

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 616**

51 Int. Cl.:

C23C 22/78 (2006.01)

C23C 22/80 (2006.01)

C23C 22/36 (2006.01)

C23G 1/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2014 PCT/EP2014/052383**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014 WO14124866**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2014 E 14703815 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2956569**

54 Título: **Procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas para evitar picaduras en superficies metálicas que contienen zinc**

30 Prioridad:

13.02.2013 DE 102013202286

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

14.09.2017

73 Titular/es:

**CHEMETALL GMBH (100.0%)
Trakehner Strasse 3
60487 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**MROCHEM, MARTIN;
SPECHT, JÜRGEN;
WIETZORECK, HARDY y
DAHLENBURG, OLAF**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 632 616 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 el revestimiento de superficies metálicas para evitar picaduras en superficies metálicas que contienen zinc

5 La presente solicitud se refiere a procedimientos para el revestimiento de superficies metálicas para evitar picaduras en superficies metálicas con contenido de zinc usando un aditivo de silano en una composición de limpieza acuosa, en un líquido de enjuague acuoso y/o en una composición de activación acuosa.

10 Como "picaduras" o "manchas blancas" (white spots) se mencionan los pequeños defectos sobre superficies de zinc y aleaciones de zinc que, por ejemplo, pueden ser provocadas por una tasa de decapado localmente elevada sobre la superficie metálica rica en zinc o con una solución de fosfatación que presenta contenidos demasiado altos de iones cloruro y/o iones nitrato. Pueden surgir en especial con prolongados tiempos de tratamiento. Las picaduras son puntos de corrosión blancos o claros sobre la superficie metálica que, bajo el microscopio, se ven como un cráter. En situaciones extremas, las picaduras en forma de cráter pueden sobresalir incluso aproximadamente 1 mm de la superficie metálica, en donde el revestimiento con contenido de zinc, por ejemplo, de un galvanizado por inmersión en caliente en el interior de la picadura en forma de cráter está disuelto más o menos. Las picaduras formadas en un baño de limpieza pueden ser más bien planas y eventualmente pueden presentar varios milímetros de diámetro. La Figura 1 muestra una picadura particularmente grande en la micrografía electrónica de barrido sobre una superficie metálica galvanizada y luego fosfatada con zinc que sobresale aproximadamente 1 mm de la superficie revestida y en cuyo interior, el galvanizado está en gran parte disuelto. Las picaduras pueden ser el punto de partida para un daño más marcado por la corrosión, ya que la capa de zinc o la capa de aleación de zinc protectora en la zona de la picadura está considerablemente dañada y puede ser un punto de partida para un mayor daño producido por deslaminación del revestimiento de sostén. Por ello, una sola picadura ya molesta y es menester evitar por completo las picaduras en la práctica industrial.

25 Sin embargo, desde hace décadas y, a pesar de la mayor experiencia para evitar picaduras sigue existiendo el problema de la formación de picaduras debido a impurezas en el baño y debido al uso de sustratos metálicos con mayores cantidades de impurezas. Pueden aparecer como defectos claros en forma de cráter en una capa cristalina de fosfato y pueden surgir también después del laqueado con una o incluso con varias capas de pintura sobre la superficie de laqueado como saliente o como marca. Por ello, la presencia de picaduras conduce rápidamente a un retocado, por ejemplo, de las superficies metálicas fosfatadas y eventualmente también revestidas con pintura de electrodeposición o recubrimiento de polvo, con otra pintura y/o con capa transparente. El retocado se produce en especial cuando estas partes en el área que rodea el sitio dañado se aplanan por pulido o con chorros de arena y eventualmente se trabajan hasta la superficie metálica y luego nuevamente se nivelan, por ejemplo, por postratamiento como, por ejemplo, por fosfatación y con una o varias capas de pintura. Debido al hecho de que estos trabajos de reparación a menudo aparecen en una línea del revestimiento de carrocerías en la construcción de automóviles y mayormente se realizan a mano, el gasto en tiempo y mano de obra es muy elevado.

35 Las picaduras se reconocen a menudo sólo al final de una línea de tratamiento después del revestimiento de conversión o incluso sólo después del posterior revestimiento con una pintura de electrodeposición, recubrimiento de polvo o capa de imprimación o se sienten con las manos como irregularidades. Sólo en determinadas circunstancias se pueden reconocer picaduras más grandes sobre superficies metálicas limpias, sobre superficies metálicas enjuagadas, sobre superficies metálicas activadas o sobre superficies metálicas recubiertas por conversión tales como, por ejemplo, fosfatadas, cuando los sustratos tratados se sacan del baño.

40 Una línea de tratamiento típica durante la fosfatación puede comprender, por ejemplo, al menos una zona de limpieza con una composición de limpieza acuosa, al menos una zona de enjuague con un líquido de enjuague acuoso y eventualmente al menos una zona para la activación antes de la fosfatación con una composición acuosa de activación A) o B) y luego zonas para una fosfatación y para al menos un nuevo enjuague con un líquido de enjuague acuoso, eventualmente antes de al menos una zona para al menos una capa de pintura.

50 Otra línea de tratamiento típica puede comprender, por ejemplo, al menos una zona de limpieza con una composición de limpieza acuosa, al menos una zona de enjuague con un líquido de enjuague acuoso y al menos una zona para el tratamiento o el pretratamiento con una composición acuosa con contenido de silano para el revestimiento de conversión y eventualmente después al menos una zona de enjuague con un líquido de enjuague acuoso y eventualmente también zonas para al menos una capa de pintura.

55 En general, una línea de tratamiento típica puede comprender, por ejemplo, al menos una zona de limpieza con una composición de limpieza acuosa, al menos una zona de enjuague con un líquido de enjuague acuoso y al menos una zona para el tratamiento o pretratamiento con una composición acuosa para el revestimiento de conversión y eventualmente después al menos una zona de enjuague con un líquido de enjuague acuoso y eventualmente también al menos una zona para al menos una capa de pintura. En la práctica, una zona debe compararse con un nivel.

Las propuestas para evitar picaduras en el estado de la técnica, sin embargo, se refieren a las condiciones de fosfatación y a la composición de la solución de fosfatación de zinc. Más allá de ello, en la práctica industrial, se añadiría eventualmente un nitrito a una composición de limpieza acuosa, un líquido de enjuague acuoso y/o una composición

de activación acuosa, a fin de reducir o evitar una formación de picaduras. Sin embargo, los nitritos son aditivos tóxicos y eventualmente se pueden desintegrar rápidamente, de modo que se deberán complementar rápidamente.

5 R. D. Wyville, T. W. Cape: Resolving White Spotting Problems (NUBBING) on Electrogalvanised Metal during Metal Pretreatment. SAE Technical Paper Series 860117, Int. Congr. and Expos. Detroit, Michigan, Febr. 2428, 1986, pp. 8595, 1 de enero de 1986, XP009177896, ISSN: 00995908, describe la presencia de picaduras en superficies metálicas galvanizadas y cómo evitarlas. El documento DE 29 51 600 A1 se refiere a procedimientos para limpiar, desengrasar y activar superficies metálicas antes de la fosfatación formadora de capas, durante la cual se tratan las superficies con soluciones de pH 6,3 a 8,2, que contienen a lo sumo un contenido de fosfatos condensados para compensar la dureza del agua.

10 El documento EP 0 224 190 A2 describe procedimientos para la activación de superficies metálicas entre las etapas de limpieza/enjuague y fosfatación de zinc usando soluciones acuosas, alcalinas, con contenido de iones titanio y de iones fosfato, en las que se regulan las soluciones de activación a un valor de pH de 8 a 10 y a las que se añaden adicionalmente tetraborato disódico y/u otros boratos de metales alcalinos o alcalinotérreos solubles.

15 El documento EP 0 264 151 A1 revela procedimientos para generar recubrimientos de fosfato en piezas de material compuestas de acero y acero galvanizado por limpieza alcalina, enjuague con baño de enjuague acuoso y fosfatación de zinc, en la que las piezas de material compuesto limpias se enjuagan con un baño de enjuague que contiene al menos 0,2 g/L de borato alcalino, al menos 0,1 g/L de silicato alcalino y al menos 0,05 g/L de nitrito alcalino.

20 El documento DE 102008054407 A1 enseña procedimientos para la fosfatación de superficies metálicas, en los que las superficies metálicas antes de la fosfatación se tratan con un agente de activación coloidal acuoso a base de fosfato y titanio y en los que el agente de activación contiene al menos un compuesto hidrosoluble de silicio con al menos un grupo orgánico.

Sin embargo, se observó que las picaduras sobre las superficies metálicas de zinc y aleaciones de zinc se forman a menudo ya antes de la fosfatación y también a menudo pueden aparecer en otros tipos de revestimientos de conversión como una fosfatación de zinc.

25 Dado que las picaduras ya se pueden formar en una composición de limpieza acuosa, en un líquido de enjuague acuoso y/o en una composición de activación acuosa antes de una fosfatación o antes de otro tipo de revestimiento de conversión. En estas situaciones, no ayudan las medidas para fosfatación de zinc tomadas en el estado de la técnica o lo hacen sólo en forma limitada.

