos una cadena puede ser una cadena lineal sin o con grupos laterales más grandes, y en donde el tensioactivo puede tener, opcionalmente, un grupo alquilo con 6 a 24 átomos de carbono.
7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución del procedimiento contiene al menos un tensioactivo no iónico que se selecciona de poliglucósidos alquílicos que tienen un grupo alquilo - saturado o insaturado - con un número promedio de átomos de carbono en el intervalo de 4 a 18 en cada

cadena y que tiene al menos una cadena que puede ser independiente de otra, que puede ser una cadena lineal o ramificada, y en donde el tensioactivo tiene un número promedio de 1 a 5 unidades de al menos un glucósido, en donde las unidades del al menos un glucósido pueden estar unidas por enlaces glucosídicos con el grupo alquilo.

- 5 8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución del procedimiento contiene al menos un tensioactivo que se selecciona del grupo que consiste en éteres oleílicos de polioxietileno, éteres cetílicos de polioxietileno, éteres estearílicos de polioxietileno y éteres dodecílicos de polioxietileno.
9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución del procedimiento contiene al menos un éter de polioxialquileno.
- 10 10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución del procedimiento contiene al menos un tensioactivo en una concentración en el intervalo de 0,005 a 3 g/l.
11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución del procedimiento contiene cationes de aluminio, o compuestos de aluminio o cualquier combinación de los mismos, en una concentración en el intervalo de 0,1 a 50 g/l, calculada como fluoruro de aluminio AlF_3 .
- 15 12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que a la solución del procedimiento se puede agregar o esta puede contener una cantidad de cationes o de al menos un compuesto, o cualquier combinación de los mismos, seleccionados del grupo que consiste en boro, titanio, hafnio y circonio.
- 20 13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que antes del recubrimiento de las superficies con la solución del procedimiento, se lleva a cabo un tratamiento de las superficies con al menos una solución de ataque ácido, con al menos una solución limpiadora, con al menos una solución desoxidante o con al menos una solución limpiadora y con al menos una solución desoxidante.
14. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que antes o después de la aplicación de la solución del procedimiento, se puede aplicar al menos una solución de enjuague tal como agua pura o una composición de sellado que contiene silano.
- 25 15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que subsiguientemente a la formación del revestimiento de conversión con la solución del procedimiento, se lleva a cabo una etapa del procedimiento e), f), g), h), i) o cualquier combinación de los mismos en orden alfanumérico para aplicar una composición que contiene al menos un compuesto polímero orgánico sobre la superficie recubierta, en donde el polímero se selecciona del grupo que consiste en pinturas, pinturas de electrorrevestimiento, pinturas en polvo, composiciones que contiene autolubricante(s), adhesivos y polímeros de caucho.
- 30 16. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que subsiguientemente a la formación del revestimiento de conversión con la solución del procedimiento, se lleva a cabo una etapa de procedimiento e) o f) para aplicar a la superficie recubierta con la solución del procedimiento o a cualquier revestimiento adicional aplicado al menos una composición líquida de sellado que contiene un silano/silanol/siloxano/polisiloxano o al menos una composición que contiene autolubricante,.
- 35 17. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que subsiguientemente a la formación de revestimiento de conversión con la solución del procedimiento, se lleva a cabo una etapa de procedimiento e) o f) para aplicar a la superficie recubierta al menos una composición que contiene fluoropolímero.
18. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se aplica una composición de fluoropolímero que contiene al menos un polímero de tetrafluoroetileno (PTFE).
- 40 19. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al revestimiento de conversión o al revestimiento de fluoropolímero se aplica adicionalmente una composición de sellado, en donde la composición de sellado es una solución, dispersión o emulsión acuosa o cualquier combinación de las mismas que comprende al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano.
- 45 20. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se aplica adicionalmente una composición de sellado que contiene al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano seleccionado del grupo que consiste en:
- bis-trialcoxi-silil-propil-polisulfanos,
silanos que contienen al menos un grupo fluoroalquilo, y
sus correspondientes silanoles, siloxanos y polisiloxanos.
- 50 21. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución del procedimiento se mantiene a una temperatura en el intervalo de 10°C a 70°C durante su aplicación a las superficies metálicas.

22. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución del procedimiento se aplica sobre las superficies metálicas durante un período de tiempo en el intervalo de 0,5 a 25 min.
23. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que posteriormente se aplica una composición de fluoropolímero.
- 5 24. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se aplica adicionalmente una composición de sellado que contiene silano.
25. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que posteriormente se aplica un lubricante, o una composición que contiene un lubricante o que es eficaz como lubricante.
- 10 26. Un revestimiento de conversión libre de cromato y bien visible, producido por un procedimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.
27. El revestimiento de conversión libre de cromato y bien visible, según la reivindicación 26, que tiene una composición que comprende al menos un compuesto de metal, en donde el al menos un metal se selecciona de los metales contenidos en la superficie de magnesio o de aleación de magnesio, y que comprenden además flúor y aluminio y, opcionalmente, silicio.
- 15 28. Procedimiento de uso de un artículo que tiene al menos en una parte de su superficie metálica una superficie de magnesio o de cualquier aleación de magnesio, que está recubierta con al menos un revestimiento que se ha formado por un procedimiento que se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, para aviones, naves aeroespaciales, misiles, vehículos, trenes, dispositivos electrónicos, aparatos, construcción, equipamiento militar o equipamiento deportivo.

20

Fig. 1:

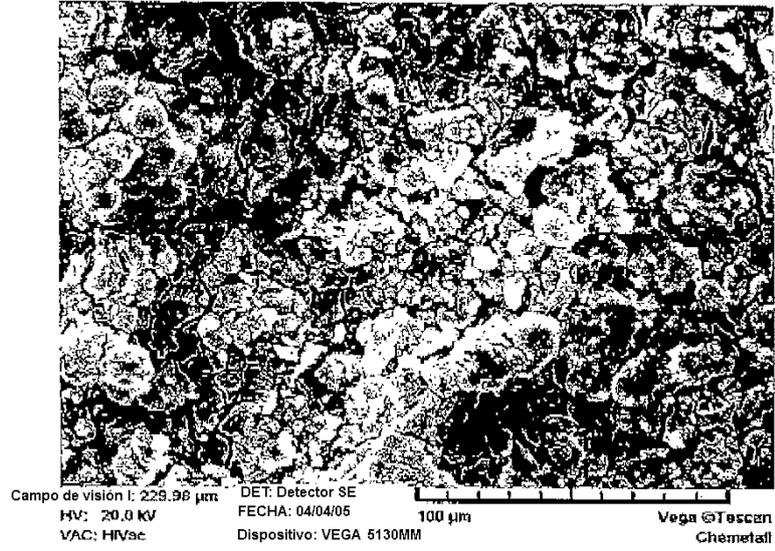


Fig. 2:

