

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 233**

51 Int. Cl.:

| | |
|--------------------|-----------|
| C23C 22/68 | (2006.01) |
| C09D 4/00 | (2006.01) |
| C09D 183/08 | (2006.01) |
| C09D 5/08 | (2006.01) |
| C09D 5/10 | (2006.01) |
| C23C 18/12 | (2006.01) |
| C23C 22/48 | (2006.01) |
| C23C 22/50 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2012 PCT/EP2012/053256**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012 WO12130544**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2012 E 12706821 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018 EP 2689051**

54 Título: **Formulación anticorrosiva acuosa a base de silano**

30 Prioridad:

25.03.2011 DE 102011006182
07.10.2011 DE 102011084183

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.03.2018

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

ALBERT, PHILIPP y
JUST, ECKHARD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 661 233 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

Formulación anticorrosiva acuosa a base de silano

- 5 La presente invención se refiere a una nueva formulación anticorrosiva a base de un sistema de silano acuoso como agente aglutinante, a un procedimiento para su producción, así como a su empleo para revestimientos, en especial para la protección de metales ante la corrosión.
- 10 Los sistemas de silano acuosos encuentran un interés creciente, ya que contienen pocos, o bien no contienen disolventes orgánicos y, por lo tanto, son más ecológicos. Además, estos sistemas se pueden emplear sin protección frente a explosiones. Los sistemas de silano acuosos estables no son fáciles de obtener mediante mezclado de silanos con agua, ya que muchos silanos son insolubles en la fase acuosa, y se hidrolizan y se condensan en el contacto con agua. Por lo tanto, habitualmente se emplean sistemas de silano acuosos con disolventes orgánicos y cantidades definidas de agua en protección anticorrosión. Para modificar las propiedades de los sistemas de silano, o bien para mejorar la protección anticorrosión, éstos se pueden formular con aditivos, pigmentos y cargas.
- 15 La producción de aminopolisiloxanos hidrosolubles se describe en el documento EP 0 590 270. Los aminosilanos se mezclan con una cantidad de agua correspondiente en una disolución alcohólica al 50 %, y comienzan a hidrolizarse a 60°C. Estos productos son solubles en agua a continuación. Siguen siendo desventajosos el contenido elevado en disolventes orgánicos, y el bajo punto de inflamación que acompaña al mismo.
- 20 El documento DE 103 35 178 describe la producción de sistemas de silano hidrosolubles, por ejemplo de una mezcla de 3-aminopropiltrialcoxisilano y bis(trialcoxisililpropil)amina. La mezcla de silanos comienza a hidrolizarse con una cantidad de agua definida. No obstante, también en este caso la mezcla de silanos contiene un 25 a un 99,9 % de alcohol y, por lo tanto, no está exenta de VOC.
- 25 En el documento US 5,051,129 se reivindica la composición de una disolución acuosa, que está constituida por un aminosilano hidrosoluble y un alquiltrialcoxisilano. La obtención se efectúa mediante adición de una cantidad definida de agua a la mezcla de silanos y subsiguiente temperado a 60°C. La mezcla de silanos obtenida de este modo se disuelve en agua en una proporción determinada, y sirve para la hidrofobización de superficies.
- 30 En el documento EP 0 716 128 se reivindican composiciones basadas en agua que contienen organopolisiloxano, procedimientos para su obtención y su empleo. Mediante mezclado de aminoalquiltrialcoxisilanos hidrosolubles con alquiltrialcoxisilanos y/o dialquildialcoxisilanos y adición de agua a un valor de pH definido se producen composiciones que contienen organopolisiloxano. El alcohol de hidrólisis producido se elimina mediante destilación. Por lo tanto, se obtienen composiciones acuosas que contienen polisiloxano exentas de VOC, que se pueden emplear para la hidrofobización de superficies, materiales de construcción minerales y otras aplicaciones.
- En el documento WO 2000/39177 se describe la aplicación de bis-sililaminosilanos y/o bis-sililpolisulfanos en disoluciones acuosas. Los silanos se mezclan con agua, un alcohol, y opcionalmente ácido acético, y se hidrolizan al menos 24 horas. A continuación se efectúa la aplicación sobre metales.
- 35 El documento US 6,955,728 describe la aplicación de acetoxisilanos en combinación con otros silanos en disoluciones acuosas, y la aplicación sobre metales. Entre otras, también se emplean bis(trialcoxisililpropil)aminas en combinación con acetoxisilanos. No se informa sobre la estabilidad de las disoluciones acuosas, o bien se recomienda un sistema de 2 componentes, que se reúnen solo antes de la aplicación. Las disoluciones acuosas contienen siempre al menos el alcohol de hidrólisis.
- 40 En el documento WO 2004/076717 se describen bis-sililaminosilanos en combinación con otros silanos y un quelato metálico en disoluciones acuosas. Los silanos se hidrolizan parcialmente mediante envejecimiento de al menos 2 semanas en concentrados acuosos. A continuación se añade un quelato metálico y se diluye adicionalmente con agua. Además, todas las formulaciones acuosas siguen conteniendo el alcohol de la hidrólisis. Los sistemas acuosos se emplean para el tratamiento previo de superficies metálicas.
- 45 El documento WO 2004/076718 se refiere a un procedimiento para el revestimiento de una superficie metálica con una disolución acuosa, que contiene un silano hidrolizado parcialmente, como por ejemplo bis-sililaminosilano, y un silano fluorado hidrolizado parcialmente. Mediante el empleo del silano fluorado se mejora la hidrofobia y la resistencia a la corrosión del sistema de revestimiento. El alcohol de hidrólisis no se elimina del sistema.
- 50 El documento US 5,206,285 describe la obtención y la aplicación de productos de adición basados en agua a partir de un epoxi- y un aminosilano. Los sistemas de silano acuosos no están exentos de disolvente. Éstos se emplean para el revestimiento de metales, y deben mejorar la estabilidad a la corrosión.

En el documento EP 1 760 128 se reivindica una composición de agente adhesivo de dos componentes, así como su empleo para el pegado o el sellado. Un componente del agente adhesivo puede contener un bis-sililaminosilano.

5 El documento DE 10 2004 037 045 se refiere a nano compuestos de silano acuosos, que se obtienen a partir de glicidiloxipropilalcoxisilanos y soles de sílice acuosos en presencia de un catalizador. Los sistemas acuosos están prácticamente exentos de disolvente, y son apropiados para revestimientos de metales. Son desfavorables las altas temperaturas de reticulación de 200°C.

10 El documento US 6,468,336 describe la formulación y aplicación de un revestimiento anticorrosivo para acero. La formulación basada en agua contiene vidrio soluble como agente aglutinante, y cinc, silicatos estratificados de hierro como pigmentos, así como otras cargas. Las formulaciones descritas deben obtener una excelente protección anticorrosión en grosores de capa de 15 a 25 µm.

15 El documento EP 1 191 075 enseña un sistema de dos componentes basado en agua para revestimientos anticorrosivos sobre acero. El primer componente contiene agua, un aminoalquiltrialcoxisilano, un ácido, un epoxisilano, así como pigmentos conductores. El segundo componente está constituido por polvo de cinc. La mezcla acabada debe posibilitar un tiempo de elaboración de 16 horas. El cohó de la hidrólisis de silano no se eliminó, y el sistema acuoso se aplicó de modo que resultó un grosor de capa anhidra de 25 µm. Las chapas revestidas no mostraban corrosión después de 7 meses de exposición a la intemperie.

En el documento WO 2000/46311 se describe el tratamiento de sustratos metálicos con una formulación de un ureidosilano, un multisililsilano, así como un disolvente. En primer lugar, los silanos se hidrolizan parcialmente, y se formulan a continuación. El alcohol de hidrólisis no se elimina y la formulación se emplea sin pigmentos.

20 En el documento WO 2002/22745 se reivindica un imprimador anticorrosivo exento de disolvente. El imprimador se compone de un sol de sílice estabilizado, un silicato estratificado, un silicato de aluminio estratificado calcinado, así como polvo de cinc. El grosor de capa anhidra del revestimiento asciende aproximadamente a 15 hasta 25 µm. Se determinaron la estabilidad a la abrasión y el tiempo de elaboración.

25 El documento WO 2003/022940 describe un sistema anticorrosivo, que está constituido por un sol de sílice acuoso, opcionalmente una resina orgánica, polvo de cinc, así como otros aditivos. Los sistemas se caracterizan mediante la resistencia a la abrasión y la dureza al lápiz.

El documento WO 2006/079516 se refiere a un agente aglutinante, o bien de revestimiento acuoso, que se basa en un aminoalquilsilano, o bien un formilaminopropiltrialcoxisilano, así como un epoxisilano.

30 En el documento EP 1 191 075 B1, el agente aglutinante se basa en un aminoalquilalcoxisilano un alcoxisilano epoxifuncional, y un modo de obtención bastante definido.

El agente de revestimiento dado a conocer en dicho documento se formuló sobre la base del agente aglutinante, bajo adición de pigmentos, entre otros pigmentos conductores, y aditivos.

35 El documento WO 99/14277 describe una composición de imprimador que está constituida por una resina reactiva (dispersión), un silano organofuncional (amino- o epoxisilano, no bis-sililsilanos), y un reactivo de endurecimiento. Las adhesiones de sustratos metálicos, que se trataron con este imprimador, muestran muy buenas resistencias en combinación con una resina epoxi en el ensayo de cizallamiento.

40 En el documento WO 2008/133916 se describe un método para el tratamiento de superficies metálicas. El método comprende el tratamiento con una formulación acuosa, que está constituida por silanos hidrolizados/condensados. Los silanos empleados pueden ser aminosilanos que contienen grupos hidroxilo. Los sistemas de revestimientos producidos de este modo no están exentos de disolvente. Los sustratos metálicos tratados se esmaltaron y, en comparación con el tratamiento estándar, muestran una menor infiltración en la grieta.

El documento US 6,929,826 reivindica un método para el tratamiento superficial de metales. El método comprende el tratamiento con una formulación que contiene un epoxisilano y un tetraalcoxisilano.

45 En el documento WO 2006/137663 se describe una composición que está constituida por un aminosilano y un epoxisilano. Además, la formulación contiene un compuesto de magnesio y vanadio, así como un ácido. La obtención se efectúa en una mezcla de agua/alcohol. Los sustratos metálicos tratados con esta formulación muestran una buena resistencia a la corrosión y una buena adherencia a revestimientos orgánicos. Los sistemas no están exentos de disolvente.

5 El documento WO 2009/059798 da a conocer una formulación y un revestimiento de un metal. La formulación está constituida por tetraetoxisilano, viniltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, así como propiltrimetoxisilano. Además se reivindican otros componentes, como alcoholes, catalizadores, sales de sílice y aditivos. Los revestimientos según la invención se deben calentar para el endurecimiento. La formulación debe proteger sustratos metálicos ante la corrosión.

El documento EP 0 274 428 muestra una composición que está constituida por un alquiltrialcoxisilano, un viniltrialcoxisilano y/u otros silanos, como un epoxisilano, un disolvente orgánico, así como un sol de aluminio.

10 El documento WO 2009/030538 muestra composiciones acuosas a base de bisalcoxialquilsilaminas, que están sensiblemente exentas de disolventes orgánicos, y no liberan alcohol, tampoco en el caso de reticulación. Además, tales sistemas se pueden basar en otros organosilanos, como 3-glicidiloxipropiltrialcoxisilanos, así como alquilalcoxisilanos. Los sistemas pueden contener también cargas, como ácido silícico, dióxido de titanio y óxido de aluminio, así como pigmentos colorantes. Además se da a conocer el procedimiento para la obtención, así como la aplicación – entre otros, también como revestimiento anticorrosivo –.

15 Los silanos y los sistemas de silano acuosos pueden formar un revestimiento sobre muchos sustratos en el caso de formulación correspondiente. Estos revestimientos no pueden formar una protección anticorrosión activa, sino que constituyen solo una capa de corrosión pasiva, y actúan asimismo como agentes aglutinantes, o bien reticulantes, en composiciones de revestimiento (coatings). De este modo, los agentes aglutinantes se pueden considerar también reticulantes. Se puede obtener una protección anticorrosión activa mediante inhibidores de corrosión. Para poder obtener tales formulaciones, en especial formulaciones acuosas ecológicas, el agente aglutinante y los aditivos anticorrosivos deben ser compatibles para poner a disposición una formulación lo más estable y eficaz posible, y para poderse elaborar a escala industrial en un intervalo de tiempo adecuado.