30 Cuando se han de revestir superficies metálicas y que poco antes fueron galvanizadas, es usual limpiar las superficies metálicas primero en una composición de limpieza acuosa, en especial desengrasarlas. Para ello, se puede usar en especial una composición de limpieza ácida, neutra, alcalina o fuertemente alcalina, pero eventualmente también, en forma adicional, una composición de decapado ácida. La composición de limpieza acuosa puede contener, además de al menos un tensioactivo, eventualmente también una estructura de limpieza y/u otros aditivos tales como, por ejemplo, agentes complejantes.

35 Entre la limpieza y la activación, tiene lugar usualmente al menos un enjuague con agua, en donde al agua se puede añadir eventualmente también un aditivo disuelto en agua como, por ejemplo, un nitrito.

40 Una composición de activación se emplea usualmente sólo antes de una fosfatación de manganeso o antes de una fosfatación de zinc, en donde el manganeso o el zinc representan el catión contenido principalmente y en donde pueden estar contenidos eventualmente otros cationes en menor grado. La composición de activación sirve para depositar un sinnúmero de las más finas partículas de fosfato como cristales de siembra sobre la superficie metálica. Éstas ayudan a formar en la siguiente etapa de proceso, en contacto con la solución de fosfatación, una capa de fosfato especialmente cristalina con el mayor número posible de cristales de fosfato finos dispuestos uno al lado del otro o una capa de fosfato ampliamente cerrada. Se prefiere en especial el uso de un aditivo de silano en al menos una composición acuosa según la invención de un baño o de una zona antes de una fosfatación alcalina, antes de una fosfatación de manganeso o antes de una fosfatación de zinc

45 Una solución de fosfatación para fosfatar, que puede seguir después de una activación, puede contener, además de los cationes y además de un contenido de ortofosfato, en especial un contenido de fosfato condensado, nitrato, fluoruro, fluoruro complejo, polímero orgánico y/o acelerador tales como, por ejemplo, acelerador a base de nitrito, clorato, peróxido y/o nitroderivado tales como, por ejemplo, nitroguanidina.

50 Los procedimientos utilizados hasta ahora con mayor frecuencia para el tratamiento (= pasivación) de superficies metálicas, en especial de piezas, bandas (espirales) y/o secciones de bandas de al menos un material metálico o para el pretratamiento de superficies metálicas antes de un ulterior revestimiento tales como, por ejemplo, una capa de pintura de superficies metálicas se basan con frecuencia en el uso de soluciones acuosas de fosfatación tales como, por ejemplo, soluciones de fosfatación de zinc-manganeso-níquel y, desde hace varios años, se basan también con frecuencia en el uso de soluciones con contenido de silano. Estas soluciones acuosas y/o alcohólicas con contenido de silano contienen, además de, en cada caso, al menos un silano, silanol y/o siloxano, eventualmente también un aditivo de polímero / copolímero orgánico, cationes, fluoruro, fluoruro complejo, silicato y/u otros aditivos tales como, por

ejemplo, un acelerador. A menudo, se trata o pretrata una mezcla de diferentes materiales metálicos tales como, por ejemplo, a base de acero, acero galvanizado, acero con aleación de zinc y/o aleación de aluminio en un baño de este tipo. Por ello, a menudo se imponen altos requisitos para las aplicaciones de varios metales que, debido a las condiciones químicamente variantes, se pueden usar sin más para todas las variantes de materiales de las superficies metálicas de igual manera.

Al tratamiento o pretratamiento con una composición de conversión, puede seguir en especial, después de un enjuague con agua, en caso de necesitarse, un tratamiento con una solución de aclarado, seguida eventualmente por un enjuague con agua. A menudo, como primera capa de pintura después de un pretratamiento, se usa una capa de electrodeposición con una pintura de electrodeposición como, por ejemplo, una capa catódica de electrodeposición (KTL, ecoat), una capa de imprimación o una capa de polvo.

Por ello, existía la tarea de proponer un procedimiento con el que se pudiera reducir o evitar la formación de picaduras en una composición de limpieza acuosa, en un líquido de enjuague acuoso y/o en una composición de activación acuosa. Aquí sería ventajoso si se pudieran evitar con este procedimiento también las marcas que podrían aparecer más tarde en la capa de pintura. Además, sería ventajoso si este procedimiento se pudiera aplicar de modo simple. También sería ventajoso si el procedimiento según la invención también fuera apropiado para aplicaciones en múltiples metales, en las que, por ejemplo, se tratan o pretratan en el mismo baño superficies metálicas ricas en acero y zinc y eventualmente también superficies metálicas ricas en aluminio.

Ahora se halló, sorprendentemente, que es posible reducir o evitar la formación de picaduras con un aditivo de silano cuando a) a la composición de limpieza acuosa, b) al líquido de enjuague acuoso y/o c) a la composición de activación acuosa antes de una fosfatación se añade un contenido de silano. Adicionalmente, se mostró ahora que, además de los defectos como marcas en forma de tiras y acumulaciones de polvo sobre superficies metálicas recubiertas por conversión, que a menudo se marcan sólo con el revestimiento de conversión, se pueden reducir o incluso evitar con un aditivo de silano.

El problema se soluciona con el uso de un aditivo de silano para evitar picaduras en superficies metálicas con contenido de zinc 1.) en una composición de limpieza acuosa, 2.) en un líquido de enjuague acuoso, a) antes de una limpieza, b) en medio de varias zonas de limpieza, c) inmediatamente después de la limpieza y/o d) como líquido para enfriamiento, y/o 3.) en una composición de activación acuosa, en donde el contenido de al menos un silano, silanol y/o siloxano en al menos una de estas composiciones acuosas está en el intervalo de 0,001 a 5 g/L calculado con respecto al correspondiente silano. El silano se considera en este caso como el compuesto de partida de la cadena de reacciones, por ejemplo, de silano pasando por silanol hasta siloxano.

Por ello, se refiere también al uso de un aditivo de silano para evitar picaduras en superficies metálicas con contenido de zinc 1.) en un baño de limpieza acuoso, 2.) en un baño de enjuague acuoso, cuyo líquido se usa a) antes de una limpieza, b) en medio de varias zonas de limpieza, c) inmediatamente después de la limpieza y/o d) para enfriamiento, y/o 3.) en un baño de activación acuoso, en donde el contenido de al menos un silano, silanol y/o siloxano en al menos uno de estos baños acuosos está en el intervalo de 0,001 a 5 g/L calculado con respecto al correspondiente silano. En las variantes 2.) c) y d) también se pueden usar varias zonas de enjuague después de la limpieza o bien para el enfriamiento. El término “enfriamiento” comprende, en este caso, eventualmente también un enfriamiento brusco.

Al usar un aditivo de silano para evitar picaduras en superficies metálicas con contenido de zinc 1.) en la composición de limpieza acuosa de una zona de limpieza, 2.) en el líquido de enjuague acuoso de una zona de enjuague, cuyo líquido se usa a) antes de una limpieza, b) en medio de varias zonas de limpieza, c) inmediatamente después de la limpieza y/o d) para enfriamiento, y/o 3.) en la composición de activación acuosa de una zona de activación de una línea de tratamiento, el contenido de al menos un silano, silanol y/o siloxano en al menos una de estas zonas está preferentemente en el intervalo de 0,001 a 5 g/L calculado con respecto al correspondiente silano. Una limpieza puede comprender, por ejemplo, una a tres zonas y eventualmente entre medio también una zona de enjuague. Un enjuague puede llevarse a cabo, por ejemplo, en una a cuatro zonas, por ejemplo, después de una limpieza. También un anillo dispersor se entiende como una zona. Una activación tiene lugar usualmente sólo en una zona.

La expresión “silano” o “aditivo de silano” comprende silano, silanol y/o siloxano como se detallará más adelante.

El término “baño” en el sentido de esta solicitud es por ello equivalente a “composición” y eventualmente también a “zona”, porque esta composición se puede usar tanto en el baño de una etapa para usar de modo único, como en el baño en una zona de una línea de tratamiento. El baño en el sentido de esta solicitud se puede usar como baño en un recipiente y/o como baño, por ejemplo, por pulverización de modo individual, por ejemplo, en el laboratorio o en una zona de una línea de tratamiento.

El término “enjuagar” o “enjuague” en el sentido de esta solicitud comprende también una puesta en contacto con agua, por ejemplo, por inmersión en un baño, que se halla en un recipiente.

Una línea de tratamiento puede comprender en especial baños con composiciones acuosas para limpiar con una composición de limpieza, para enjuagar con un líquido de enjuague acuoso, para activar con una composición de activación acuosa, para pasivación o para el pretratamiento con una composición de conversión para pasivación o para el pretratamiento tales como, por ejemplo, con una solución de fosfatación o tales como, por ejemplo,

esencialmente a base de cationes metálicos, fosfato, compuesto fluorado, silano, silicato, agentes complejantes y/o polímero / copolímero orgánico. Como pasivación o tratamiento en sentido estricto se entiende un tratamiento sin otro revestimiento futuro previsible, por ejemplo, con al menos una composición orgánica de un pegamento, imprimador y/o laca. Como pretratamiento se considera un tratamiento en sentido amplio antes de al menos otro revestimiento, por ejemplo, con una composición orgánica de un pegamento, imprimador y/o laca.

Se prefiere en especial el uso de un aditivo de silano en al menos una composición acuosa de un baño o de una zona en especial para limpiar, enjuagar y/o activar A) antes de una fosfatación o para limpiar y/o enjuagar B) antes de una pasivación o pretratamiento con una composición de conversión acuosa con un contenido de fluoruro y/o fluoruro de complejo de titanio, hafnio y/o zirconio, de silano, de cationes metálicos tales como manganeso, de polímero / copolímero orgánico y/o de al menos un aditivo o C) antes de una pasivación acuosa alcalina, neutra o ácida con un contenido de cationes metálicos, fluoruro complejo, óxido, fosfato, silano, silicato, polímero / copolímero orgánico y/o al menos un aditivo. Las correspondientes composiciones de conversión son fundamentalmente conocidas.

La limpieza según la invención con un líquido de limpieza acuoso con contenido de silano se puede realizar en especial con una composición de limpieza acuosa neutra, alcalina o fuertemente alcalina con un contenido de al menos un tensioactivo y eventualmente también con un contenido de estructura de limpieza y/u otros aditivos tales como, por ejemplo, agentes complejantes.

El enjuague según la invención con un líquido de enjuague acuoso con contenido de silano se refiere en especial al enjuague a) antes de una limpieza, b) en medio de una limpieza, c) después de una limpieza con al menos una composición de limpieza acuosa y/o d) para enfriamiento con al menos un líquido de enjuague acuoso, así como eventualmente también el enjuague e) inmediatamente antes y/o f) inmediatamente después de una activación con una composición de activación acuosa y/o el enjuague g) antes de un revestimiento de conversión, es decir, antes de una pasivación o antes de un pretratamiento con una composición de conversión acuosa. En este caso, se pueden reunir eventualmente cada una de estas etapas de enjuague a) a g). El tratamiento = pasivación y el pretratamiento se resumen en revestimientos de conversión. La composición de tratamiento = composición de pasivación y la composición de pretratamiento se resumen en composiciones de conversión y, conforme a ello, se resumen los baños, las zonas y términos similares en forma análoga. El término "baño" se ha de considerar en el sentido de la presente solicitud como composición acuosa o como líquido acuoso.

La activación según la invención con una composición de activación acuosa con contenido de silano se refiere en especial a una activación con una composición de activación acuosa como el llamado acondicionador de superficies con un valor de pH en el intervalo de 3 a 12 a base de partículas insolubles en agua de ortofosfatos de metales bi- y/o trivalentes con un tamaño de partícula medio de hasta 3 mm o una activación con una composición de activación a base de fosfato acuosa de titanio coloidal, al menos un ortofosfato disuelto en agua o soluble en agua y eventualmente al menos un fosfato condensado.

También la composición de limpieza acuosa según la invención se puede combinar también eventualmente con otra etapa de proceso tal como, por ejemplo, una activación, fosfatación alcalina o pasivación y entonces contiene al menos otra sustancia correspondiente de aquella etapa de proceso, con lo cual se puede lograr un curso más reducido o más simple del procedimiento. También este tipo de composiciones se designan en el sentido de esta solicitud como composiciones de limpieza acuosas.

El contenido de la composición de limpieza acuosa según la invención (= baño de limpieza), del líquido de enjuague acuoso según la invención (= baño de enjuague) y/o de la composición de activación acuosa (= baño de activación) en cada caso en al menos un silano, silanol y/o siloxano es de 0,001 a 5 g/L, calculado con respecto al correspondiente silano. Con preferencia, el contenido de al menos un silano, silanol y/o siloxano en al menos una de estas composiciones de baño es, en cada caso, de 0,005 a 4,5 g/L, 0,01 a 4 g/L, 0,015 a 3 g/L, 0,02 a 2,5 g/L, 0,03 a 2 g/L, 0,05 a 2 g/L, 0,07 a 1,5 g/L, 0,09 a 1,2 g/L, 0,12 a 1 g/L, 0,2 a 0,8 g/L o 0,4 a 0,6 g/L calculado con respecto al correspondiente silano. Primeros ensayos indican que se prefieren muy especialmente los contenidos de silano en el intervalo de 0,05 a 1 g/L en al menos una de estas composiciones de baño.

El término "silano" en el sentido de la presente solicitud debe significar que se añade o se añadió un compuesto con contenido de silicio, que originalmente se basa en un silano y que por uso en agua y en las condiciones de uso de la correspondiente composición acuosa puede estar como silano, silanol y/o siloxano. El término "silano" se usa en este caso para "silanos, silanoles y/o siloxanos" que, en este caso, también son a menudo mezclas de "silano".

Usualmente se parte en este caso de una adición como silano, en donde el al menos un silano añadido a menudo está por lo menos parcialmente hidrolizado, en donde con frecuencia forma en un primer contacto con agua o con humedad al menos un silanol, del que se forma o se puede formar al menos un siloxano y más tarde eventualmente también al menos un polisiloxano. El término "condensación" en el sentido de esta solicitud designa todas las formas de reticulación, de posterior reticulación y las posteriores reacciones químicas de los silanos a través de silanoles en siloxanos y eventualmente en una capa muy delgada sobre la superficie metálica después de un secado, posiblemente también en polisiloxanos. En este caso, se puede formar un sinnúmero de compuestos con contenido de silicio, en especial una mayor cantidad de compuestos químicamente afines, incluyendo los compuestos con diferentes tamaños de moléculas debido a distintos grados de condensación, lo cual puede terminar también en la formación de una capa

muy delgada, de modo que también en esta capa a menudo hay varios compuestos similares.

- En el pasado, no se añadía un silano a composiciones acuosas o sólo se añadía en raras ocasiones, porque un silano se consideraba un agente reticulante, aglutinante, agente de conversión, sustancia reactiva para polímeros / copolímeros orgánicos y/o excepcionalmente también como agente estabilizante, de modo que los silanos se añadían sólo a composiciones de conversión en especial del segundo tipo, así como imprimaciones y lacas. El silano servía con frecuencia sólo para convertir aquellas sustancias o composiciones que, por ejemplo, contenían polímeros / copolímeros orgánicos como componente principal o como agente reticulante de silano eventualmente también como componente principal para preparar un revestimiento de conversión particularmente resistente a la corrosión y promotor de la adhesión.
- 5 En la preparación de una composición acuosa según la invención, se ha de prestar atención en especial a que los silanos, silanoles y/o siloxanos añadidos a la composición acuosa se distribuyan en forma homogénea, eventualmente por agitación, a fin de lograr una distribución homogénea. Por ello, puede ser ventajoso emplear silanos, silanoles y/o siloxanos bien solubles en agua, en especial aquellos con una solubilidad en agua a 20 °C de más de 5 g/L.
- 10 Se prefiere en especial que, en la preparación de una composición acuosa con contenido de silano según la invención, en cada caso se añada al menos un silano, silanol y/o siloxano con al menos un grupo alcoxi, con al menos un grupo amido, con al menos un grupo amino, con al menos un grupo urea y/o con al menos un grupo imino y luego esté contenido en la composición acuosa con contenido de silano.
- 15 Se prefiere muy especialmente que, en la preparación de una composición acuosa con contenido de silano según la invención, se añada en cada caso al menos un alcoxisilano, alcoxisilanol y/o alcoxisiloxano con al menos un grupo amido, con al menos uno o con al menos dos grupos amino, con al menos un grupo urea y/o con al menos un grupo imino y luego esté contenido en la correspondiente composición acuosa con contenido de silano.
- 20 Se prefiere muy especialmente que, en la preparación de una composición acuosa con contenido de silano según la invención, se añada en cada caso al menos un alcoxisilano, alcoxisilanol y/o alcoxisiloxano con al menos un grupo amido, con al menos un grupo amino, con al menos un grupo urea y/o con al menos un grupo imino por molécula y luego esté contenido en la correspondiente composición acuosa con contenido de silano.
- 25 Se prefiere muy especialmente que, en la preparación de una composición acuosa con contenido de silano según la invención, se añada en cada caso al menos un silano, silanol y/o siloxano con al menos dos grupos amino, con al menos tres grupos amino, con al menos cuatro grupos amino, con al menos cinco grupos amino y/o con al menos seis grupos amino por molécula y/o con al menos dos, al menos tres o más de tres grupos alcoxi por molécula y luego esté contenido en la correspondiente composición acuosa con contenido de silano.
- 30 Se prefiere muy especialmente que, en la preparación de una composición acuosa con contenido de silano según la invención, se añada en cada caso al menos un alcoxisilano, alcoxisilanol y/o alcoxisiloxano con al menos dos grupos amido, con al menos dos grupos amino, con al menos dos grupos urea y/o con al menos dos grupos imino por molécula y luego esté contenido en la correspondiente composición acuosa con contenido de silano.
- 35 Se prefiere muy especialmente que, en la preparación de una composición acuosa con contenido de silano según la invención, se añada en cada caso al menos un alcoxisilano, alcoxisilanol y/o alcoxisiloxano con dos, tres o más de tres grupos amino por molécula y luego esté contenido en la correspondiente composición acuosa con contenido de silano.
- 40 Con preferencia muy especial, la composición acuosa con contenido de silano tiene un contenido en cada caso de al menos un silano, silanol y/o siloxano en cada caso con al menos un grupo por molécula seleccionada de grupos aminoalquilo, grupos alquilaminoalquilo, grupos aminoalquilaminoalquilo y/o grupos alquilamino.
- En este caso, se prefiere en especial al menos un silano y/o al menos un correspondiente silanol y/o siloxano de la siguiente lista en base a
- 3-[2-(2-aminoalquilamino)alquilamino]alquiltrialcoxisilano,
- 4-amino-dialquilalquiltrialcoxisilano,
- 45 4-amino-dialquilalquilalquildialcoxisilano,
- aminoalquilaminoalquiltrialcoxisilano,
- aminoalquilaminoalquilalquildialcoxisilano,
- aminoalquiltrialcoxisilano,
- bis(trialcoxisilalquil)amina,
- 50 bis(trialcoxisilil)etano,