20 Por consiguiente, la presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición otra composición anticorrosiva acuosa y sensiblemente exenta de VOC a base de los denominados cocondensados de bisaminosilano citados como agentes aglutinantes, siendo éstos esencialmente compatibles con adiciones particulares, así como, en caso dado, otros aditivos, y estables al almacenaje como tales durante al menos horas a semanas hasta la aplicación. Además, era un deseo especial que tales formulaciones se pudieran endurecer a temperatura ambiente, y que éstas mostraran asimismo una buena adherencia y una protección anticorrosión. Además se pretende que los revestimientos anticorrosivos obtenibles sobre esta base se puedan aplicar en diferente grosor de capa y sobre barnizar convenientemente tras el endurecimiento, es decir, la obtención de una buena adherencia a revestimientos, en especial a revestimientos (de esmalte) orgánicos.

25 Según la invención, la tarea se solucionó correspondientemente a las características en las reivindicaciones.

30 Sorprendentemente se descubrió que, sobre la base de cocondensados hidrolizados prácticamente por completo de un alcoxisilano epoxialquilfuncional, véase la siguiente fórmula I, con al menos un alcoxisilano bisaminoalquilfuncional, véase también las siguientes fórmulas II y IIa, así como, opcionalmente, otros alcoxisilanos organofuncionales, o bien sistemas de sol de sílice, se pueden obtener agentes aglutinantes acuosos especiales para formulaciones anticorrosivas con un pH definido y un residuo anhidro definido, que están sensiblemente exentos de VOC, se endurecen al aire a bajas temperaturas, es decir, preferentemente a temperatura ambiente, preferentemente a 16 hasta 26°C, en especial a 20°C, y son ventajosamente compatibles con aditivos de la serie de metales particulares, aleaciones metálicas y/u compuestos metálicos, entre otros óxidos metálicos o sales metálicas, así como, opcionalmente, otros aditivos estables al almacenaje y aplicables. Además, bajo empleo de las presentes composiciones se pueden generar ventajosamente capas delgadas sobre metal, sobre las que se pueden aplicar otras capas de esmalte, y obtener simultáneamente una buena adherencia al imprimador, o bien al metal.

35 Los agentes aglutinantes son generalmente líquidos que adhieren productos sólidos con un grado de división fino, pueden actuar además como reticulantes en un preparado, y posibilitan una adherencia con el sustrato. Para poder obtener una formulación a partir de un agente aglutinante y un aditivo particular, el agente aglutinante debe ser compatible con el aditivo, es decir, debe humectar el aditivo. De este modo se puede distribuir el aditivo en el agente aglutinante, y conservar las propiedades positivas del sistema. Las formulaciones a partir de un agente aglutinante y un aditivo se pueden aplicar ampliamente, a modo de ejemplo, en protección anticorrosión. En este caso son especialmente ventajosos sistemas acuosos, ya que éstos no contienen esencialmente disolventes orgánicos u otras substancias contaminantes. Los sistemas sol-gel acuosos no solo son ecológicos, sino que también se pueden emplear de maneras muy variables y muy versátiles. Los nuevos agentes aglutinantes presentes a base de sistemas sol-gel acuosos se pueden endurecer no solo a bajas temperaturas, sino que éstos también mejoran la adherencia de otros revestimientos sobre estos sistemas, es decir, se pueden sobre barnizar convenientemente.

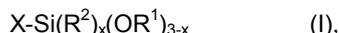
40 El espectro de aplicación de los agentes aglutinantes acuosos según la invención es muy versátil. Éstos se pueden emplear como base de diversas formulaciones, en especial como agente aglutinante en combinación con metales particulares y/o compuestos metálicos particulares, así como, en caso dado, otros aditivos. Si el sistema presenta

propiedades hidrófobas, además del alcoxisilano epoxifuncional y los alcoxisilanos bisaminofuncionales, también se puede emplear un alquiltrialcoxisilano como componente adicional. Si son necesarias propiedades especiales del sistema aglutinante acuoso o funciones especiales para el acoplamiento a un sistema de revestimiento orgánico, también se pueden emplear otros silanos organofuncionales, o también tetraalcoxidilanos, además de los alcoxisilanos epoxifuncionales y los alcoxisilanos bisaminofuncionales. Las proporciones de componentes de silano se pueden ajustar ventajosamente de modo que el producto hidrolizado y condensado completamente sea estable en la disolución acuosa y, a pesar de ello, se endurezca sobre el sustrato a baja temperatura, o bien como agente aglutinante en la formulación. Pero no solo la proporción, sino también el orden de dosificación, tiene una influencia esencial sobre las propiedades del producto. El alcohol de hidrólisis se elimina ventajosamente del sistema de reacción durante la obtención del producto aglutinante, de modo que ya se puede poner a disposición un producto acuoso sensiblemente exento de VOC.

También se descubrió que las pesadas de silano en la formulación acuosa se pueden seleccionar tanto más reducidas, cuanto menor es la fracción de alcoxisilano epoxifuncional en el agente aglutinante, y cuanto más elevada es la fracción de alcoxisilano bis-aminofuncional, véase también la fórmula II. El producto activo del agente aglutinante está constituido generalmente por silanos hidrolizados completamente y condensados, o bien cocondensados al menos parcialmente. Para obtener sistemas de silano estables al almacenaje, el contenido en producto sólido del alcoxisilano epoxifuncional puro en el sistema sol-gel acuoso debe ascender ventajosamente a hasta un 70 % en peso, mientras que el contenido en producto sólido del alcoxisilano bisaminofuncional puro debía ascender como máximo solo a aproximadamente un 10 %, sin solidificar. El residuo anhidro (en este caso también denominado contenido en producto sólido) de los condensados, o bien cocondensados en el agente aglutinante, se sitúa preferentemente en el intervalo de un 1 a un 50 % en peso, de modo especialmente preferente entre un 3 y un 45 % en peso, y de modo muy especialmente preferente entre un 5 y un 35 % en peso.

Por consiguiente, es objeto de la presente invención una composición que comprende

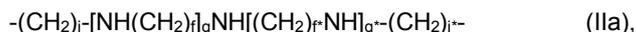
- un agente aglutinante que contiene al menos un cocondensado a base de un ω -glicidiloxialquilalcoxisilano de la fórmula I



donde X representa un grupo 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo, 1-glicidiloximetilo, 2-glicidiloxietilo, 3-glicidiloxipropiloo 3-glicidiloxiisobutilo, R^1 , así como R^2 , independientemente entre sí, representan un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, y x es igual a 0 o 1, y al menos una bis(alcoxisililalquil)amina de la fórmula general II



donde los grupos R^1 son iguales o diferentes y R^1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de C, y A representa un grupo bisaminofuncional de la fórmula IIa



donde i, i^* , f, f^* , g o g^* son iguales o diferentes, con i y/o i^* = 1, 2, 3 o 4, f y/o f^* = 1 o 2, g y/o g^* = 0 o 1, preferentemente con i e i^* iguales a 3, así como gy g^* iguales a 0, y R^1 representa metilo y/o etilo, así como, opcionalmente, al menos otro compuesto de silicio de la serie tetraalcoxisilano, alquilalcoxisilano, mercaptoalquilalcoxisilano, aminoalquilalcoxisilano, carboxialquilalcoxisilano, ureidoalquilalcoxisilano, tiocianatoalquilalcoxisilano y los soles de sílice,

- agua,
 - alcohol en una cantidad de menos de un 3 % en peso, preferentemente un 0,01 a un 2,5 % en peso, en especial un 0,1 a un 2,2 % en peso, referido a la composición,
 - al menos una adición de la serie de metales particulares y/o aleaciones metálicas, seleccionándose la adición a partir de la serie de metales particulares y/o las aleaciones metálicas a partir de la serie polvo de cinc, laminillas de cinc, material pulverulento de cinc, polvo o laminillas, o material pulverulento de aleaciones de cinc, aleaciones de cinc-bismuto, y
 - opcionalmente al menos un aditivo,
- ascendiendo el valor de pH en la composición a 1 hasta 14, preferentemente 2 a 13, en especial 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0, incluyendo todos los números positivos de $\geq 2,5$ a ≤ 12 , y ascendiendo el residuo anhidro del agente aglutinante a un 1 hasta un 50 % en peso, preferentemente un 5 a un 40 % en peso, de modo especialmente preferente un 8 a un 35 % en peso, en especial un 10 a un 25 % en peso, además un 2, 3, 4, 6, 7, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 % en peso, referido al agente aglutinante empleado.

El agente aglutinante para la composición según la invención se puede obtener ventajosamente disponiéndose en primer lugar agua en un exceso molar, referido a los silanos según las fórmulas I y II empleados, así como, en caso dado, los compuestos de silicio citados anteriormente, y ajustándose a un valor de pH ácido bajo adición de un ácido orgánico o inorgánico, y en este caso añadiéndose opcionalmente un sol de sílice,

5 añadiéndose con dosificación un ω -glicidiloxialquilalcoxisilano de la fórmula I, y calentándose,

dosificándose adicionalmente ácido de manera opcional,

10 y añadiéndose con dosificación al menos una bis(alcoxisililalquil)amina de la fórmula general II, así como, opcionalmente, al menos otro compuesto de silicio de la serie tetraalcoxisilano, alquilalcoxisilano, aminoalquilalcoxisilano, ureidoalquilalcoxisilano, carboxialquilalcoxisilano y tiocianatoalquilalcoxisilano, y dejándose reaccionar,

a continuación eliminándose al menos parcialmente de la mezcla de reacción el alcohol de hidrólisis producido en este caso, bajo presión reducida,

diluyéndose opcionalmente con agua y/o un ácido acuoso el agente aglutinante obtenido de este modo, y filtrándose a continuación,

15 ascendiendo el residuo anhidro del agente aglutinante a un 1 hasta un 50 % en peso, preferentemente un 5 a un 40 % en peso, de modo especialmente preferente un 8 a un 35 % en peso, en especial un 10 a un 25 % en peso, referido al agente aglutinante empleado.

La composición según la invención se puede presentar y emplear ventajosamente como sistema monocomponente.

20 No obstante, también se puede emplear el agente aglutinante descrito anteriormente y al menos uno de los citados aditivos como sistema bicomponente, mezclándose los componentes antes de la aplicación, y obteniéndose de este modo una composición correspondiente. En este caso también se pueden añadir otros aditivos.

Una composición según la invención presenta ventajosamente un residuo anhidro (contenido en producto sólido) de un 1 a un 50 % en peso, preferentemente un 3 a un 45 % en peso, de modo especialmente preferente un 3 a un 35 % en peso, referido a la composición.

25 Además, una composición según la invención está caracterizada por un contenido en metales particulares y/o compuestos metálicos en la composición de un 1 a un 95 % en peso, preferentemente un 3 a un 90 % en peso, de modo especialmente preferente un 5 a un 85 % en peso, de modo muy especialmente preferente un 10 a un 80 % en peso.

30 En este caso, las adiciones particulares presentan ventajosamente un tamaño de partícula de 5 nm a 50 μ m, preferentemente de 10 nm a 40 μ m, de modo especialmente preferente de 15 nm a 30 μ m. La determinación del tamaño de partícula se puede efectuar, por ejemplo, por medio de CAMSIZER, HORIBA LA-30, LB-550, así como LA-950 de Retsch Technology. De este modo se puede determinar el tamaño de partícula a partir de 1 nm en húmedo y a partir de 100 nm en seco.

35 Los aditivos conductores protegen de la corrosión en especial si se emplean en concentración suficiente y están en contacto con el sustrato metálico. De este modo se pueden soldar ventajosamente sustratos metálicos que están protegidos de la corrosión con un revestimiento de metales particulares.

40 Además, las composiciones según la invención pueden contener adicionalmente aditivos, seleccionados ventajosamente a partir de la serie antiespumantes, agentes espesantes, agentes reológicos auxiliares, agentes dispersantes auxiliares, agentes antideposición, inhibidores de oxidación, agentes humectantes, pigmentos orgánicos, polímeros, o bien dispersiones de polímeros, así como los catalizadores para la condensación y el endurecimiento. A modo de ejemplo, pero no de manera exclusiva, se pueden emplear como polímeros dispersiones de acrilato, dispersiones de PU, dispersiones de resina epoxi, poliésteres funcionalizados, polímeros hidrosolubles, como por ejemplo PVA, ácido poliacrílico, - para citar solo algunos polímeros apropiados -. Además se pueden emplear como aditivos, o bien polímeros, o bien agentes coaglutinantes, agentes filmógenos orgánicos, así como
45 agentes adhesivos a base de acrilatos, copolímeros de acrílico-poliéster-poliuretano, copolímeros de etileno-acrílico, resinas de poliéster con grupos carboxilo libres.