- gamma-aminoalquiltrialcoxisilano,
 gamma-(trialcoxisililalquil)dialquientriamina,
 gamma-ureidoalquiltrialcoxisilano,
 N-2-aminoalquil-3-aminopropiltrialcoxisilano,
 5 N-(3-(trialcoxisilil)alquil)alquilendiamina,
 N-alquilaminoisoalquiltrialcoxisilano,
 N-(aminoalquil)aminoalquilalquildialcoxisilano,
 N-beta-(aminoalquil)-gamma-aminoalquiltrialcoxisilano,
 N-(gamma-trialcoxisililalquil)dialquientriamina y/o poli(aminoalquil)alquildialcoxisilano,
 10 en donde en especial se prefieren aquellos compuestos de la lista en los que el grupo alquilo es, de modo independiente entre sí, un grupo metilo, etilo y/o propilo.
- Se prefiere muy especialmente el uso de un aditivo de silano en una composición acuosa para evitar picaduras en superficies metálicas con contenido de zinc seleccionada de 1.) una composición de limpieza acuosa, 2.) de un líquido de enjuague acuoso en especial en un líquido de enjuague para enfriamiento y/o antes, durante y/o después de una
 15 limpieza en una composición de limpieza acuosa sin o con un aditivo de silano y eventualmente antes de una activación en una composición de activación acuosa y/o 3.) de una composición de activación acuosa antes de una fosfatación o que en la preparación de una composición acuosa con contenido de silano se añada, en cada caso, al menos un silano, silanol y/o siloxano seleccionado de los siguientes compuestos de silano en el intervalo de 0,001 a 5 g/L calculado con respecto al correspondiente silano y que luego esté contenido en la correspondiente composición
 20 acuosa con contenido de silano en el intervalo de 0,001 a 5 g/L calculado con respecto al correspondiente y
- a) que en la preparación de una composición acuosa con contenido de silano según la invención se añada, en cada caso, al menos un silano, silanol y/o siloxano en cada caso con al menos un grupo por molécula seleccionada de grupos alcoxi, grupos amido, grupos amino, grupos urea y grupos imino y luego esté contenido en la correspondiente composición acuosa con contenido de silano,
 25 b) que en la preparación de una composición acuosa con contenido de silano según la invención se añada, en cada caso, al menos un silano, silanol y/o siloxano seleccionado de los siguientes compuestos de silano y luego esté contenido en la correspondiente composición acuosa con contenido de silano:
- 3-[2-(2-aminoalquilamino)alquilamino]alquiltrialcoxisilano,
 4-amino-dialquilalquiltrialcoxisilano,
 30 4-amino-dialquilalquilalquildialcoxisilano,
 aminoalquilaminoalquiltrialcoxisilano,
 aminoalquilaminoalquilalquildialcoxisilano,
 aminoalquiltrialcoxisilano,
 bis(trialcoxisililalquil)amina,
 35 bis(trialcoxisilil)etano,
 gamma-aminoalquiltrialcoxisilano,
 gamma-(trialcoxisililalquil)dialquientriamina,
 gamma-ureidoalquiltrialcoxisilano,
 N-2-aminoalquil-3-aminopropiltrialcoxisilano,
 40 N-(3-(trialcoxisilil)alquil)alquilendiamina,
 N-alquilaminoisoalquiltrialcoxisilano,
 N-(aminoalquil)aminoalquilalquildialcoxisilano,
 N-beta-(aminoalquil)-gamma-aminoalquiltrialcoxisilano,

N-(gamma-trialcoxisililalquil)dialquiltriamina y/o poli(aminoalquil)alquildialcoxisilano,

en donde los grupos alquilo representan, de modo independiente entre sí, un grupo metilo, etilo y/o propilo y/o

5 c) que en la preparación de una composición acuosa con contenido de silano según la invención se añada, en cada caso, al menos un silano, silanol y/o siloxano seleccionado de compuestos de silano a base de bis(trialcoxisililpropil)amina, a base de N-(3-(trialcoxisilil)propil)etilendiamina y/o a base de 3-[2-(2-aminoalquilamino)alquilamino]propiltrialcoxisilano y luego esté contenido en la correspondiente composición acuosa con contenido de silano.

10 Al usar al menos uno de estos silanos como, por ejemplo, se seleccionan de la lista enumerada arriba en primer lugar, es menester considerar que la hidrólisis y la condensación incipiente pueden ejecutarse en parte muy rápidamente. Muchas veces se prefiere hidrolizar los silanos por añadir antes de la adición. Cuando ya está el silanol en una solución acuosa, a menudo también pueden aparecer rápidamente los siloxanos.

1.) Composiciones de limpieza, baños de limpieza:

15 Con preferencia, la composición de limpieza acuosa según la invención presenta un valor de pH en el intervalo de 3 a 14, de 5 a 13,5, de 6 a 13 o de 7 a 12. La composición de los baños de limpieza es básicamente conocida, en caso de abstenerse del contenido de silano. Con preferencia, contiene al menos un tensioactivo con un contenido de tensioactivo total en el intervalo de 0,01 a 10 g/L, en donde se usa preferentemente al menos un tensioactivo no iónico y en donde eventualmente también puede estar contenido en cada caso al menos un tensioactivo aniónico, catiónico y/o anfotérico.

20 Se prefiere el uso de un aditivo de silano en una composición de limpieza acuosa según la invención con un valor de pH en el intervalo de 3 a 14, que presenta un contenido de tensioactivo total en el intervalo de 0,01 a 10 g/L y que contiene un tensioactivo no iónico.

25 Eventualmente, también presenta una estructura de limpieza en el contenido total en el intervalo de 0,01 a 100 g/L. La estructura de limpieza es preferentemente una con al menos dos sustancias seleccionadas de aquellas a base de agente complejante, disolvente, silicato, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, borato, carbonato, ortofosfato, alcanolamina y/o fosfato condensado. Como agentes complejantes se pueden usar en especial aquellos a base de ácido carboxílico, ácido fosfónico y/o compuesto fenólico, en especial aquellos a base de ácido aminocarboxílico, ácido hidroxicarboxílico, ácido policarboxílico, ácido polioxicarboxílico, ácido fosfónico, ácido aminofosfónico, ácido hidroxifosfónico, tanino y/o ácido gálico, con preferencia muy especial, aquellos a base de citrato, gluconato, glucoheptonato, heptonato y/o ácido 1-hidroxietan(1,1-difosfónico). Como solubilizantes se puede usar en caso de 30 necesidad al menos un compuesto, por ejemplo, seleccionado de sulfonatos de cumeno, ésteres de ácido fosfónico, sales de un ácido carboxílico y/o alcoholes polivalentes. Como cationes metálicos se pueden añadir, además de los iones de metal alcalino, eventualmente también iones de metales pesados tales como, por ejemplo, iones hierro. Más allá de ello, aparecen en el uso a menudo impurezas en el intervalo de 0,001 a 20 g/L, en especial a menudo impurezas aniónicas tales como, por ejemplo, componentes de aceite.

35 Se prefiere en especial el uso de un aditivo de silano en una composición de limpieza acuosa según la invención con un contenido de iones de metales pesados tales como, por ejemplo, iones hierro y de agentes complejantes o en una composición de limpieza acuosa y/o en un líquido de enjuague acuoso antes de un tratamiento con una composición de pasivación acuosa con un contenido de agentes complejantes y de iones metálicos tales como, por ejemplo, aluminio y/o iones de metales pesados tales como, por ejemplo, cromo (III), hierro, manganeso y/o zinc.

40 Cuando a una composición de limpieza acuosa se añade un silano, se ha de tener en cuenta la tolerancia de este silano con el correspondiente valor de pH, lo cual no requiere medidas en la mayoría de las composiciones de limpieza acuosas.

2.) Líquido de enjuague, baño de enjuague:

45 Con preferencia, el líquido de enjuague acuoso según la invención presenta un valor de pH en el intervalo de 3 a 14, de 5 a 13,5, de 6 a 13 o de 7 a 12. El baño de enjuague presenta a menudo agua en calidad de agua municipal, pero también se puede basar en otras calidades de agua como, por ejemplo, agua desmineralizada. Al líquido de enjuague, en caso de necesidad, se puede añadir también al menos otra sustancia, en especial al menos un tensioactivo, partes de una estructura de limpieza, al menos una amina, un nitrilo y/o al menos un agente complejante, en donde las cantidades añadidas están presentes preferentemente en cada caso en el intervalo de 0,001 a 5 g/L. La composición 50 de los baños de enjuague se conoce básicamente, cuando puede prescindirse del contenido de silano.