De este modo, las composiciones según la invención pueden estar caracterizadas por un contenido en aditivos respectivamente de un 0 a un 5 % en peso, en especial en agentes espesantes de un 0 a un 5 % en peso y/o en agentes antideposición de un 0 a un 5 % en peso y/o en agentes humectantes de un 0 a un 3 % en peso y/o en

inhibidor de corrosión de un 0 a un 1 % en peso, referido respectivamente a la composición, dando por resultado la suma de todos los componentes presentes en la composición un 100 % en peso.

5 Son agentes espesantes típicos, por ejemplo, polímeros de ácido poliacrílico, éteres de celulosa, poliuretanos, polímeros de acrilato, hidroxietilcelulosa, que se emplean en concentraciones de un 0,005 a un 4,0 % en peso, preferentemente de un 0,008 a un 3,0 % en peso, y de modo muy especialmente preferente de un 0,01 a un 2,0 % en peso. Son ejemplos de agentes espesantes, o bien modificadores reológicos, entre otros, Coapur 6050, así como Coapur XS 71 de la firma Coatex.

10 Ejemplos de agente antisedimentación son, entre otros, laponitas, bentonitas, estearatos de glicerol, poliamidas, xantano, ceras de polietileno, ácido silícico pirógeno modificado y no modificado, a modo de ejemplo Aerosil® R 812 S o Aerosil® R 805, que se emplean igualmente en concentraciones hasta un 4 % en peso, preferentemente un 0,01 a un 3 % en peso, en especial de un 0,1 a un 2 % en peso.

Como agentes humectantes típicos se deben citar, por ejemplo, BYK 348, así como alcoholes etoxilados, que se emplean en concentraciones hasta un 3 % en peso, preferentemente de un 0,01 a un 2,5 % en peso, o de modo muy especialmente preferente de un 0,1 a un 1,5 % en peso.

15 Son inhibidores de corrosión típicos molibdatos, fosfatos, cromatos, boratos, así como, en especial, inhibidores de corrosión orgánicos. Los inhibidores de corrosión orgánicos se emplean en este caso en menores concentraciones, de modo apropiado hasta un 1,0 % en peso, preferentemente un 0,8 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,5 % en peso, en especial de un 0,00001 a un 0,1 % en peso, referido respectivamente a la composición, dando por resultado la suma de todos los componentes presentes en la formulación un 100 % en peso.

20 Los posibles catalizadores para la condensación y el endurecimiento son, por ejemplo, TYZOR LA (DuPont), acetilacetato de titanio, circonato de tetraquis(trietanolamina).

Además es objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de una composición según la invención, que está caracterizado por que primeramente se obtiene un agente aglutinante que contiene al menos un cocondensado a base de un ω -glicidiloxialquilalcoxisilano de la fórmula I

25
$$X-Si(R^2)_x(OR^1)_{3-x} \quad (I),$$

30 donde X representa un grupo 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo, 1-glicidiloximetilo, 2-glicidiloxietilo, 3-glicidiloxipropilo o 3-glicidiloxiisobutilo, R^1 , así como R^2 , independientemente entre sí, representan un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, y x es igual a 0 o 1, y al menos una bis(alcoxililalquil)amina de la fórmula general II

35
$$(OR^1)_3Si-A-Si(OR^1)_3 \quad (II),$$

donde los grupos R^1 son iguales o diferentes y R^1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de C, y A representa un grupo bisaminofuncional de la fórmula IIa

40
$$-(CH_2)_i-[NH(CH_2)_j]_gNH[(CH_2)_fNH]_g-(CH_2)_i- \quad (IIa),$$

donde i, i^* , f, f^* , g o g^* son iguales o diferentes, con i y/o i^* = 1, 2, 3 o 4, f y/o f^* = 1 o 2, g y/o g^* = 0 o 1, preferentemente con i e i^* iguales a 3, así como g y g^* iguales a 0, y R^1 representa metilo y/o etilo,

así como

45 opcionalmente al menos otro compuesto de silicio de la serie tetraalcoxisilano, alquilalcoxisilano, mercaptoalquilalcoxisilano, carboxialquilalcoxisilano, aminoalquilalcoxisilano, ureidoalquilalcoxisilano, tiocianatoalquilalcoxisilano y los soles de sílice, disponiéndose agua en un exceso molar, referido a los silanos empleados según las fórmulas I, II, así como, en caso dado, los compuestos de silicio citados anteriormente, y ajustándose a un valor de pH ácido bajo adición de un ácido orgánico o inorgánico, y en este caso añadiéndose opcionalmente un sol de sílice bajo agitación,

50 se añade con agitación un ω -glicidiloxialquilalcoxisilano de la fórmula I y se calienta,

se añade ácido adicionalmente de manera opcional,

y se añade con dosificación al menos una bis(alcoxililalquil)amina de la fórmula general II, así como, opcionalmente, al menos otro compuesto de silicio de la serie tetraalcoxisilano, alquilalcoxisilano, mercaptoalquilalcoxisilano, aminoalquilalcoxisilano, carboxialquilalcoxisilano, ureidoalquilalcoxisilano, tiocianatoalquilalcoxisilano, y se deja reaccionar,

- 5 a continuación se elimina al menos parcialmente de la mezcla de reacción el alcohol de hidrólisis producido en este caso, bajo presión reducida,

el agente aglutinante obtenido de este modo se diluye opcionalmente con agua y/o un ácido acuoso, a continuación se filtra

y

- 10 en el agente aglutinante obtenido de este modo se dispersa al menos una adición de la serie de metales particulares y/o aleaciones metálicas, introduciéndose con agitación opcionalmente al menos un aditivo.

- 15 En este caso, para la preparación del agente aglutinante se emplea preferentemente el ω -glicidiloxialquilalcoxisilano de la fórmula I en una proporción molar respecto a bis(alcoxililalquil)amina de la fórmula general II de 0,1 a 99,9 hasta 99 a 1, preferentemente de 1 a 99 hasta 95 a 5, de modo especialmente preferente hasta 80 a 20, de modo muy especialmente preferente hasta 70 a 30, en especial se emplea el ω -glicidiloxialquilalcoxisilano en el agente aglutinante con un 0,001 a un 42 % en moles, preferentemente de un 0,01 a un 30 % en moles, de modo especialmente preferente de un 0,1 a un 15 % en moles, de modo muy especialmente preferente de un 0,2 a un 1,5 % en moles.

- 20 En el procedimiento según la invención se procede especialmente de modo que se dispone agua en un exceso molar, referido a los silanos según las fórmulas I y II empleados, así como, opcionalmente, a los compuestos de silicio citados con anterioridad, convenientemente 2 a 1000 moles de agua, preferentemente 5 a 500 moles, en especial 10 a 100 moles de agua por mol de grupos alcoxi unidos a Si presentes de los silanos empleados, bajo gas de protección. En la reacción se emplea generalmente nitrógeno o argón como gas de protección.

- 25 Además, en la puesta en práctica del procedimiento según la invención se puede emplear un ácido orgánico o inorgánico, seleccionándose éste ventajosamente a partir de la serie ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico. Los citados ácidos se pueden emplear en forma acuosa, pero también en forma concentrada. Con dichos ácidos, preferentemente con ácido fórmico, se puede ajustar ventajosamente el valor de pH de las mezclas de reacción, o bien de productos, en especial del agente aglutinante, a 1 hasta 6,5, preferentemente 2 a 6, en especial a 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5, así como 5,5, durante y/o tras la reacción.

- 30 Sorprendentemente se descubrió que también se puede estabilizar algunos de los agentes aglutinantes empleados según la invención en el intervalo neutro, así como alcalino. De este modo, por ejemplo mediante adición de un hidróxido alcalino acuoso o de una base apropiada, se puede ajustar el valor de pH ventajosamente a un valor neutro, así como alcalino, en especial a 7; 7,5; 8; 8,5; 9; 9,5; 10; 10,5; 11; 11,5; 12; 12,5; 13, así como 14, véase los ejemplos. Otras bases, además de hidróxidos alcalinos, como NaOH o KOH, que se pueden emplear de modo ventajoso, son preferentemente N,N-dimetiletanolamina, o también el TYZOR TEAZ [circonato de tetraquis(trietanolamina)].

- 40 Además, en el procedimiento según la invención se emplea preferentemente 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y/o 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano como ω -glicidiloxialquilalcoxisilano de la fórmula I, y se dosifica éste en la mezcla acuosa obtenida, y se calienta la mezcla durante 0,1 a 3 horas, preferentemente 0,5 a 1,5, o bien 2 horas, bajo agitación, o bien mezclado, a una temperatura de 50 a 90°C, preferentemente 55 a 70°C, en especial 60 a 65°C.

- 45 A continuación se dosifica preferentemente la bis(trimetoxisililpropil)amina y/o bis(triethoxisililpropil)amina a la mezcla calentada, ácida, y que contiene ω -glicidiloxialquilalcoxisilano. De manera adicional, a modo de ejemplo junto con la bis(alcoxililalquil)amina, como compuesto de silicio adicional se puede emplear opcionalmente un tetraalcoxisilano, preferentemente tetrametoxisilano, tetraethoxisilano, un alquilalcoxisilano, preferentemente C1-C16-alquilalcoxisilanos, en especial metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, n-propiltrimetoxisilano (PTMO), n-propiltriethoxisilano (PTEO), i-butiltrimetoxisilano (IBTMO), i-butiltriethoxisilano (IBTEO), octiltrimetoxisilano (OCTMO), octiltriethoxisilano (OCTEO), mercaptoalquilalcoxisilano, preferentemente 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO), mercaptopropiltriethoxisilano (MTEO), aminoalquilalcoxisilano, preferentemente 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMMO), 3-aminopropiltriethoxisilano (AMEO), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (DAMO), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N, N'-diaminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano (TriAMO), N,N'-diaminoetil-3-aminopropiltriethoxisilano, un ureidoalquilalcoxisilano, preferentemente 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltriethoxisilano, y/o un tiocianatoalquilalcoxisilano, preferentemente 3-tiocianatopropiltrimetoxisilano, 3-tiocianatopropiltriethoxisilano, carboxialquilalcoxisilanos, preferentemente ácido 4-(trimetoxisilil)butanoico, ácido 5-

(trimetoxisilil)pentanoico, ácido 5-(trietoxisilil)pentanoico. En este caso, la adición con dosificación de los silanos citados con anterioridad se efectúa ventajosamente a un valor de pH de 2 a 6, preferentemente 3 a 5, y bajo agitación a 50 hasta 90°C, preferentemente 60 a 65°C. A continuación se hace reaccionar la mezcla ventajosamente durante 0,3 a 6 horas, preferentemente 2 a 4 horas más, pudiéndose agitar adicionalmente; es decir, en este caso los alcoxisilanos empleados se hidrolizan esencialmente por completo, y se condensan, o bien se cocondensan.

A partir de la mezcla de productos obtenida de este modo, a continuación se puede eliminar de la mezcla de reacción el alcohol de hidrólisis producido en la reacción, generalmente con fracciones de agua, bajo presión reducida (destilación en vacío).

El agente aglutinante presente de este modo se puede diluir opcionalmente con agua y/o un ácido acuoso o una base acuosa, a modo de ejemplo para ajustar el valor de pH, el contenido anhidro y/o la viscosidad. A continuación se filtra el agente aglutinante convenientemente, empleándose de modo preferente una placa de filtración de poros finos para separar agregados más gruesos que se producen en la reacción en caso dado. Un agente aglutinante obtenible de este modo posee generalmente consistencia oleosa a temperatura ambiente, es ligeramente turbio a claro, y amarillento a incoloro. En el agente aglutinante obtenido de este modo se puede dispersar ahora al menos una adición de la serie de metales particulares y/o aleaciones metálicas, dados a conocer ya anteriormente, así como introducir con agitación opcionalmente al menos un aditivo, como los que se describen asimismo anteriormente.

Además, según la invención se emplea preferentemente un ácido orgánico o inorgánico seleccionado a partir de la serie ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, así como una base acuosa de la serie hidróxido sódico, hidróxido potásico, o también "TYZOR TEAZ" [circonato de tetraquis(trietanolamina)] o N,N-dimetiletanolamina, u otras bases, ajustándose el valor de pH durante y/o tras la reacción en el agente aglutinante y/o tras formulación en la composición a 1 hasta 14, preferentemente 2 a 12, de modo especialmente preferente 2,5 a 9, de modo muy especialmente preferente 3 a 8, en especial a 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5; 8, así como 8,5, pudiendo conducir también la adición de al menos uno de los metales particulares, aleaciones metálicas y/o compuestos metálicos citados ya anteriormente al agente aglutinante a una modificación del valor de pH, en especial la adición de cinc, óxido de cinc, aleaciones de cinc, magnesio, aluminio, aleaciones de magnesio, aleaciones de aluminio, o hierro micáceo, como Miox Micron, a un agente aglutinante acidificado.

Una composición según la invención se puede obtener en mezcladores, o bien agregados de mezcla correspondientes, y conocidos en sí por el especialista. Además, es objeto de la presente invención el empleo de una composición según la invención, o bien obtenible según la invención, para revestimientos, que se endurecen a una temperatura de 16 a 26°C al aire, de modo especialmente ventajoso para revestimientos de metales, así como aleaciones metálicas, para la protección frente a corrosión.

De este modo, estas composiciones especiales según la invención se distinguen de modo especialmente ventajoso por una estabilidad en la elaboración relativamente sobresaliente, y por excelentes propiedades sencillas, así como ecológicas, para aplicaciones de protección anticorrosión sobre substratos metálicos.

La presente invención se explica más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos, sin limitar el objeto de la invención:

Ejemplos:

40 Productos químicos y abreviaturas empleadas:

| Nombre comercial | Descripción | Fabricante |
|------------------|--|----------------|
| Dynasylan® GLYMO | 3-gilcidiloxipropiltrimetoxisilano (GLYMO) | Evonik Degussa |
| Dynasylan® 1122 | Bis(trietoxisililpropil)amina (Bis-AMEO) | Evonik Degussa |
| Dynasylan® AMEO | 3-aminopropiltriethoxisilano (AMEO) | Evonik Degussa |
| Dynasylan® PTMO | Propiltrimetoxisilano (PTMO) | Evonik Degussa |

ES 2 661 233 T3

| Nombre comercial | Descripción | Fabricante |
|--------------------|--|------------------------------|
| Dynasylan® MTMO | 3-mercaptopropiltrimetoxisilano | Evonik Degussa |
| Dynasylan® 2201 EQ | 3-ureidopropiltriethoxisilano en metanol | Evonik Degussa |
| Si 264 | 3-isocianatopropiltriethoxisilano | Evonik Degussa |
| Dynasylan® A | Tetraetoxisilano (TEOS) | Evonik Degussa |
| Dynasylan® AR | Sistema sol-gel que contiene disolvente | Evonik Degussa |
| Köstrosol® 3550 | Sol de sílice, 35 nm | Chemische Werke Bad Köstritz |
| Levasil® 100S/45 | Sol de sílice, 100 nm | Akzo Nobel Chemicals GmbH |
| HP 1535 | Sol de sílice, 30 nm | Silco International, USA |
| HP 5540 | Sol de sílice, 130 nm | Silco International, USA |

Adiciones:

| Adiciones | Fabricante/proveedor |
|-------------------------------|--------------------------|
| Polvo de cinc 3 µm | Numinor |
| MIOX Micro 30 | Kärtner Montanindustrie |
| Bayferrox rojo 130 BM | Harold-Scholz & Co. GmbH |
| Óxido de cinc Red Seal (STD) | Numinor |
| Sibelco SiO ₂ M500 | S.C.R.-Sibelco N.V |
| Aerosil® 300 | Evonik Degussa |

Investigaciones analíticas:

5 Determinación del valor de pH:

El valor de pH de las mezclas de reacción se determinó por medio de un papel pH (indicador especial pH 2,5-4,5, Merck; pH-Fix 0,0 - 6,0, Machery-Nagel). La determinación de los valores de pH en los agentes aglutinantes y las composiciones formuladas a partir de los mismos se efectuó alternativamente con un medidor de pH, Metrohm 826 pH móvil. Las formulaciones se diluyeron con agua 1 : 1 antes de la medida.

10 Determinación del residuo anhidro (contenido en producto sólido):

ES 2 661 233 T3

El contenido en producto sólido (también denominado residuo anhidro) de los sistemas de silano acuosos se determinó como sigue:

Se pesó 1 g de muestra en una cápsula de porcelana pequeña y se secó en armario de secado a 105°C hasta constancia de peso.

5 Determinación del contenido en SiO₂:

Se mezclaron 1,0 a 5,0 g de muestra en un vaso de precipitados de 400 ml con un comprimido Kjeldahl y 20 ml de ácido sulfúrico, y en primer lugar se calentó lentamente. En este caso, el vaso de precipitados se cubrió con un vidrio de reloj. Se aumentó la temperatura hasta que el ácido sulfúrico desprendía humo en gran medida y todos los componentes orgánicos se habían destruido, y la disolución permanecía clara y amarilla. La disolución disgregada fría se diluyó con agua dest. a aproximadamente 200 ml y se llevó a ebullición brevemente (se dejó fluir agua en el borde del vaso de precipitados bajo el ácido). El residuo se filtró mediante un filtro de banda blanca y se lavó con agua caliente hasta que el agua de lavado mostraba un valor de pH de > 4 (papel pH). El filtro se secó en un crisol de platino, se calcinó y se recoció en el horno de mufla 1 hora a 800°C. El residuo se ahumó tras la pesada con ácido sulfúrico, el crisol se recoció por medio de un soplete, y en caso dado se recoció de nuevo a 800°C, y se pesó tras el enfriamiento. La diferencia de ambas pesadas correspondía al contenido en SiO₂.

Valoración: $D \times 100/E = \% \text{ en peso de SiO}_2$

D = diferencia de peso antes y después de la desfluoración en mg

100 = conversión a %

E = pesada en mg

20 Determinación del contenido en metanol y etanol libre:

La determinación de alcohol se llevó a cabo por medio de GC.

Columna: RTX 200 (60 m)

Programa de temperatura: 90-10-25-240-0

Detector: FID

25 Cantidad de inyección: 1,0 µl

Patrón interno: 2-butanol

Ejemplo 1

En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1328,26 g de agua y 1 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 90,0 g de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GLYMO) (pH determinado tras la adición = 3,4) y se calentó a 65°C y se agitó 1 hora. Se añadieron 27,0 de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 210,0 g de Dynasylan® 1122 a través del dispositivo de dosificación. A un valor de pH de 4,94 se agitó adicionalmente 3 horas a 65°C. Finalmente se eliminaron por destilación 362,93 g de mezcla de alcohol/agua a aproximadamente 130 mbar. A la carga tipo gel se añadieron 400,0 g de agua. El residuo enfriado a temperatura ambiente se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950. La pesada del residuo ascendía a 1681,4 g.

Se obtuvo un líquido claro, amarillento, con un valor de pH de 5,6. El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 11,82 % en peso

Contenido en SiO₂: n. d.

40 Metanol libre: 0,6 % en peso

Etanol libre: 1,5 % en peso

Ejemplo 2

5 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1336,0 g de agua y 2 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 150,0 g de GLYMO (pH tras la adición = 3,0) y se calentó a 65°C y se agitó 1 hora. Se añadieron 19,0 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 150,0 g de Dynasylan® 1122 a través del dispositivo de dosificación. Se dosificaron adicionalmente 2,94 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso). A un valor de pH de 3,82 se agitó adicionalmente 3 horas a 65°C, y de nuevo se dosificaron adicionalmente 1,29 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso). Finalmente se eliminaron por destilación 318,07 g de mezcla de alcohol/agua a un valor de pH de 3,8 y a aproximadamente 170 mbar. A la carga se añadieron 27,67 g de agua. El residuo enfriado a temperatura ambiente se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950. La pesada del residuo ascendía a 1312,33 g.

Se obtuvo un líquido claro, amarillento, con un valor de pH de 4,3. El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

15 Residuo anhidro: 14,9 % en peso

Contenido en SiO₂: 14,9 % en peso

Metanol libre: 1,1 % en peso

Etanol libre: 1,1 % en peso

Ejemplo 3

20 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1338,3 g de agua y 2 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 180,0 g de GLYMO (pH tras la adición = 2,5), y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. Se añadieron 16,7 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 120,0 g de bis-AMEO a través del dispositivo de dosificación. Se dosificaron adicionalmente 1,5 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso). A un valor de pH de 3,8 a 4,0 se agitó adicionalmente 3 horas a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 200 mbar 342,12 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 74,79 g de agua. El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950. La pesada del residuo ascendía a 1280,21 g.

Se obtuvo un líquido claro, amarillento, con un valor de pH de 5,0. El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

30 Residuo anhidro: 15,7 % en peso

Contenido en SiO₂: 5,7 % en peso

Metanol libre: 0,7 % en peso

Etanol libre: 0,5 % en peso

Ejemplo 4

35 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1329,2 g de agua y 2 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 120,0g de GLYMO (pH tras la adición = 2,5), y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. Se añadieron 25,9 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 180,0 g de bis-AMEO a través del dispositivo de dosificación. A un valor de pH de 4,0 se agitó adicionalmente 3 horas a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 200 mbar 344,57g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 20,18 g de agua. El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950. La pesada del residuo ascendía a 1304,82 g.

Se obtuvo un líquido claro, amarillento, con un valor de pH de 4,4. El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 15,0 % en peso

Contenido en SiO₂: 6,1 % en peso

Metanol libre: 0,7 % en peso

Etanol libre: 1,1 % en peso

5 Ejemplo 5

En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1319,6 g de agua y 2 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 60,0 g de GLYMO (pH tras la adición = 2,5), y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. Se añadieron 34,5 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 240,0 g de bis-AMEO a través del dispositivo de dosificación. A un valor de pH de 3,8 a 4,0 se agitó adicionalmente 3 horas a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 200 mbar 356,64g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 95,71 g de agua para alcanzar el contenido en producto sólido teórico de un 15 %. No obstante, la viscosidad era tan elevada, que se diluyó adicionalmente con 272,2 g de agua a un contenido en producto sólido de aprox. un 10 %. El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950. La pesada del residuo ascendía a 1472,29 g. Se obtuvo un líquido claro, amarillento, con un valor de pH de 4,4.

El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 10,4 % en peso

Contenido en SiO₂: 4,3 % en peso

Metanol libre: 0,2 % en peso

20 Etanol libre: 0,6 % en peso

Ejemplo 6

En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1346,3 g de agua y 2 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 210,0 g de GLYMO (pH tras la adición = 2,5), y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. Se añadieron 11,73 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 90,0 g de bis-AMEO a través del dispositivo de dosificación. A un valor de pH de 4,0 se agitó adicionalmente 3 horas a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 180 mbar 335,16 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 72,14 g de agua. El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950. La pesada del residuo ascendía a 1299,86 g.

30 Se obtuvo un líquido claro, amarillento, con un valor de pH de 4,2.

El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 15,6 % en peso

Contenido en SiO₂: 5,8 % en peso

Metanol libre: 1,1 % en peso

35 Etanol libre: 0,5 % en peso

Ejemplo 7

En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1347,9 g de agua y 2 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 240,0 g de GLYMO (pH tras la adición = 2,5), y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. Se añadieron 7,1 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 60 g de bis-AMEO a través del dispositivo de

ES 2 661 233 T3

5 dosificación. A un valor de pH de 4,0 a 4,5 se agitó adicionalmente 3 horas a 65 °C. Entretanto se dosificaron adicionalmente 3,0 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) para alcanzar un pH 3,5. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 180 mbar 295,81 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 50,62 g de agua. El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950. La pesada del residuo ascendía a 1333,38 g.

Se obtuvo un líquido claro, amarillento, con un valor de pH de 5,2.

El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 16,2 % en peso

Contenido en SiO₂: 5,6 % en peso

10 Metanol libre: 1,4 % en peso

Etanol libre: 0,4 % en peso

Ejemplo 8

15 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1353,2 g de agua y 2 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 270 g de GLYMO (pH tras la adición = 2,5), y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. Se añadieron 2,6 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 30,0 g de Dynasylan® 1122 a través del dispositivo de dosificación. A un valor de pH de 4,3 se agitó adicionalmente 3 horas a 65 °C. Entretanto se dosificaron adicionalmente 1,1 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) para alcanzar un pH 4,0. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 180 mbar 289,82g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 43,64 g de agua, y de nuevo 0,5 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso). El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950. La pesada del residuo ascendía a 1355,06g.

20 Se obtuvo un líquido claro, amarillento, con un valor de pH de 4,8.

El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 16,2 % en peso

25 Contenido en SiO₂: 5,3 % en peso

Metanol libre: 1,7 % en peso

Etanol libre: 0,2 % en peso

Ejemplo 9

30 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1524,8 g de agua y 2 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 180,0 g de GLYMO (pH tras la adición = 2,0), y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. Se añadieron 15,0 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 105,0 g de Dynasylan® 1122 a través del dispositivo de dosificación. A un valor de pH de 4,0 se añadieron 15,0 g de n-propiltrimetoxisilano (PTMO), y después se agitó adicionalmente 3 horas a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 130 mbar 585,35 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 4,83 g de agua, y se añadieron de nuevo 0,90 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso). El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950. La pesada del residuo ascendía a 1235,30 g. Se obtuvo un líquido claro, amarillento, con un valor de pH de 4,5.