Más allá de ello, el líquido de enjuague también puede contener componentes arrastrados por el uso, en especial aquellos de una zona de limpieza anterior, de modo que entonces contendrá a menudo al menos un tensioactivo con un contenido total de tensioactivo en el intervalo de 0,001 a 5 g/L, en donde con frecuencia aparece al menos un tensioactivo no iónico y en donde eventualmente también en cada caso puede estar contenido al menos un 55 tensioactivo aniónico, catiónico y/o anfotérico. Eventualmente, el líquido de enjuague acuoso también puede contener una estructura de limpieza en el contenido total en el intervalo de 0,001 a 30 g/L. La estructura de limpieza es entonces

en especial una con al menos dos sustancias seleccionadas de aquellas a base de agente complejante, solubilizante, silicato, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, borato, carbonato, ortofosfato, alcanolamina y/o fosfato condensado. Como agentes complejantes pueden aparecer en especial aquellos a base de ácido carboxílico, ácido fosfónico y/o compuesto fenólico, en especial aquellos a base de ácido aminocarboxílico, ácido hidroxicarboxílico, ácido policarboxílico, ácido polioxicarboxílico, ácido fosfónico, ácido aminofosfónico, ácido hidroxifosfónico, tanino y/o ácido gálico, con preferencia muy especial, aquellos a base de citrato, gluconato, glucoheptonato, heptonato y/o ácido 1-hidroxietan(1,1-difosfónico). Como solubilizante puede estar presente también eventualmente al menos un compuesto, por ejemplo, seleccionado de sulfonatos de cumeno, ésteres de ácido fosfónico, sales de un ácido carboxílico y/o alcoholes polivalentes. Más allá de ello, aparecen en el uso a menudo impurezas en el intervalo de 0,001 a 5 g/L, en especial a menudo impurezas aniónicas tales como, por ejemplo, componentes de aceite.

La conductividad del líquido de enjuague acuoso está preferentemente en el intervalo de 1 a 20000 mS/cm, en especial en el intervalo de 10 a 6000 mS/cm y mayormente en el intervalo de 200 a 4000 mS/cm, en especial mayores valores cuando el líquido de enjuague al menos contiene un aditivo y/o, por ejemplo, está contaminado con partes de un limpiador.

También un baño de enfriamiento brusco o un baño de enfriamiento, por ejemplo, después de una galvanización por inmersión en caliente o después de un temple y revenido, se consideran baño de enjuague con un líquido de enjuague acuoso en el sentido de esta invención.

Cuando a un líquido de enjuague acuoso se añade un silano, se ha tener en cuenta la tolerancia de este silano con un correspondiente valor de pH, lo cual no requiere medidas para el caso de la mayoría de los líquidos de enjuague acuosos.

3.) Composición de activación, baño de activación:

Con preferencia, la composición de activación acuosa según la invención presenta un valor de pH en el intervalo de 3 a 14, de 5 a 13,5, de 6 a 13 o de 7 a 12. La composición de los baños de activación es básicamente conocida, cuando se prescinde del contenido de silano.

Hay fundamentalmente dos tipos distintos de composiciones de activación:

A) composiciones de activación a base de partículas de fosfato de $Me^{2+/3+}$, que a menudo se obtienen por trituración y que con frecuencia pueden presentar un tamaño medio de partícula de hasta 3 mm y eventualmente un contenido de otras sustancias tales como, por ejemplo, agentes dispersantes o como, por ejemplo, poliácido, ácido policarboxílico y/o éter de policarboxilato, copolímero, ácido fosfónico, agentes espesantes, tensioactivo y/o aditivos tales como, por ejemplo, biocida.

B) composiciones de activación a base de fosfato de titanio coloidal y ortofosfato disuelto en agua o soluble en agua que, a menudo, contienen adicionalmente fosfato condensado, tensioactivo, agente estabilizante, agente espesante y/o biocida.

Respecto de A) Composiciones de activación a base de partículas de fosfato:

El documento EP 1 566 466 B1 enseña composiciones de activación a base de partículas de fosfatos de cationes divalentes y/o trivalentes, que presentan un tamaño medio de partícula de hasta 3 mm y que tienen un contenido de copolímero que presenta grupos carboxilo. El documento EP 1 930 475 A1 describe composiciones de activación acuosas a base de partículas de fosfato de $Me^{2+/3+}$ con un tamaño de partícula medio de hasta 3 mm, que presentan un contenido de "alcóxido de silano", tialcóxido y/o alalcóxido, así como un agente estabilizante.

Más allá de ello, la composición de activación también puede contener componentes arrastrados en el uso, en especial aquellos de una zona de limpieza anterior y/o de una zona de enjuague anterior, de modo que contiene entonces a menudo al menos un tensioactivo con un contenido de tensioactivo total en el intervalo de 0,001 a 5 g/L, en donde a menudo aparece al menos un tensioactivo no iónico y en donde eventualmente también puede estar contenido en cada caso al menos un tensioactivo aniónico, catiónico y/o anfotérico. Eventualmente, la composición de activación acuosa también puede contener una estructura de limpieza en el contenido total en el intervalo de 0,001 a 30 g/L. La estructura de limpieza es entonces en especial una con al menos dos sustancias seleccionadas de aquellas a base de agente complejante, solubilizante, silicato, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, borato, carbonato, ortofosfato, alcanolamina y/o fosfato condensado. Como agentes complejantes pueden aparecer en especial aquellos a base de ácido carboxílico, ácido fosfónico y/o compuesto fenólico, en especial aquellos a base de ácido aminocarboxílico, ácido hidroxicarboxílico, ácido policarboxílico, ácido polioxicarboxílico, ácido fosfónico, ácido aminofosfónico, ácido hidroxifosfónico, tanino y/o ácido gálico, con preferencia muy especial, aquellos a base de citrato, gluconato, glucoheptonato, heptonato y/o ácido 1-hidroxietan(1,1-difosfónico). Como solubilizante también puede estar presente eventualmente al menos un compuesto, por ejemplo, seleccionado de sulfonatos de cumeno, ésteres de ácido fosfónico, sales de un ácido carboxílico y/o alcoholes polivalentes. Más allá de ello, aparecen en el uso a menudo impurezas en el intervalo de 0,001 a 5 g/L, en especial a menudo impurezas aniónicas tales como, por ejemplo, componentes de aceite.

La composición de activación acuosa según la invención A) contiene preferentemente 0,01 a 20 g/L de partículas de fosfato de $\text{Me}^{2+/3+}$ con un tamaño de partícula medio de hasta 3 mm, eventualmente al menos un agente dispersante, agente estabilizante y/o agente espesante tales como, por ejemplo, aquellos a base de aminas, compuesto fenólico, ácido fítico, ácido fosfónico, ácido polifosfórico, resinas con grupos fosfona, poliacrilato, copolímero que presenta grupos carboxilato, resina vinílica, sacárido, ácido policarboxílico, éter de policarboxilato, alalcóxido, tialcóxido, poliaminoácido, éster de ácido fosfórico y/o silicato estratificado tales como, por ejemplo, a base de hectorita en el intervalo de 0,001 a 40 g/L, eventualmente nitrito, así como eventualmente al menos otro aditivo tales como, por ejemplo, un biocida en el intervalo de 0,001 a 2 g/L.

Se prefiere en especial el uso de un aditivo de silano para evitar picaduras en superficies metálicas con contenido de zinc en una composición de activación acuosa A) según la invención la invención a base de partículas de fosfato metálico de metales divalentes y/o trivalentes, en especial de ortopartículas metálicas de fosfato de metales divalentes y/o trivalentes, con un tamaño de partícula medio de hasta 3 mm y de al menos otra sustancia seleccionada de agentes dispersantes, agentes espesantes, tensioactivos y aditivos tales como, por ejemplo, biocidas.

Si a una composición de activación acuosa A) se añade un silano, se ha de tener en cuenta la tolerancia de este silano con el correspondiente valor de pH, lo cual no requiere medidas en la mayoría de las composiciones de activación acuosas.

Acerca de B) Composiciones de activación a base de fosfato de titanio coloidal:

El documento WO 2010/066765 A1 enseña procedimientos para la fosfatación de superficies metálicas, en las que las superficies metálicas antes de la fosfatación se tratan con un agente de activación coloidal acuoso a base de fosfato de titanio antes de la fosfatación, así como correspondientes agentes de activación, a fin de prolongar la duración de la estabilidad del agente de activación durante el uso y para elevar la estabilidad de la temperatura durante la activación antes de una fosfatación. Como aditivo tuvieron buenos resultados en los ejemplos sólo dos alcoxisilanos con al menos un grupo orgánico, a saber, bis-(3-trietoxisililpropil)amina (= silano de tipo 2) y sobre todo bis-(3-trimetoxisililpropil)amina (= silano de tipo 1), pero ningún otro silano tales como, por ejemplo, silano triaminofuncional. El documento DE 37 31 049 A1 revela procedimientos para la preparación de fosfatos de titanio activantes para la fosfatación de zinc por reacción de un compuesto de titanio con fosfatos simples o condensados en fase acuosa usando compuestos de titanio (IV) en las condiciones de una síntesis hidrotérmica con fosfatos hidrosolubles y bajo secado para la preparación de agentes activantes en forma de polvo. El documento EP 0 454 211 A1 se refiere a procedimientos para aplicar revestimientos de fosfato sobre superficies metálicas por activación con un agente activante a base de titanio, ortofosfato, cobre y metal alcalino, así como por fosfatación de zinc.

La composición de activación acuosa según la invención B) contiene preferentemente 0,001 a 10 g/L de fosfato de titanio especialmente coloidal, 0,005 a 30 g/L de ortofosfato disuelto en agua, eventualmente al menos un fosfato condensado en el intervalo de 0,001 a 30 g/L, a menudo al menos un tensioactivo en el intervalo de 0,005 a 5 g/L, eventualmente agente espesante tales como, por ejemplo, a base de biopolímero, eventualmente estabilizante tales como, por ejemplo, a base de copolímero de anhídrido de ácido maleico y eventualmente 0,001 a 2 g/L de biocida.