El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

40 Residuo anhidro: 16,8 % en peso

Contenido en SiO₂: 6,3 % en peso

Metanol libre: 0,3 % en peso

Etanol libre: 0,1 % en peso

Ejemplo 10

5 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1220,0 g de agua y 2 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 165,10 g de GLYMO (pH tras la adición = 2,5), y se calentó a $65\text{ }^\circ\text{C}$ y se agitó 1 hora. Se añadieron 15,0 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso), y se añadieron con dosificación 105,0 g de bis-AMEO a través del dispositivo de dosificación. A un valor de pH de 4,0 se añadieron 30,0 g de PTMO, y después se agitó adicionalmente 3 horas a $65\text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 130 mbar 323,13 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 158,76 g de agua. El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950. La pesada del residuo ascendía a 1196,54 g.

Se obtuvo un líquido claro, amarillento, con un valor de pH de 4,5.

El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 15,2 % en peso

15 Contenido en SiO_2 : 6,0 % en peso

Metanol libre: 1,4 % en peso

Etanol libre: 0,7 % en peso

Ejemplo 11

20 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1193,8 g de agua y 2 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 152,6 g Levasil 100S/45, y a continuación se añadieron con dosificación 210 g de GLYMO (pH tras la adición = 3,8), y se calentó a $65\text{ }^\circ\text{C}$ y se agitó 1 hora. Se añadieron 11,75 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso), y se añadieron con dosificación 90 g de Dynasytan® 1122 a través del dispositivo de dosificación. En total hubo que añadir aún 4,93 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso) para alcanzar un pH 3,8. Después se agitó adicionalmente 3 horas más a $65\text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 180 mbar 374,22 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 92 g de agua. El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de un filtro de esmalte. La pesada del residuo ascendía a 1279,92 g.

Se obtuvo un líquido turbio lechoso, ligeramente naranja, con un valor de pH de 4,0.

El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

30 Residuo anhidro: 20,3 % en peso

Contenido en SiO_2 : 9,7 % en peso

Metanol libre: 0,8 % en peso

Etanol libre: 0,4 % en peso

Ejemplo 12

35 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1041,7 g de agua y 3,63 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 305,0 g Levasil® 100S/45, y a continuación se añadieron con dosificación 210 g de GLYMO (pH tras la adición = 3,5), y se calentó a $65\text{ }^\circ\text{C}$ y se agitó 1 hora. Se añadieron 11,79 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso), y se añadieron con dosificación 90 g de bis-AMEO a través del dispositivo de dosificación. En total hubo que añadir aún 6,67 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso) para alcanzar un pH 3,8. Después se agitó adicionalmente 3 horas más a $65\text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 120 mbar 320,71 g de mezcla de alcohol/agua.

ES 2 661 233 T3

Se añadieron a la carga 55,38 g de agua. El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de un filtro de esmalte. La pesada del residuo ascendía a 1316,62 g.

Se obtuvo un líquido turbio lechoso con un valor de pH de 3,9.

- 5 El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 25,4 % en peso

Contenido en SiO₂: 13,9 % en peso

Metanol libre: 1,0 % en peso

Etanol libre: 0,5 % en peso

- 10 Ejemplo 13

En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 954,9 g de agua y 2,16 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 392 g HP 1535 y a continuación 210,8 g de GLYMO (pH tras la adición = 3,0), y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. Se añadieron 11,79 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 90g de bis-AMEO a través del dispositivo de dosificación. En total hubo que añadir aún 2,58 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) para alcanzar un pH 4,0. A continuación se agitó adicionalmente 3 horas más a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 160mbar 291,96 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 12,23 g de agua, así como 1,04 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso). El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de un filtro de esmalte. La pesada del residuo ascendía a 1359,80g.

- 20 Se obtuvo un líquido turbio lechoso ligeramente amarillo con un valor de pH de 4,2.

El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 25,8 % en peso

Contenido en SiO₂: 15,6 % en peso

Metanol libre: 1,5 % en peso

- 25 Etanol libre: 0,7 % en peso

Ejemplo 14

En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 501,8 g de agua y 1,5 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 171,6 g HP 5540 y a continuación 105,7 g de GLYMO (pH tras la adición = 2,0), y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. Se añadieron 5,88 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 44,45 g de Dynasylan® 1122 a través del dispositivo de dosificación. Hubo que añadir aún 0,98 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) para alcanzar un pH 3,8. A continuación se agitó adicionalmente 3 horas más a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 120 mbar 159,4 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 24,57 g de agua, así como 0,92 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso). El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de un filtro de esmalte. La pesada del residuo ascendía a 661,44 g.

- 30 Se obtuvo un líquido turbio lechoso con un valor de pH de 4,0.

El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 25,8 % en peso

Contenido en SiO₂: 15,5 % en peso

Metanol libre: 1,1 % en peso

Etanol libre: 0,5 % en peso

Ejemplo 15

5 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1150,7 g de agua y 2,0 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 196 g de HP 1535 y a continuación 210 g de GLYMO (pH tras la adición = 2,5), y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. Se añadieron 11,73 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 90g de bis-AMEO a través del dispositivo de dosificación. Hubo que añadir aún 2,6 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) para alcanzar un pH 4,0. A continuación se agitó adicionalmente 3 horas más a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 230 mbar 321,52 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 42,85 g de agua, así como 1,0 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso). El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de un filtro de esmalte. La pesada del residuo ascendía a 1329,12 g.

Se obtuvo un líquido turbio lechoso con un valor de pH de 4,3.

El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

15 Residuo anhidro: 20,7 % en peso

Contenido en SiO₂: 10,7 % en peso

Metanol libre: 1,1 % en peso

Etanol libre: 0,6 % en peso

Ejemplo 16

20 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 758,8 g de agua y 2,13 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 588 g HP 1535 y a continuación 210 g de GLYMO (pH tras la adición = 2,5), y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. Se añadieron 11,73 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 90 g de Dynasytan® 1122 a través del dispositivo de dosificación. A continuación se agitó adicionalmente 3 horas más a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 300 mbar 306,17g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 25,15 g de agua. El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de un filtro de esmalte. La pesada del residuo ascendía a 1346,94 g.

Se obtuvo un líquido turbio lechoso con un valor de pH de 4,2.

El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

30 Residuo anhidro: 30,8 % en peso

Contenido en SiO₂: 20,5 % en peso

Metanol libre: 1,3 % en peso

Etanol libre: 0,6 % en peso

Ejemplo 17

35 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 831,9 g de agua y 3,0 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 514,5 g HP 5540 y a continuación 210 g de GLYMO (pH tras la adición = 2,0), y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. Se añadieron 11,74 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 90 g de Dynasytan® 1122 a través del dispositivo de dosificación. Hubo que añadir aún un total de 1,77 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) para alcanzar un pH 4,0. A continuación se agitó adicionalmente 3 horas más a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 180 mbar 314,63 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la

ES 2 661 233 T3

carga 38,02 g de agua.El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de un filtro de esmalte. La pesada del residuo ascendía a 1334,02 g.

Se obtuvo un líquido turbio lechoso con un valor de pH de 4,3.

El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

5 Residuo anhidro: 31,0 % en peso

Contenido en SiO₂: 20,7 % en peso

Metanol libre: 1,1 % en peso

Etanol libre: 0,5 % en peso

Ejemplo 18

10 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1003,7 g de agua y 3,0 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno.Se añadieron con dosificación 343 g HP 5540 y a continuación 210 g de GLYMO (pH tras la adición = 3,0) y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. Se añadieron 11,88 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 90 g de bis-AMEO a través del dispositivo de dosificación. Hubo que añadir aún 2,32 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) para alcanzar un pH 4,0. A continuación se agitó adicionalmente 3 horas más a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 200 mbar 311,97g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 28,71 g de agua.El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de un filtro de esmalte. La pesada del residuo ascendía a 1343,39 g.

Se obtuvo un líquido turbio lechoso con un valor de pH de 4,2.

20 El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 25,9 % en peso

Contenido en SiO₂: 15,7 % en peso

Metanol libre: 1,1 % en peso

Etanol libre: 0,5 % en peso

25 Ejemplo 19

30 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1175,1 g de agua y 3,0 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno.Se añadieron con dosificación 171,5 g HP 5540 y a continuación 210 g de GLYMO (pH tras la adición = 2,0),y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. Se añadieron 11,73 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 90 g de bis-AMEO a través del dispositivo de dosificación. Hubo que añadir aún 0,91 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) para alcanzar un pH 4,0. A continuación se agitó adicionalmente 3 horas más a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 190 mbar 336,96 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 58,03 g de agua.El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de un filtro de esmalte. La pesada del residuo ascendía a 1314,02 g.

35 Se obtuvo un líquido turbio beige claro con un valor de pH de 5,0.

El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 21,2 % en peso

Contenido en SiO₂: 10,7 % en peso

Metanol libre: 0,9 % en peso

Etanol libre: 0,5 % en peso

Ejemplo 20

5 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1336,11 g de agua y 2,07 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 150 g de GLYMO y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. Se añadieron 18,21 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 30 g de Dynasytan® A und 120 g de Dynasytan® 1122 a través del dispositivo de dosificación. A continuación se agitó adicionalmente 3 horas más a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 140 mbar 332,97g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 13,65 g de agua. El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950. La pesada del residuo ascendía a 1311,58 g.

Se obtuvo un líquido amarillento claro con un valor de pH de 4,5.

El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 14,7 % en peso

Contenido en SiO₂: 6,1 % en peso

15 Metanol libre: 1,3 % en peso

Etanol libre: 1,1 % en peso

Ejemplo 21

20 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1419,98 g de agua y 2,04 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 150 g de GLYMO y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. Se añadieron 11,80 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 60 g de Dynasytan® A und 90 g de Dynasytan® 1122 a través del dispositivo de dosificación. A continuación se agitó adicionalmente 3 horas más a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 150 mbar 417,63 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 81,99 g de agua. El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950. La pesada del residuo ascendía a 1306,34 g.

Se obtuvo un líquido amarillento claro con un valor de pH de 4,5.

El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 13,4 % en peso

30 Contenido en SiO₂: 5,8 % en peso

Metanol libre: 0,8 % en peso

Etanol libre: 0,7 % en peso

Ejemplo 22

35 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1525,36 g de agua y 2,06 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 180 g de GLYMO y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. Se añadieron 15,00 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 15 g de Si 264 und 105 g de Dynasytan® 1122. A continuación se agitó adicionalmente 3 horas más a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 130 mbar 408,08 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 124,11 g de agua. El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950. La pesada del residuo ascendía a 1417,98 g.

Se obtuvo un líquido amarillento claro con un valor de pH de 4,5.

El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 13,4 % en peso

Contenido en SiO₂: 5,1 % en peso

Metanol libre: 0,9 % en peso

5 Etanol libre: 0,5 % en peso

Ejemplo 23

10 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1540,21 g de agua y 2,06 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 180 g de GLYMO y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. Se añadieron 15,01 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 30 g de Dynasylan® 2201 y 105 g de Dynasylan® 1122 a través del dispositivo de dosificación. A continuación se agitó adicionalmente 3 horas más a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 150 mbar 424,56 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 123,63 g de agua. El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950. La pesada del residuo ascendía a 1433,42 g.

15 Se obtuvo un líquido amarillento con un valor de pH de 4,5.

El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 13,5 % en peso

20 Contenido en SiO₂: 5,1 % en peso

Metanol libre: 0,8 % en peso

Etanol libre: 0,4 % en peso

Ejemplo 24

25 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1525,28 g de agua y 2,02 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 179,91 g de GLYMO y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. Se añadieron 15,01 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 15,84 g de Dynasylan® MTMO y 105,23 g de DS 1127 a través del embudo de dosificación. A continuación se agitó adicionalmente 3 horas más a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 200 mbar 335,83 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 52,39 g de agua. El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950. La pesada del residuo ascendía a 1491,77 g.

30 Se obtuvo un líquido incoloro claro con un valor de pH de 4,5.

El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 13,5 % en peso

35 Contenido en SiO₂: 5,1 % en peso

Metanol libre: 1,1 % en peso

Etanol libre: 0,6 % en peso

Ejemplo 25

5 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1525,68 g de agua y 2,02 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 180,15 g de GLYMO y se calentó a $65\text{ }^\circ\text{C}$ y se agitó 1 hora. Es wurden 15,01 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso), y se añadieron con dosificación 29,98 g de Si 264 in Methanol (1:1) und 105 g de Dynasytan® 1122 a través del dispositivo de dosificación. A continuación se agitó adicionalmente 3 horas más a $65\text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 130 mbar 370,58 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 67,71 g de agua. El residuo refrigerado a temperatura ambiente se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950. La pesada del residuo ascendía a 1474,32 g.

Se obtuvo un líquido incoloro claro con un valor de pH de 4,5.

10 El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 13,6 % en peso

Contenido en SiO_2 : 5,1 % en peso

Metanol libre: 1,3 % en peso

Etanol libre: 0,6 % en peso

15 Ejemplo 26

20 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1203,89 g de agua y 3,00 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se añadieron rápidamente 135,68 g de Köstrosol 3550, y se añadieron con dosificación 180 g de Dynasytan® GLYMO a través de un dispositivo de dosificación. La carga se calentó a $65\text{ }^\circ\text{C}$, y se agitó 1 hora a esta temperatura. Se añadieron 17,7 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso), y se añadieron con dosificación 120 g de Dynasytan® 1122 a través del dispositivo de dosificación. Después se agitó ulteriormente 3 horas a $65\text{ }^\circ\text{C}$ y se añadieron adicionalmente 1,11 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso). Finalmente se eliminaron por destilación a aproximadamente 180 mbar 340,64 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 38,80 g de agua completamente desalinizada.

La pesada del residuo ascendía a 1347,82 g.

25 Se eliminaron por destilación de la carga, de nuevo a aproximadamente 180 mbar, 36,19 g de mezcla de alcohol/agua, y se mezclaron con 51,22 g de agua completamente desalinizada. El residuo refrigerado se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950.

La pesada del residuo ascendía a 1347,82 g.

30 Se obtuvo un líquido blanco lechoso con un valor de pH de aprox. 4,3.

El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 20,6 % en peso

Contenido en SiO_2 : 10,8 % en peso

Metanol libre: 0,4 % en peso

35 Etanol libre: 0,7 % en peso

Ejemplo 27

40 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1067,61 g de agua y 3,00 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se añadieron rápidamente 271,09 g de Köstrosol 3550, y se añadieron con dosificación 180,16 g de GLYMO a través de un dispositivo de dosificación. La carga se calentó a $65\text{ }^\circ\text{C}$, y se agitó 1 hora a esta temperatura.

ES 2 661 233 T3

- Después de agitar 1 hora a 65 °C se ajustó la carga a pH 3,0 con 2,79 g de ácido fórmico adicionalmente (HCOOH = 85 % en peso), y se agitó de nuevo 0,5 horas a 65 °C. A continuación se añadieron 17,71 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 120,06 g de Dynasytan® 1122 a través del dispositivo de dosificación. Después se agitó adicionalmente la mezcla 3 horas a 65 °C, y se mezcló de nuevo con 3,21 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso). Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 160 mbar 343,80 g de mezcla de alcohol/agua.
- 5
- Se añadieron a la carga 48,91 g de agua completamente desalinizada.
- El residuo refrigerado se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950.
- La pesada del residuo ascendía a 1308,51 g.
- 10
- Se obtuvo un líquido blanco lechoso con un valor de pH de aprox. 4,0 erhalten.
- El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.
- Residuo anhidro: 26,0 % en peso
- Contenido en SiO₂: 15,8 % en peso
- Metanol libre: 1,0 % en peso
- 15
- Etanol libre: 0,5 % en peso
- Ejemplo 28
- En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1203,54 g de agua y 2,99 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se añadieron rápidamente 135,59 g de Köstrosol 3550, y se añadieron con dosificación 165 g de GLYMO a través de un dispositivo de dosificación. La carga se calentó a 65 °C, y se agitó 2 horas a esta temperatura.
- 20
- Residuo anhidro: 20,4 % en peso
- Contenido en SiO₂: 13,6 % en peso
- Metanol libre: 1,2 % en peso
- Etanol libre: 0,5 % en peso
- 25
- Ejemplo 29
- En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1203,16 g de agua y 3,00 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se añadieron rápidamente 135,55 g de Köstrosol 3550, y se añadieron con dosificación 165 g de GLYMO a través de un dispositivo de dosificación. La carga se calentó a 65 °C y se agitó 2 horas a esta temperatura.
- 30
- Residuo anhidro: 20,5 % en peso
- Contenido en SiO₂: 11,0 % en peso
- Metanol libre: 1,5 % en peso
- Etanol libre: 0,6 % en peso
- Ejemplo 30
- 35
- En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1112,88 g de agua y 1,01 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Primeramente se añadieron

5 con dosificación 225,49 g de Köstrosol K 1530 (pH tras la adición = 3,5), después 180 g de GLYMO, se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. A continuación se añadieron 18,71 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 120 g de bis-AMEO a través del dispositivo de dosificación. A un valor de pH de 4,0 se agitó 3 horas a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 130 mbar 321,56 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 20,23 g de agua. El residuo refrigerado a RT se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950. La pesada del residuo ascendía a 1334,77 g.

Se obtuvo un líquido con un valor de pH de 4,0. El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 20,9 % en peso

Contenido en SiO₂: 10,5 % en peso

10 Metanol libre: 1,2 % en peso

Etanol libre: 0,8 % en peso

Ejemplo 31

15 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1220,56 g de agua y 2,02 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 180 g de GLYMO y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. A continuación se añadieron 15,00 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 90 g de bis-AMEO. Después de 15 minutos se añadieron 30,0 g de PTMO. A un valor de pH de 4,0 se agitó 3 horas a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 130 mbar 316,39 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 18,68 g de agua. El residuo refrigerado a RT se filtró a través de una placa de filtración Seitz T-950. La pesada del residuo ascendía a 1212,58 g.

20 Se obtuvo un líquido claro, amarillento, con un valor de pH de 4,0. El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 16,9 % en peso

Contenido en SiO₂: 6,7 % en peso

Metanol libre: 1,6 % en peso

25 Etanol libre: 0,6 % en peso

Ejemplo 32

30 En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1333,02 g de agua y 1,98 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 135,69 g de GLYMO (pH tras la adición = 3,0) y se calentó a 65 °C y se agitó 1 hora. A continuación se añadieron 20,09 g de ácido fórmico (HCOOH = 85 % en peso), y se añadieron con dosificación 120,01 g de bis-AMEO a través del dispositivo de dosificación. Después de 15 minutos se añadieron 44,96 g de PTMO. A un valor de pH de 3,9 se agitó 3 horas a 65 °C. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 130 mbar 344,63 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 45,51 g de agua. El residuo refrigerado a RT se filtró a través de una placa de filtración Seitz K-900. La pesada del residuo ascendía a 1340,46 g.

35 Se obtuvo un líquido claro, amarillento, con un valor de pH de 3,9. El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 14,7 % en peso

Contenido en SiO₂: 6,9 % en peso

Metanol libre: 1,0 % en peso

40 Etanol libre: 0,6 % en peso

Ejemplo 33

En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1324,50 g de agua y 2,01 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 120,27 g de GLYMO (pH tras la adición = 3,0) y se calentó a $65\text{ }^\circ\text{C}$ y se agitó 1 hora. Después se añadieron 22,01 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso), y se añadieron con dosificación 119,75 g de bis-AMEO a través del dispositivo de dosificación. Después de 15 minutos se añadieron 60,35 g de PTMO. A un valor de pH de 3,9 se agitó 3 horas a $65\text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 130 mbar 314,81 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 3,59 g de agua. El residuo refrigerado a RT se filtró a través de una placa de filtración Seitz K-900. La pesada del residuo ascendía a 1329,04 g. Se obtuvo un líquido claro, amarillento, con un valor de pH de 3,9. El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 14,8 % en peso

Contenido en SiO_2 : 6,0 % en peso

Metanol libre: 1,4 % en peso

Etanol libre: 0,8 % en peso

Ejemplo 34

En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1265,70 g de agua y 3,05 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Primeramente se añadieron con dosificación 133,43 g de Köstrosol 3550 (pH tras la adición = 3,0), después 134,93 g de GLYMO, se calentó a $65\text{ }^\circ\text{C}$ y se agitó 1 hora. Se añadieron 21,08 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso), y se añadieron con dosificación 119,97 g de bis-AMEO a través del dispositivo de dosificación. Después de 15 minutos de agitación se añadieron 44,99 g de PTMO. A un valor de pH de 3,9 se agitó 3 horas a $65\text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 130 mbar 370,09 g de mezcla de alcohol/agua. Se añadieron a la carga 32,57 g de agua. El residuo refrigerado a RT se filtró a través de una placa de filtración Seitz K-900. La pesada del residuo ascendía a 1340,09 g.

Se obtuvo un líquido turbio lechoso con un valor de pH de 3,9. El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 19,8 % en peso

Contenido en SiO_2 : 11,0 % en peso

Metanol libre: 1,3 % en peso

Etanol libre: 1,1 % en peso

Ejemplo 35

En un aparato de agitación de 2 l con dispositivo de dosificación y refrigerante de reflujo se dispusieron 1275,04 g de agua y 1,96 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso) bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron con dosificación 120,23 g de GLYMO (pH tras la adición = 3,0), y se calentó a $65\text{ }^\circ\text{C}$ y se agitó 1 hora. Se añadieron 18,03 g de ácido fórmico ($\text{HCOOH} = 85\%$ en peso), y se añadieron con dosificación primeramente 30,12 g de Dynasytan® A a través del dispositivo de dosificación, y se agitó hasta que la carga ligeramente turbia se volvió clara. Después se añadieron con dosificación 119,98 g de bis-AMEO. Después de 15 minutos se añadieron 30,08 g de PTMO. A un valor de pH de 3,9 se agitó 3 horas a $65\text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente se eliminaron por destilación a aprox. 130 mbar 340,64 g de mezcla de alcohol/agua. El residuo refrigerado a RT se filtró a través de una placa de filtración Seitz K-900. La pesada del residuo ascendía a 1259,89 g.

Se obtuvo un líquido claro, amarillento, con un valor de pH de 3,9. El producto es estable al almacenaje al menos 6 meses.

Residuo anhidro: 17,4 % en peso (para la puesta en práctica de los ensayos de aplicación se diluyó el producto con agua completamente desalinizada a un 15 % en peso de contenido en material sólido).

Contenido en SiO₂: 6,2 % en peso

Metanol libre: 1,2 % en peso

Etanol libre: 1,2 % en peso

Ensayos para la estabilidad de agentes aglutinantes acuosos en el intervalo alcalino

| Agente aglutinante del | Contenido en producto sólido (% en peso) tras adición de KOH acuoso | Valor de pH ajustado con KOH a | Valoración de la estabilidad del agente aglutinante alcalinizado |
|------------------------|---|--------------------------------|--|
| Ejemplo 8 | 10 | 12 | estable |
| Ejemplo 7 | 10 | 12 | estable |
| Ejemplo 6 | 10 | 12 | estable |
| Ejemplo 3 | 10 | 12 | estable |
| Ejemplo 2 | 10 | 12 | estable |

El valor de pH de muestras de agentes aglutinantes ácidos acuosos de los ejemplos 2, 3, 6, 7 y 8 se ajustaron a pH 12 con una disolución acuosa de KOH al 10 %. En este caso, la adición de hidróxido alcalino se efectuó rápidamente. Los ejemplos caracterizados como "estables" en la tabla eran estables al menos 1 semana al valor de pH indicado.

5

Ejemplos de aplicación

1. Limpieza de las chapas de ensayo de acero R-36 de DC01 C290, 152x76x0,8 mm (Rocholl)

10 Las chapas de ensayo de acero se limpiaron con un disolvente orgánico (acetato de etilo), y a continuación se colocaron en un baño de limpieza alcalino (composición: 10,0 g/l S 5610 (Chemetall), pH 11,5, 60 °C, 35 segundos). Los substratos metálicos se lavaron con agua completamente desalinizada tras la limpieza alcalina. El agua excedente se sopló de la superficie con una pistola de aire comprimido.

2. Investigaciones de corrosión

Los ensayos de corrosión (también llamados NSS de manera abreviada) se llevaron a cabo en una niebla de pulverización salina (ensayo según la norma DIN 50021-SS).