Se prefiere en especial el uso de un aditivo de silano para evitar picaduras en superficies metálicas con contenido de zinc en una composición de activación acuosa B) según la invención a base de 0,001 a 10 g/L de fosfato de titanio especialmente coloidal, de 0,005 a 30 g/L de ortofosfato disuelto en agua y de al menos otra sustancia seleccionada de fosfatos condensados, tensioactivos, agentes estabilizantes, agentes espesantes y biocidas.

Más allá de ello, la composición de activación también puede contener componentes arrastrados con el uso, en especial aquellos de una zona de limpieza anterior y/o de una zona de enjuague anterior, de modo que contiene a menudo al menos un tensioactivo con un contenido de tensioactivo total en el intervalo de 0,001 a 5 g/L, en donde a menudo aparece al menos un tensioactivo no iónico y en donde eventualmente también puede estar contenido, en cada caso, al menos un tensioactivo aniónico, catiónico y/o anfotérico. Eventualmente, la composición de activación acuosa también puede contener una estructura de limpieza en el contenido total en el intervalo de 0,001 a 30 g/L. La estructura de limpieza es entonces en especial una con al menos dos sustancias seleccionadas de aquellas a base de agente complejante, solubilizante, silicato, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, borato, carbonato, ortofosfato, alcanolamina y/o fosfato condensado. Como agente complejante pueden aparecer en especial aquellos a base de ácido carboxílico, ácido fosfónico y/o compuesto fenólico, en especial aquellos a base de ácido aminocarboxílico, ácido hidroxicarboxílico, ácido policarboxílico, ácido polioxicarboxílico, ácido fosfónico, ácido aminofosfónico, ácido hidroxifosfónico, tanino y/o ácido gálico, con preferencia muy especial, aquellos a base de citrato, gluconato, glucoheptonato, heptonato y/o ácido 1-hidroxietan(1,1-difosfónico). Como solubilizante también puede estar presente eventualmente al menos un compuesto, por ejemplo, seleccionado de sulfonatos de cumeno, ésteres de ácido fosfónico, sales de un ácido carboxílico y/o alcoholes polivalentes. Más allá de ello, aparecen por el uso a menudo impurezas en el intervalo de 0,001 a 5 g/L, en especial a menudo impurezas aniónicas tales como, por ejemplo, componentes de aceite.

Cuando a una composición de activación acuosa B) se añade un silano, se ha de tener en cuenta la tolerancia de este silano con un correspondiente valor de pH, lo cual no requiere medidas en la mayoría de las composiciones de activación acuosas.

Efectos sorprendentes:

5 Era sorprendente que, con una adición de un silano en una composición de limpieza acuosa, se podía reprimir la formación de picaduras y a lo largo, se podía evitar, de modo que, por un lado, a la larga, se podían mantener las superficies fosfatadas con solución de fosfatación de zinc y, por otro lado, las superficies previamente tratadas con una con solución de conversión acuosa con contenido de silano y titanio y/o zirconio libres de picaduras, marcas en forma de tiras y capas de polvo, de modo que también se podían formar sin fallas las superficies fosfatadas provistas de una capa de electrodeposición, capa de polvo o capa húmeda y eventualmente otras capas de pintura.

10 También era sorprendente que, con una adición de un silano en un líquido de enjuague acuoso en especial después de una limpieza en una composición de limpieza acuosa sin o con un aditivo de silano y eventualmente antes de una activación en una composición de activación acuosa sin o con un aditivo de silano antes de una posterior fosfatación y eventualmente antes de un pretratamiento con una solución de fosfatación de manganeso o zinc o antes de una puesta en contacto con una solución de conversión acuosa con contenido de silano y titanio y/o zirconio, se podía reprimir la formación de picaduras y evitarla a la larga, de modo que, por un lado, las superficies fosfatadas con una solución de fosfatación de zinc y, por otro lado, las superficies pretratadas con una solución de conversión acuosa con contenido de silano y titanio y/o zirconio se podían mantener a la larga libres de picaduras, marcas en forma de tiras y capas de polvo, de modo que también se podían formar sin defectos las superficies fosfatadas provistas de una capa de electrodeposición, capa de polvo o capa húmeda y eventualmente otras capas de pintura.

20 También era sorprendente que, con una adición de un silano en una composición de activación acuosa, se podía reprimir la formación de picaduras y evitarla a larga, de modo que las superficies pretratadas con una solución de fosfatación de zinc se podían mantener a la larga libres de picaduras, marcas en forma de tiras y capas de polvo, de modo que también se podían formar sin defectos las superficies fosfatadas provistas de una capa de electrodeposición, capa de polvo o capa húmeda y eventualmente otras capas de pintura.

25 También era sorprendente que, con una adición de un silano apropiado, se podía reducir claramente la frecuencia de las picaduras y en parte incluso se podían evitar por completo, de modo que las superficies fosfatadas a la larga se podían mantener libres de picaduras, pero en parte también con marcas débiles en forma de tiras o libres de estas marcas y con capas de polvo más débiles o a la larga, libres de estas capas, de modo que también se podían formar sin fallas las superficies fosfatadas provistas de una capa de electrodeposición, capa de polvo o capa húmeda y eventualmente otras capas de pintura.

30 Además, era sorprendente que la adición de un silano en especial a una composición de activación acuosa llevara a una ulterior reducción del tamaño medio de los cristales, por ejemplo, de aproximadamente el 20 % en especial sobre superficies de aleaciones de aluminio de la capa de fosfato, lo cual mejoraba aún más el resultado de la fosfatación.

35 Se espera que el procedimiento según la invención lleve a una nueva mejora de la seguridad de proceso y favorezca el medio ambiente, así como a evitar la manipulación de productos químicos tóxicos por parte de los trabajadores en líneas de revestimiento de conversión, ya que hasta ahora usualmente sólo se modificaban la composición para el revestimiento de conversión y/o los baños utilizados antes con una composición de limpieza acuosa, con un líquido de enjuague acuoso y/o con una composición de activación acuosa por adición de nitrito tóxico. Pero como también señala un ejemplo comparativo, con la adición de nitrito, se puede reprimir o evitar sólo la formación de picaduras, pero no la formación de marcas en forma de tiras y/o capas de polvo sobre capas de fosfato.

40 Los sustratos metálicos revestidos según el procedimiento según la invención se pueden usar en la industria automotriz, para vehículos ferroviarios, en la industria aeroespacial, en la construcción de aparatos, en la construcción de máquinas, en la industria de la construcción, en la industria del mueble, para la fabricación de barreras de seguridad, de lámparas, de perfiles, de revestimientos o de piezas pequeñas, para la fabricación de carrocerías o partes de carrocerías, de componentes individuales, elementos premontados o unidos preferentemente en la industria automotriz o aeroespacial, para la fabricación de equipos o instalaciones, en especial de aparatos electrodomésticos, dispositivos de control, dispositivos de prueba o elementos de construcción.

Ejemplos y ejemplos comparativos:

Los ejemplos (B) y los ejemplos comparativos (VB) según la invención descritos a continuación han de explicar con mayor detalle el objeto de la invención.

50 Las composiciones acuosas de baño se preparan como mezclas de una composición de activación acuosa A) con un contenido de 0,9 g/L de partículas de fosfato de zinc con un tamaño de partícula medio inferior a 1 mm medido con el Zetasizer de Malvern, 0,037 g/L de silicato estratificado a base de hectorita, 0,15 g/L de agente dispersante a base de poliácido y 0,003 g/L de biocida, así como sin y con un aditivo correspondiente a la tabla 1 usando silanos no prehidrolizados o silanos prehidrolizados. Muchas mezclas contienen en cada caso un silano y eventualmente también contenidos de al menos un segundo silano similar, hablando aquí también de modo simplificado de silano y no de silano, silanol y/o siloxano. La prehidrolización después del silano también puede durar varios días a temperatura ambiente bajo vigorosa agitación, siempre que los silanos por incorporar ya no estén prehidrolizados por el fabricante. Para la prehidrolización del silano, se vierte el silano en agua en exceso y eventualmente se cataliza con ácido acético. Solo por la regulación del valor del pH, se añadió ácido acético únicamente en distintas variantes de realización. En

algunas variantes de realización, el ácido acético ya está contenido como catalizador para la hidrólisis. Un alcohol de cadena corta puede aparecer en la hidrólisis, pero no se añadió. La mezcla terminada se usó recién hecha.

5 En el laboratorio, se usaron en cada caso por ensayo (= por ejemplo o ejemplo comparativo) y por material de superficie, tres chapas de acero laminado en frío CRS Gardobond® C, acero electrogalvanizado en ambas caras Gardobond® G, acero galvanizado por inmersión en caliente en ambas caras Gardobond® EA y aluminio AA6014 Gardobond® 6014 de Chemetall GmbH.

10 Las chapas se limpiaron primero con un líquido de limpieza acuoso Gardoclean® 854/5 de Chemetall GmbH a un valor de pH de 10,5 en inmersión a 60 °C durante 10 minutos e inmediatamente después, se enjuagó con agua corriente durante 30 segundos por inmersión a temperatura ambiente. La activación se produjo aquí luego con una composición de activación acuosa A), que previamente se había añadido con 3 g/L de concentrado de activación Gardolene® V 6559 de Chemetall GmbH en forma líquida al agua desmineralizada, donde se agitó.