15 Los ensayos de corte reticular se llevaron a cabo según la norma EN ISO 2409.

3. Adiciones empleadas para los ejemplos de realización

- Zinc dust "superfine" 3 Micron (Numinor) (polvo de cinc)

- MIOX MICRO 30 (Kärntner Montanindustrie) (hierro micáceo natural)

- Bayferrox Rot 130 BM (Harald-Scholz Co. & GmbH) (colorante orgánico con Fe₂O₃)

20 - Zinc Oxide Red Seal (NUMINOR) (óxido de cinc)

- Sikron M500 (SIBELCO, Benelux) (polvo de sílice cristalino, polvo de SiO₂)

4. Agentes aglutinantes empleados para los ejemplos de aplicación comparativos

Para los ejemplos de aplicación se emplearon los siguientes agentes aglutinantes.

| | | |
|----|----------------------|--|
| | Agente aglutinante 1 | reproducido según el ejemplo 3 del documento WO2006/079516 (ejemplo comparativo) |
| | | Residuo anhidro 16,2 % en peso |
| 5 | Agente aglutinante 2 | Dynasylan® AR (agente comparativo, que contiene disolvente) |
| | | Residuo anhidro 27,3 % en peso |
| | Agente aglutinante 3 | del Ejemplo 6 (70 % de GLYMO) |
| | | Residuo anhidro 15,6 % en peso |
| | Agente aglutinante 4 | del Ejemplo 2 (50 % de GLYMO) |
| 10 | | Residuo anhidro 14,9 % en peso |
| | Agente aglutinante 5 | del Ejemplo 9 (60 % de GLYMO) |
| | | Residuo anhidro 16,8 % en peso |
| | Agente aglutinante 6 | del Ejemplo 30 |
| | | Residuo anhidro 20,9 % en peso |
| 15 | Agente aglutinante 7 | del Ejemplo 31 |
| | | Residuo anhidro 15,0 % en peso |
| | Agente aglutinante 8 | del Ejemplo 35 |
| | | Residuo anhidro 17,4 % en peso |

20 5. Adiciones y obtención de las adiciones B y C se efectuaron en el aparato de mezclado universal, tipo de máquina AM 501 T, de Hauschild

- Mezcla de adición B: 12,06 % en peso de Zinc Oxide Red Seal, 12,08 % en peso de Bayferrox Rot 130 BM, 35,86 % en peso de MIOX MICRO 30, 40,00 % en peso de Zinc dust 3 Micron

- Mezcla de adición C: 43,13 % en peso de Sikron M500, 43,13 % en peso de Zinc dust 3 Micron, 13,74 % en peso MIOX MICRO 30

25 - Adición M: Sikron M500

- Adición D: Aerosil® 300

La obtención de las adiciones B y C se efectuó en el aparato de mezcla universal (tipo de máquina AM 501 T de la firma Hauschild). Las mezclas de adición B y C se mezclaron respectivamente 3 x 30 segundos a 3000 rpm en el aparato de mezcla universal.

30 6. La obtención de las composiciones para los ejemplos de aplicación comparativos se efectuó en el aparato de mezcla universal (tipo de máquina AM 501 T de la firma Hauschild)

La adición, o bien la mezcla de adición en cuestión, se dispersó respectivamente durante 3 x 20 segundos a 3000 rpm en el agente aglutinante concernientes, véase las tablas 1 y 2.

Tabla 1:

Composiciones obtenidas para ejemplos comparativos (el valor de pH de las composiciones se midió respectivamente 30 minutos tras la preparación):

| Ejemplos comparativos | Agente aglutinante | Adición | Masa de agente aglutinante [g] | Massa de adición [g] | Proporción ponderal agente aglutinante : adición | Valor de pH |
|-----------------------|--------------------|--------------------------------------|--------------------------------|----------------------|--|-------------|
| 1 | 1 | 75 % en peso de B, 25 % en peso de M | 4,0 | 8,0 | 1 : 2 | 7,1 |
| 2 | 2 | 75 % en peso de B, 25 % en peso de M | 5,0 | 16,0 | 1 : 3,2 | 7,2 |
| 3 | 1 | C | 4,0 | 8,0 | 1 : 2 | 7,2 |
| 4 | 2 | C | 4,0 | 16,0 | 1 : 4 | 7,1 |
| 5 | 1 | 75 % en peso de B, 25 % en peso de M | 4,0 | 8,0 | 1 : 2 | 7,3 |

Tabla 2:

5 Composiciones obtenidas para ejemplos de aplicación según la invención (el valor de pH de las composiciones se midió respectivamente 30 minutos tras la preparación):

| Ejemplos de aplicación | Agente aglutinante | Adición | Masa de agente aglutinante [g] | Massa de adición [g] | Proporción ponderal agente aglutinante/adición | Valor de pH |
|------------------------|--------------------|--|--------------------------------|----------------------|--|-------------|
| 1 | 3 | 75 % en peso de B, 25 % en peso de M | 4,0 | 8,0 | 1 : 2 | 7,1 |
| 2 | 4 | C | 4,0 | 8,0 | 1 : 2 | 7,2 |
| 3 | 5 | 75 % en peso de B, 25 % en peso de M | 4,0 | 8,0 | 1 : 2 | 7,1 |
| 4 | 4 | 72,5 % en peso de B, 22,5 % en peso de M, 5 % en peso de D | 4,0 | 8,0 | 1 : 2 | 7,3 |
| 5 | 6 | 75 % en peso de B, 25 % en peso de M | 4,0 | 10,0 | 1 : 2,5 | 7,1 |
| 6 | 7 | 75 % en peso de B, 25 % en peso de M | 4,0 | 10,0 | 1 : 2,5 | 7,2 |
| 7 | 8 | 75 % en peso B, 25 % en peso M | 4,0 | 10,0 | 1 : 2,5 | 7,1 |

7. Revestimiento de las chapas de ensayo de acero depuradas

Las formulaciones, o bien composiciones obtenidas según las tablas 1 y 2 se aplicaron por medio de una pesa de lacado con un grosor de capa húmeda de 80 µm sobre las chapas de ensayo de acero preparadas, véase el punto 1.

Tras el revestimiento se secaron y se rayaron las placas 24 horas a 20°C.

5 La adherencia de los substratos revestidos se analizó por medio del ensayo de corte reticular.

Resultados “corte reticular” (EN ISO 2409) después de 24 horas de endurecimiento a 20 °C:

| | |
|--------------------------|---|
| Ejemplo comparativo 1: | 1 |
| Ejemplo comparativo 2: | 1 |
| Ejemplo de aplicación 1: | 1 |
| Ejemplo comparativo 3: | 0 |
| Ejemplo comparativo 4: | 1 |
| Ejemplo de aplicación 2: | 1 |
| Ejemplo comparativo 5: | 2 |
| Ejemplo de aplicación 3: | 0 |
| Ejemplo de aplicación 4: | 1 |

Además se analizaron y valoraron los substratos revestidos y rayados en la niebla de pulverización salina (DIN 50021-SS) sobre resistencia a corrosión.

10 Resultados después de 26 horas de ensayo de pulverización salina (véase también la tabla 3):

| | |
|--------------------------|--|
| Ejemplo comparativo 1: | Corrosión en la grieta y parcialmente en la superficie |
| Ejemplo comparativo 2: | Sensiblemente exento de corrosión |
| Ejemplo de aplicación 1: | Sensiblemente exento de corrosión |
| Ejemplo comparativo 3: | Corrosión en la grieta y en la superficie |
| Ejemplo comparativo 4: | Descascarillados del revestimiento con corrosión |
| Ejemplo de aplicación 2: | Sensiblemente exento de corrosión |

Resultados después de 150 horas en el ensayo de pulverización salina (véase también la Tabla 3):

ES 2 661 233 T3

Ejemplo comparativo 5: Corrosión en la grieta y parcialmente en la superficie

Ejemplo de aplicación 3: Sin corrosión en la grieta ni en la superficie

Ejemplo de aplicación 4: Corrosión en la grieta y parcialmente en la superficie

5 La muestra del Ejemplo de aplicación 3 se revistió con una resina epoxi 2K: Standox, imprimación EP y endurecedor Standox EP. Proporción de mezcla 2:1 (según prescripción). El sistema de revestimiento se aplicó con una rasqueta (80 µm de grosor de capa húmeda, ~ 30 µm de grosor de capa anhidra), y se endureció 24 horas a 20°C. Se revistió igualmente una muestra comparativa (solo chapa de acero depurada).

Ensayo de corte reticular 1 (Ejemplo de aplicación 3 + revestimiento de resina epoxi): 0

Ensayo de corte reticular 2 (chapa de acero + revestimiento de resina epoxi): 0

10 Ambas muestras se rayaron con un rascador de 1 mm y se analizaron respecto a corrosión en la niebla de pulverización salina. Después de 200 h, la muestra 2 mostraba corrosión masiva en la grieta y descascarillados, mientras que la muestra 1 estaba exenta de corrosión también en la grieta.

Los resultados de las investigaciones de aplicación se reúnen de nuevo en la siguiente tabla 3, ya que, lamentablemente, aún no es posible la reproducción de imágenes apropiadas correspondientes en solicitudes de patente.

Tabla 3:

15 Recopilación de resultados de las investigaciones técnicas de aplicación antes y después del ensayo de pulverización salina

| Ejemplo de aplicación | Ejemplo comparativo | Agente aglutinante | Corte reticular antes de ensayo de corrosión según EN ISO 2409 ¹⁾ | Ensayo de corrosión: ensayo de pulverización salina neutro según DIN 50021-SS | |
|-----------------------|---------------------|--------------------|--|---|-----------------|
| | | | | Valoración ²⁾ | Número de horas |
| - | 1 | 1 | 1 | 0 | 26 h |
| - | 2 | 2 | 1 | + | 26 h |
| 1 | - | 3 | 1 | + | 26 h |
| - | 3 | 1 | 0 | -- | 26 h |
| - | 4 | 2 | 1 | - | 26 h |
| 2 | - | 4 | 1 | + | 26 h |
| - | 5 | 1 | 2 | 0 | 150 h |
| 3 | - | 5 | 0 | ++ | 150 h |
| 4 | - | 4 | 1 | 0 | 150 h |

ES 2 661 233 T3

| Ejemplo de aplicación | Ejemplo comparativo | Agente aglutinante | Corte reticular antes de ensayo de corrosión según EN ISO 2409 ¹⁾ | Ensayo de corrosión: ensayo de pulverización salina neutro según DIN 50021-SS | |
|-----------------------|---------------------|--------------------|--|---|-----------------|
| | | | | Valoración ²⁾ | Número de horas |
| 5 | - | 6 | 1 | + | 150 h |
| 6 | - | 7 | 4 | 0 | 250 h |
| 7 | - | 8 | 3 | 0 | 135 h |

1) Corte reticular después de 24 horas de endurecimiento a 20°C de las chapas de muestra revestidas

2) Valoración:

++ Sin corrosión en la grieta ni en la superficie.

+ Sensiblemente exento de corrosión en la grieta, así como en la superficie

0 Corrosión en la grieta y parcialmente en la superficie.

- Descascarillados de los revestimientos con corrosión.

-- Fuerte corrosión en la grieta y en la superficie.

En resumen se puede verificar:

Ejemplos comparativos 1 y 2, así como Ejemplo de aplicación 1, después de 26 horas en niebla de pulverización salina:

- 5 El ejemplo comparativo 1 muestra corrosión en la grieta y parcialmente en la superficie ya después de 26 horas. En contrapartida, el ejemplo comparativo de aplicación 2 y el ejemplo de aplicación 1 no presentan corrosión en la grieta.

Ejemplos comparativos 3 y 4, así como el ejemplo de aplicación 2, después de 26 horas en niebla de pulverización salina:

- 10 El ejemplo comparativo 3 muestra corrosión en la grieta y en la superficie tras 26 horas en niebla de pulverización salina, mientras que el ejemplo comparativo de aplicación 4 presenta apenas corrosión en la grieta, aunque se pueden observar algunos descascarillados. El ejemplo de aplicación 2 muestra los mejores resultados. No se puede verificar corrosión en la grieta.

Ejemplo comparativo 5, así como los ejemplos de aplicación 3 y 4 tras 150 horas en niebla de pulverización salina:

- 15 El ejemplo comparativo 5 y el ejemplo de aplicación 4 muestran corrosión en la grieta tras 150 horas en niebla de pulverización salina, mientras que el ejemplo de aplicación 3 está completamente exento de corrosión en la grieta tras 150 horas.

El ejemplo comparativo 5 no muestra corrosión en la grieta tras 28, 90 y 150 horas. No obstante, en la superficie se puede observar una ligera coloración.

ES 2 661 233 T3

El ejemplo de aplicación 6 no muestra corrosión en la grieta después de 17 horas, muestra parcialmente corrosión en la grieta después de 150 horas, y corrosión en la grieta casi continua después de 250 horas. No obstante, la superficie está exenta de corrosión.

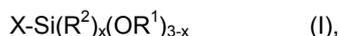
5 El ejemplo de aplicación 7 no muestra corrosión en la grieta tras 19 horas en niebla de pulverización salina. No obstante, después de 135 horas se puede verificar una corrosión continua en la grieta.