15 Con esta composición de partida de activación acuosa preparada para la activación sin un contenido de silano, silanol y/o siloxano, se trataron chapas adicionales para probar primero si, con la composición de activación así regulada y en estas condiciones, se formaba una mayor cantidad de picaduras claramente visibles y más grandes. Como las picaduras se producen a veces sólo en determinadas condiciones de activación, lo cual depende también de la cantidad y el tipo de impurezas sobre las chapas usadas y la composición del baño, se adaptaron la conductividad eléctrica del baño de activación por adición de ortofosfatos de sodio y/o potasio a valores en el intervalo de 100 mS/cm a 2000 mS/cm y el valor del pH por adición de sosa cáustica en el intervalo de 8 a 9,5. Eventualmente se adaptó también la temperatura a valores en el intervalo de 20 a 50 °C de modo tal que, con la composición de activación regulada de esta manera en las condiciones del baño, se produce una mayor cantidad de picaduras claramente más visibles y más grandes. Porque se debían regular condiciones rigurosas para la formación de picaduras como condiciones de partida, a fin de calcular claras diferencias.

20

25 Esta composición de partida de activación se conservó el mayor tiempo posible después de este ajuste básico para la activación de todas las chapas de todas las variantes de materiales y para la mayor cantidad posible de variantes de aditivos, que se añadieron en cada caso a una parte de esta composición de partida adaptada.

30 Cuando en los otros ensayos se mostró que las picaduras formadas en las condiciones mencionadas con anterioridad no eran suficientemente numerosas y grandes, la composición de partida se volvió a adaptar, adaptando su conductividad eléctrica por adición de ortofosfatos de sodio y/o potasio a valores en el intervalo de 2000 a 4000 mS/cm y su valor de pH por adición de soda cáustica al intervalo de 9,5 a 10,5. Eventualmente, también la temperatura se volvió a adaptar a valores en el intervalo de 20 a 50 °C de modo tal que, con la composición de activación regulada de esta manera en las condiciones del baño, se produjo una mayor cantidad de picaduras claramente más visibles y más grandes.

35 Para la activación con la composición de activación acuosa adaptada en cada caso y eventualmente modificada con al menos un aditivo según la tabla 1, se trabajó en cada caso en inmersión durante 30 s. Inmediatamente después se fosfató con zinc sin enjuague intermedio con Gardobond® R 2600 de Chemetall GmbH. Luego se realizó el siguiente ensayo de activación con una composición de activación con contenido de silano en las siguientes chapas.

40 Las chapas fosfatadas con zinc en inmersión con una solución de fosfatación acuosa de zinc-manganeso-níquel (fosfatación tricatómica) Gardobond® R 2600 de Chemetall GmbH durante 3 minutos a 55 °C se enjuagaron luego durante 10 segundos con agua corriente y después durante 10 segundos con agua desmineralizada, así como se secaron luego en el armario de secado durante 10 minutos a 105 °C. Todas las capas de fosfato estaban casi cerradas, tenían grano muy fino y no tenían defectos, si se prescinde de los defectos indicados de la frecuencia y el tamaño de las picaduras de la formación más o menos fuerte de marcas en forma de tiras y de capas de polvo, que se depositaban sueltas y de fácil limpieza sobre la capa de fosfato de zinc de lo contrario correcta. Estos defectos se comprobaron y se evaluaron a simple vista después de la fosfatación o después del enjuague o después del secado.

45

ES 2 632 616 T3

Tabla 1: Acción de distintos aditivos sobre una composición de activación A) con datos acerca de la frecuencia y el tamaño de las picaduras, acerca de la frecuencia y la intensidad de las marcas en forma de tiras y acerca de intensidad de los revestimientos de polvo, en donde la cantidad de las cruces indica la intensidad, la frecuencia y el tamaño de los defectos

B/ VB	Aditivo	Aditivo en g/L	Frecuencia, tamaño o intensidad en caso de		
			Picaduras	Tiras	Polvo
VB0	-	0	xxx	fuerte	xxx
VB1	Dimetiletanolamina	0,500	xxx	débil	xxx
		1,000	xx	débil	xxx
VB2	Sal sódica del ácido etilendiamintetraacético	0,050	xx	débil	xxx
		0,150	xxx	débil	xxx
		0,350	xxx	ninguna	xxx
VB3	Metildietanolamina	0,500	x	débil	xxx
		1,000	x / -	débil	xxx
VB4	Nitrito de sodio, calculado como NO ₂	0,120	-	débil	xxx
VB5	Pirofosfato tetrapotásico	1,000	x	débil	xx
VB6	3-aminopropiltriethoxisilano no prehidrolizado	0,050	xxx	fuerte	xxx
		0,100	xxx	fuerte	xxx
		0,250	xxx	fuerte	xxx
		0,400	xx	fuerte	xxx
		0,700	xx	fuerte	xxx
VB7	3-glicidoxipropiltrimetoxisilano no prehidrolizado	0,100	xx	débil	xxx
		0,500	xx	fuerte	xxx
VB8	3-glicidoxipropiltrimetoxisilano prehidrolizado	0,800	xxx	fuerte	xxx
VB9	gamma-ureidopropiltrimetoxisilano	0,200	xx	débil	xxx
		0,500	xx	débil	xxx
B1	bis-(trimetoxisililpropil)amina no prehidrolizada	0,050	xxx	débil	x
		0,200	xx	débil	x
		0,500	xx	débil	x
		1,000	-	débil	x
B2	N-(3-(trimetoxisilil)propil)etilendiamina no prehidrolizada	0,050	-	-	x
		0,500	-	-	-
		1,000	-	-	-
B3	N-(3-(trimetoxisilil)propil)etilendiamina prehidrolizada	0,014	xx	fuerte	xxx
		0,028	xx	fuerte	xx
		0,054	x	débil	xx

		0,080	x	débil	x
		0,100	x	débil	x
		0,200	-	débil	-
		0,500	-	-	-
		1,000	-	-	-
B4	3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoxisilano no prehidrolizado	0,050	-	débil	x
		0,3	-	débil	-
		0,5	-	-	-
B5	3-aminopropiltriethoxisilano + N-(3-(trimetoxisilil)propil)etilendiamina, ambos prehidrolizados	0,140 + 0,048	-	débil	-
		0,420 + 0,144	-	-	-

- La tabla 1 aclara que las composiciones de activación B) investigadas en condiciones comparables según el tipo y la cantidad de aditivo pueden ejercer una acción claramente diferente sobre los distintos tipos de defectos. Se muestra que las aminos usadas pueden tener una acción positiva limitada sobre la frecuencia de picaduras y/o sobre la intensidad de las marcas en forma de tira, pero no sobre la formación de capas de polvo. También se muestra que una adición de nitrito puede tener una acción muy positiva sobre la frecuencia y el tamaño de las picaduras, pero una acción positiva limitada sobre la intensidad de las marcas en forma de tira y no despliega una acción sobre la formación de capas de polvo. Además, se muestra que una adición de pirofosfato tetrapotásico sólo puede ejercer una acción positiva limitada sobre los tres tipos de defectos.
- 5
- 10 Si en vez de estos compuestos se añadían en cada caso uno o dos silanos, esto puede llevar en algunos silanos a una acción positiva limitada sobre los tres tipos de defecto y, en algunos silanos, a una acción muy positiva en los tres tipos de defectos, según el aditivo y según si el aditivo se prehidrolizó o no. En este caso, se indicaba que los silanos, silanoles y/o siloxanos con más de un grupo amino ejercen una mejor acción para evitar los defectos durante la limpieza, el enjuague y/o la activación y, por ello, son particularmente bien apropiados en los procedimientos según la invención.
- 15