REIVINDICACIONES

1.- Composición que comprende

- un agente aglutinante que contiene al menos un cocondensado a base de un ω -glicidiloxialquilalcoxisilano de la fórmula I

5



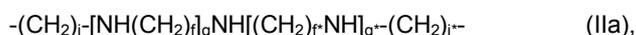
10

donde X representa un grupo 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo, 1-glicidiloximetilo, 2-glicidiloxietilo, 3-glicidiloxipropilo o 3-glicidiloxiisobutilo, R^1 , así como R^2 , independientemente entre sí, representan un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, y x es igual a 0 o 1, y al menos una bis(alcoxisililalquil)amina de la fórmula general II



15

donde los grupos R^1 son iguales o diferentes y R^1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de C, y A representa un grupo bisaminofuncional de la fórmula IIa



20

donde i, i*, f, f*, g o g* son iguales o diferentes, con i y/o i* = 1, 2, 3 o 4, f y/o f* = 1 o 2, g y/o g* = 0 o 1, así como, opcionalmente, al menos otro compuesto de silicio de la serie tetraalcoxisilano, alquilalcoxisilano, mercaptoalquilalcoxisilano, carboxialquilalcoxisilano, aminoalquilalcoxisilano, ureidoalquilalcoxisilano, tiocianatoalquilalcoxisilano y los soles de sílice,

25

- agua,
- alcohol en una cantidad de menos de un 3 % en peso, referido a la composición,
- al menos un aditivo de la serie de metales particulares y/o aleaciones metálicas, seleccionándose la adición a partir de la serie de metales particulares y/o las aleaciones metálicas a partir de la serie polvo de cinc, laminillas de cinc, material pulverulento de cinc, polvo o laminillas, o material pulverulento de aleaciones de cinc, aleaciones de cinc-bismuto, y
- opcionalmente al menos un aditivo, ascendiendo el valor de pH en la composición a 1 hasta 14, y ascendiendo el residuo anhidro del agente aglutinante a un 1 hasta un 50 % en peso, referido al agente aglutinante empleado.

30

2.- Composición según la reivindicación 1,

35

disponiéndose agua en un exceso molar, referido a los silanos empleados de las fórmulas I, II, así como, en caso dado, a los compuestos de silicio citados anteriormente para la obtención del agente aglutinante, y ajustándose a un valor de pH ácido bajo adición de un ácido orgánico o inorgánico, y añadiéndose opcionalmente un sol de sílice en este caso, adicionándose con dosificación un ω -glicidiloxialquilalcoxisilano de la fórmula I, y calentándose,

añadiéndose adicionalmente ácido de manera opcional,

40

y añadiéndose con dosificación al menos una bis(alcoxisililalquil)amina de la fórmula general II, así como, opcionalmente, al menos otro compuesto de silicio de la serie tetraalcoxisilano, alquilalcoxisilano, mercaptoalquilalcoxisilano, carboxialquilalcoxisilano, aminoalquilalcoxisilano, ureidoalquilalcoxisilano y tiocianatoalquilalcoxisilano, y dejándose reaccionar,

45

a continuación eliminándose al menos parcialmente de la mezcla de reacción el alcohol de hidrólisis producido en este caso, bajo presión reducida,

diluyéndose, de manera opcional, con agua y/o un ácido acuoso el agente aglutinante obtenido de este modo, y filtrándose a continuación,

50

ascendiendo el residuo anhidro del agente aglutinante a un 1 hasta un 50 % en peso, preferentemente a un 5 hasta un 40 % en peso, de modo especialmente preferente a un 8 hasta un 35 % en peso, en especial a un 10 hasta un 25 % en peso, referido al agente aglutinante empleado.

3.- Composición según la reivindicación 1 o 2,

caracterizada por

un residuo anhidro (contenido en producto sólido) de un 1 a un 50 % en peso, preferentemente un 3 a un 45 % en peso, de modo especialmente preferente un 3 a un 35 % en peso, referido a la composición.

4.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3,

caracterizada

5 por que el contenido de metales particulares y/o aleaciones metálicas en la composición asciende a un 1 hasta un 95 % en peso, preferentemente un 3 a un 90 % en peso, de modo especialmente preferente un 5 a un 85 % en peso, de modo muy especialmente preferente un 10 a un 80 % en peso.

5.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4,

caracterizada

10 por que los aditivos se seleccionan a partir de la serie antiespumantes, agentes espesantes, agentes reológicos auxiliares, agentes dispersantes auxiliares, agentes antideposición, inhibidores de oxidación, agentes humectantes, pigmentos orgánicos, polímeros, o bien dispersiones de polímeros, así como los catalizadores para la condensación y el endurecimiento.

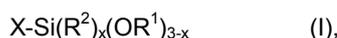
6.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por

15 un contenido en aditivos, en especial en agentes espesantes, de un 0 a un 5 % en peso y/o en agentes antideposición de un 0 a un 5 % en peso, y/o en agentes humectantes de un 0 a un 3 % en peso, en inhibidores de corrosión de un 0 a un 1 % en peso, referido respectivamente a la composición, dando por resultado la suma de todos los componente presentes en la composición un 100 % en peso.

7.- Procedimiento para la obtención de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 6,

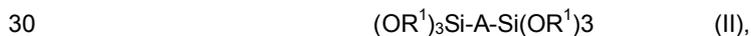
20 caracterizado por que

en primer lugar se obtiene un agente aglutinante que contiene al menos un cocondensado a base de un ω -glicidiloxialquilalcoxisilano de la fórmula I

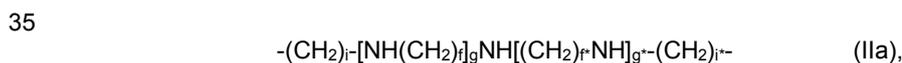


25 donde X representa un grupo 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo, 1-glicidiloximetilo, 2-glicidiloxietilo, 3-glicidiloxipropilo o 3-glicidiloxiisobutilo, R^1 , así como R^2 , independientemente entre sí, representan un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de carbono, y x es igual a 0 o 1,

y al menos una bis(alcoxisililalquil)amina de la fórmula general II



30 donde los grupos R^1 son iguales o diferentes y R^1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 4 átomos de C, y A representa un grupo bisaminofuncional de la fórmula IIa



35 donde i, i^* , f, f^* , g o g^* son iguales o diferentes, con i y/o $i^* = 1, 2, 3$ o 4, f y/o $f^* = 1$ o 2, g y/o $g^* = 0$ o 1, así como, opcionalmente, al menos otro compuesto de silicio de la serie
40 tetraalcoxisilano, alquilalcoxisilano, mercaptoalquilalcoxisilano, carboxialquilalcoxisilano, aminoalquilalcoxisilano, ureidoalquilalcoxisilano, tiocianatoalquilalcoxisilano y los soles de sílice,

disponiéndose en primer lugar agua en un exceso molar, referido a los silanos según las fórmulas I y II empleados, así como, en caso dado, los compuestos de silicio citados anteriormente, y

45 ajustándose a un valor de pH ácido bajo adición de un ácido orgánico o inorgánico, y en este caso añadiéndose opcionalmente un sol de sílice,

añadiéndose con dosificación un ω -glicidiloxialquilalcoxisilano de la fórmula I, y calentándose,

dosificándose adicionalmente ácido de manera opcional,

y añadiéndose con dosificación al menos una bis(alcoxisililalquil)amina de la fórmula general II, así como, opcionalmente, al menos otro compuesto de silicio de la serie tetraalcoxisilano, alquilalcoxisilano, mercaptoalquilalcoxisilano, carboxialquilalcoxisilano, aminoalquilalcoxisilano, ureidoalquilalcoxisilano e iso cianato alquilalcoxisilano, y dejándose reaccionar,

a continuación eliminándose al menos parcialmente de la mezcla de reacción el alcohol de hidrólisis producido en este caso, bajo presión reducida,

diluyéndose, de manera opcional, con agua y/o un ácido acuoso y/o una base acuosa el agente aglutinante obtenido de este modo, o bien ajustándose el valor de pH, filtrándose a continuación,

y

dispersándose en el agente aglutinante obtenido de este modo al menos una adición de la serie de metales particulares y/o aleaciones metálicas, así como, opcionalmente, introduciéndose con agitación al menos un aditivo, y opcionalmente ajustándose el valor de pH en la composición.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado

por que se emplea el ω -glicidiloxialquilalcoxisilano de la fórmula I en una proporción molar respecto a la bis(alcoxisililalquil)amina de la fórmula general II de 0,1 a 99,9 hasta 99 a 1, en especial se emplea el ω -glicidiloxialquilalcoxisilano en el agente aglutinante con un 0,001 a un 42 % en moles, preferentemente de un 0,01 a un 30 % en moles, de modo especialmente preferente de un 0,1 a un 15 % en moles, de modo muy especialmente preferente de un 0,2 a un 1,5 % en moles.

9.- Procedimiento según la reivindicación 7 u 8,

caracterizado

por que se dispone agua en un exceso molar, referido a los silanos según las fórmulas I y II empleados, así como, opcionalmente, a los compuestos de silicio citados con anterioridad, convenientemente 2 a 1000 moles de agua, preferentemente 5 a 500 moles, en especial 10 a 100 moles de agua por mol de grupos alcoxi unidos a Si presentes de los silanos empleados, bajo gas de protección, llevándose a cabo la reacción preferentemente bajo nitrógeno o argón.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que el ácido orgánico o inorgánico se selecciona a partir de la serie ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, y la base acuosa se selecciona a partir de la serie hidróxido sódico, hidróxido potásico, N,N-dimetiletanolamina, circonato de tetraquis(trietanolamina), y el valor de pH se ajusta durante y/o tras la reacción en el agente aglutinante y/o tras formulación en la composición a 1 hasta 14, preferentemente 2 a 12, de modo especialmente preferente 2,5 a 9, de modo muy especialmente preferente 3 a 8, en especial a 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5; 8, así como 8,5, pudiendo conducir también la adición del metal particular, o bien de la aleación metálica, al agente aglutinante a una modificación del valor de pH, preferentemente en el caso de adición de cinc o una aleación de cinc a un agente acidificado.

11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado por que como ω -glicidiloxialquilalcoxisilano de la fórmula I se emplea, o bien se añade con dosificación 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y/o 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, y la mezcla acuosa ácida obtenida se calienta durante 0,1 a 3 horas, preferentemente 0,5 a 2 horas, bajo agitación, o bien mezclado, a una temperatura de 50 a 90°C, preferentemente 60 a 65°C.

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado por que se adiciona a la mezcla calentada, ácida, y que contiene ω -glicidiloxialquilalcoxisilano, bis(trimetoxisililpropil)amina y/o bis(triethoxisililpropil)amina, y opcionalmente, como compuesto de silicio ulterior, un tetraalcoxisilano, preferentemente tetrametoxisilano, tetraethoxisilano, un alquilalcoxisilano, preferentemente C1-C16-alquilalcoxisilanos, en especial metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, n-propiltrimetoxisilano (PTMO), n-propiltriethoxisilano (PTEO), i-butyltrimetoxisilano (IBTMO), i-butyltriethoxisilano (IBTEO), octiltrimetoxisilano (OCTMO), octiltriethoxisilano (OCTEO), mercaptoalquilalcoxisilano, preferentemente 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO), mercaptopropiltrimetoxisilano (MTEO), aminoalquilalcoxisilano, preferentemente 3-aminopropiltrimetoxisilano (AMMO), 3-aminopropiltriethoxisilano (AMEO), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (DAMO), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N, N'-diaminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano (TriAMO), N, N'-diaminoetil-3-aminopropiltriethoxisilano, un carboxialquilalcoxisilano, un ureidoalquilalcoxisilano, preferentemente 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 3-

ureidopropiltrióxido de silano, y/o un tiocianatoalquilalcoxido de silano, preferentemente 3-tiocianatopropiltrimetoxido de silano, 3-tiocianatopropiltrimetoxido de silano, a un valor de pH de 2 a 6, preferentemente 3 a 5, y se deja reaccionar bajo agitación a 50 hasta 90°C, preferentemente 60 a 65°C, durante 0,3 a 6 horas, preferentemente 1 a 4 horas, es decir, los alcoxidos de silano empleados se hidrolizan esencialmente por completo, y se condensan, o bien se cocondensan.

5 13.- Empleo de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, u obtenida según una de las reivindicaciones 7 a 12, para revestimientos que se endurecen a una temperatura de 16 a 26°C al aire.

14.- Empleo según la reivindicación 13 para revestimientos de metales y aleaciones metálicas para la protección frente a corrosión.