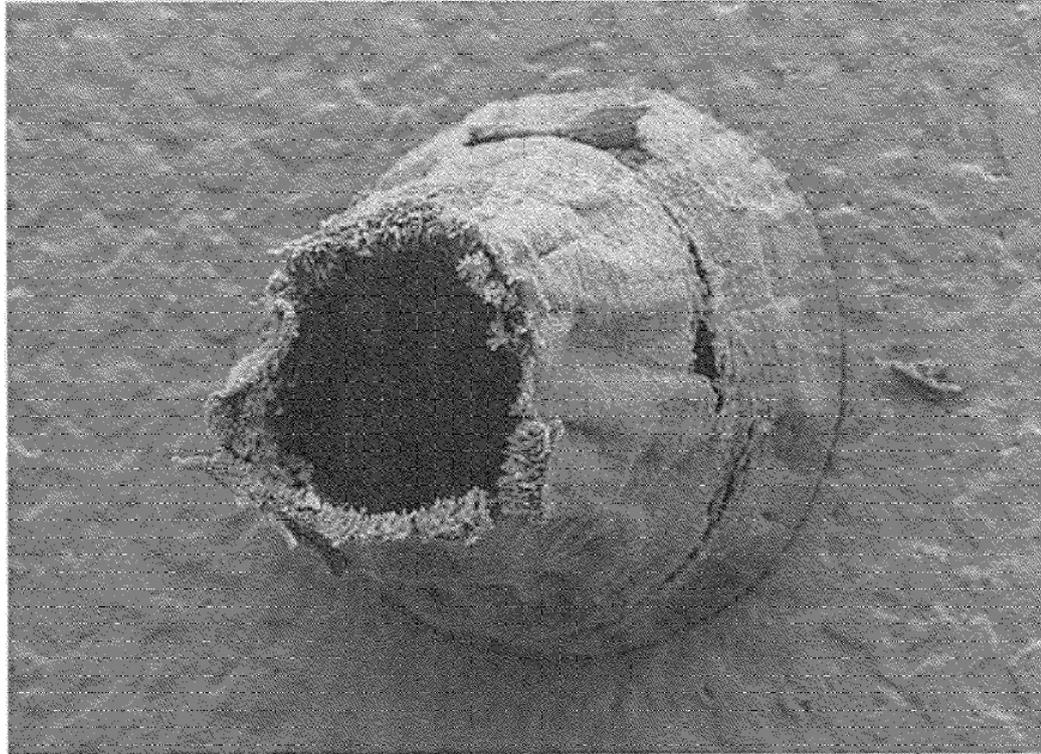
REIVINDICACIONES

1. Uso de un aditivo de silano para evitar picaduras en superficies metálicas con contenido de zinc
 - 1.) en una composición de limpieza acuosa,
 - 2.) en un líquido de enjuague acuoso que se usa a) antes de una limpieza, b) en medio de varias zonas de limpieza, c) inmediatamente después de la limpieza y/o d) como líquido para enfriamiento, y/o
 - 3.) en una composición de activación acuosa, en donde el contenido de al menos un silano, silanol y/o siloxano en al menos una de estas composiciones acuosas está en el intervalo de 0,001 a 5 g/L calculado con respecto al correspondiente silano.
2. Uso de un aditivo de silano según la reivindicación 1,
 - 1.) en un baño de limpieza acuoso,
 - 2.) en un baño de enjuague acuoso, cuyo líquido se usa a) antes de una limpieza, b) en medio de varias zonas de limpieza, c) inmediatamente después de la limpieza y/o d) para enfriamiento, y/o 3.) en un baño de activación acuoso, en donde el contenido de al menos un silano, silanol y/o siloxano está en al menos uno de estos baños acuosos en el intervalo de 0,001 a 5 g/L calculado con respecto al correspondiente silano.
3. Uso de un aditivo de silano según una de las reivindicaciones 1 ó 2,
 - 1.) en la composición de limpieza acuosa de una zona de limpieza,
 - 2.) en el líquido de enjuague acuoso de una zona de enjuague, cuyo líquido se usa a) antes de una limpieza, b) en medio de varias zonas de limpieza, c) inmediatamente después de la limpieza y/o d) para enfriamiento, y/o
 - 3.) en la composición de activación acuosa de una zona de activación de una línea de tratamiento, en donde el contenido de silano en al menos una de estas zonas está en el intervalo de 0,001 a 5 g/L calculado con respecto al correspondiente silano.
4. Uso de un aditivo de silano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3 en al menos una composición acuosa de un baño o de una zona A) para limpiar, enjuagar y/o activar antes de una fosfatación o B) para limpiar y/o enjuagar antes de una pasivación o pretratamiento con una composición de conversión acuosa con un contenido de fluoruro y/o de fluoruro de complejo de titanio, hafnio y/o zirconio, de silano, de cationes metálicos tales como manganeso, de polímero / copolímero orgánico y/o de al menos un aditivo o C) antes de una pasivación acuosa alcalina, neutra o ácida con un contenido de cationes metálicos, fluoruro complejo, óxido, fosfato, silano, silicato, polímero / copolímero orgánico y/o al menos un aditivo.
5. Uso de un aditivo de silano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 en al menos una composición acuosa de un baño o de una zona antes de una fosfatación alcalina, antes de una fosfatación de manganeso o antes de una fosfatación de zinc.
6. Uso de un aditivo de silano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5 en una composición de activación acuosa A) a base de partículas de fosfato metálico von metales divalentes y/o trivalentes con un tamaño de partícula medio de hasta 3 mm y de al menos otra sustancia seleccionada de agentes dispersantes, agentes espesantes, tensioactivos y aditivos tales como, por ejemplo, biocidas.
7. Uso de un aditivo de silano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 en una composición de activación acuosa B) a base de 0,001 a 10 g/L de fosfato de titanio especialmente coloidal, de 0,005 a 30 g/L de ortofosfato disuelto en agua y de al menos otra sustancia seleccionada de fosfatos condensados, tensioactivos, agentes estabilizantes, agentes espesantes y biocidas.
8. Uso de un aditivo de silano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7 en un líquido de enjuague acuoso con un valor de pH en el intervalo de 3 a 14.
9. Uso de un aditivo de silano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 en una composición de limpieza acuosa con un contenido de iones de metales pesados tales como, por ejemplo, iones hierro y de agentes complejantes o en una composición de limpieza acuosa y/o en un líquido de enjuague acuoso antes de un tratamiento con una composición de pasivación acuosa con un contenido de agentes complejantes y de iones metálicos tales como, por ejemplo, aluminio y/o de iones de metales pesados tales como, por ejemplo, cromo (III), hierro, manganeso y/o zinc.
10. Uso de un aditivo de silano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9 en una composición de limpieza acuosa con un valor de pH en el intervalo de 3 a 14, que presenta un contenido de tensioactivo total en el intervalo de 0,01 a 10 g/L y que contiene un tensioactivo no iónico.

11. Uso de un aditivo de silano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, en donde en la preparación de una composición acuosa con contenido de silano se añade en cada caso al menos un silano, silanol y/o siloxano con al menos un grupo alcoxi, con al menos un grupo amido, con al menos un grupo amino, con al menos un grupo urea y/o con al menos un grupo imino por molécula y luego está contenido en la composición acuosa con contenido de silano.
- 5 12. Uso de un aditivo de silano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, en donde en la preparación de una composición acuosa con contenido de silano se añade en cada caso al menos un silano, silanol y/o siloxano con al menos dos grupos amino, con al menos tres grupos amino, con al menos cuatro grupos amino, con al menos cinco grupos amino y/o con al menos seis grupos amino por molécula y/o con al menos dos, al menos tres o más de tres grupos alcoxi por molécula y luego está contenido en la correspondiente composición acuosa con contenido de silano.
- 10 13. Uso de un aditivo de silano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, en donde en la preparación de una composición acuosa con contenido de silano se añade en cada caso al menos un alcoxisilano, alcoxisilanol y/o alcoxisiloxano con al menos un grupo amido, con al menos uno o con al menos dos grupos amino, con al menos un grupo urea y/o con al menos un grupo imino por molécula y luego está contenido en la correspondiente composición acuosa con contenido de silano.
- 15 14. Uso de un aditivo de silano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, en donde en la preparación de una composición acuosa con contenido de silano se añade en cada caso al menos un alcoxisilano, alcoxisilanol y/o alcoxisiloxano con dos, tres o más de tres grupos amino por molécula y luego está contenido en la correspondiente composición acuosa con contenido de silano.
- 20 15. Uso de un aditivo de silano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 14, en donde en la preparación de una composición acuosa con contenido de silano se añade en cada caso al menos un silano, silanol y/o siloxano seleccionado de los siguientes compuestos de silano en el intervalo de 0,001 a 5 g/L calculado con respecto al correspondiente silano y luego está contenido en la correspondiente composición acuosa con contenido de silano en el intervalo de 0,001 a 5 g/L calculado con respecto al correspondiente silano:
- 3-[2-(2-aminoalquilamino)alquilamino]alquiltrialcoxisilano,
- 25 4-amino-dialquilalquiltrialcoxisilano,
4-amino-dialquilalquilalquildialcoxisilano,
aminoalquilaminoalquiltrialcoxisilano,
aminoalquilaminoalquilalquildialcoxisilano,
aminoalquiltrialcoxisilano,
- 30 bis(trialcoxisililalquil)amina,
bis(trialcoxisilil)etano,
gamma-aminoalquiltrialcoxisilano,
gamma-(trialcoxisililalquil)dialquilentriamina,
gamma-ureidoalquiltrialcoxisilano,
- 35 N-2-aminoalquil-3-aminopropiltrialcoxisilano,
N-(3-(trialcoxisilil)alquil)alquilendiamina,
N-alquilaminoisoalquiltrialcoxisilano,
N-(aminoalquil)aminoalquilalquildialcoxisilano,
N-beta-(aminoalquil)-gamma-aminoalquiltrialcoxisilano,
- 40 N-(gamma-trialcoxisililalquil)dialquilentriamina y/o
poli(aminoalquil)alquildialcoxisilano,
- en donde los grupos alquilo representan, de modo independiente entre sí, un grupo metilo, etilo y/o propilo.
- 45 16. Uso de un aditivo de silano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 15, en donde en la preparación de una composición acuosa con contenido de silano se añade en cada caso al menos un silano, silanol y/o siloxano seleccionado de compuestos de silano a base de bis(trialcoxisililpropil)amina, a base de N-(3-(trialcoxisilil)propil)etilendiamina y/o a base de 3-[2-(2-aminoalquilamino)alquilamino]propiltrialcoxisilano y luego

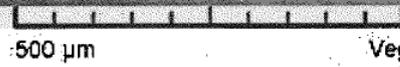
está contenido en la correspondiente composición acuosa con contenido de silano.

Figura 1:



Campo visual: 1.33 mm
HV: 20.0 kV
VAC: HVac

DET: Detector BSE
FECHA: 13-01-05
Dispositivo: MV2300



Vega ©Tescan
Chemetal C-SOFA