

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 671 513**

51) Int. Cl.:

**C23C 22/53** (2006.01)  
**C23C 22/83** (2006.01)  
**C23C 22/56** (2006.01)  
**C23C 18/12** (2006.01)  
**C09D 183/08** (2006.01)  
**C09D 5/08** (2006.01)  
**C09D 183/06** (2006.01)  
**C08G 77/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.07.2010 PCT/EP2010/059977**  
 87) Fecha y número de publicación internacional: **17.02.2011 WO11018285**  
 96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2010 E 10730185 (5)**  
 97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2464762**

54) Título: **Sistemas de silano acuosos para la protección ante corrosión blanca y protección anticorrosión de metales**

30) Prioridad:

**11.08.2009 DE 102009028450**  
**15.06.2010 DE 102010030111**

45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.06.2018**

73) Titular/es:

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

72) Inventor/es:

**ALBERT, PHILIPP;**  
**JUST, ECKHARD;**  
**LAUR, DIRK y**  
**WASSMER, CHRISTIAN**

74) Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 671 513 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

Sistemas de silano acuosos para la protección ante corrosión blanca y protección anticorrosión de metales

La presente invención se refiere a una nueva composición acuosa basada en silano, así como a su producción y empleo, en especial en la protección de metales ante la corrosión.

- 5 Acero galvanizado, aluminio, acero y otros metales, se corroen en la atmósfera. Sobre todo las superficies de acero galvanizado muestran una formación de óxido blanco ya después de pocas horas en la atmósfera. Esta formación de óxido blanco no es deseable, ya que ejerce, por ejemplo, un efecto muy desfavorable sobre el esmaltado de estas superficies. Por este motivo, las superficies galvanizadas se pasivizan o se tratan con aceite mineral directamente tras el galvanizado del acero.
- 10 Los silanos se emplean desde hace ya muchos años como adhesivo/imprimador entre sustratos inorgánicos y revestimientos orgánicos. La unión por adherencia entre metal, silano y el revestimiento orgánico es influenciada por muchos parámetros. Entre otras cosas, la unión por adherencia depende la aleación metálica, ya que la composición de la superficie de metal determina el enlace Si-O-metal y la estabilidad del enlace Si-O-metal depende del tipo de metal.
- 15 Desde hace ya muchos años se emplean silanos, así como sistemas sol-gel, en protección anticorrosión. En este caso se emplean los silanos no solo como adhesivo/imprimador, sino también como revestimiento anticorrosivo/revestimiento superior. Los silanos y los sistemas sol-gel basados en agua tienen la gran ventaja de ser ecológicos generalmente.
- 20 En el documento US 6 955 728 se describe el tratamiento de una superficie metálica con una disolución acuosa de un acetoxisilano y una bis(trialcoxisililalquil)amina. En este caso se reivindica la protección ante la corrosión blanca de sustratos metálicos, así como la protección anticorrosión en combinación con un revestimiento orgánico.
- 25 El documento US 9 931 324 describe la aplicación de sistemas de silano, que están constituidos por una bis(trialcoxisililalquil)amina, un bis(trialcoxisililalquil)polisulfano, así como un disolvente orgánico y agua. La superficie metálica silanizada se reviste con un esmaltado por electroinmersión en un 2º paso. A continuación se exponen las muestras a un ensayo de corrosión acelerado y se determina la infiltración en la grieta.
- El documento US 2008/081212 da a conocer el tratamiento de una superficie de acero con una disolución a base de N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, hidrolizándose y condensándose el silano a 80°C en agua, y añadiéndose a continuación nitrato de aluminio y nitrato de cobre a este ácido hexafluorcircónico, y ajustándose el pH a 3,5.
- 30 El documento DE 101 49 148 reivindica un procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas, en especial aluminio, hierro, cobre, magnesio, con una composición acuosa. Además de agua, la composición acuosa contiene filmógenos orgánicos, partículas inorgánicas, agentes deslizantes, en caso dado un disolvente orgánico, en caso dado un silano, o bien siloxano, en caso dado al menos un inhibidor de corrosión orgánico, así como, en caso dado, un agente reticulante a base de un compuesto básico. Las formulaciones a base de la invención reivindicada no muestran corrosión en el ensayo de agua de condensación-clima cambiante, tampoco después de 10 ciclos.
- 35 El objeto en el documento DE 10 2004 037 045 es una composición que se basa en la reacción de un glicidiloxipropilalcoxisilano con un sol de sílice acuoso, un ácido orgánico, así como circonato de n-propilo, titanato de butilo o acetilacetato de titanio. Con tal composición se pueden realizar revestimientos hidrófobos y oleófobos sobre metales y otros sustratos.
- 40 El documento WO 2004/076718 se refiere a un procedimiento para el revestimiento de una superficie metálica con una composición acuosa, o también orgánica, que contiene disolvente, que está sensiblemente exenta de compuestos de Cr(VI). La composición debe contener al menos un silano exento de flúor hidrolizable, así como al menos un silano fluorado hidrolizable. La composición debe contener además al menos un compuesto en forma de partícula inorgánica, un agente deslizante, un inhibidor de corrosión orgánico, un pigmento anticorrosión, así como
- 45 otros componentes. Las aleaciones de aluminio, que se trataron en primer lugar con un revestimiento de conversión a base de compuestos de tierras raras ricos en cerio, tras el tratamiento con dicha composición, mostraban resistencias a la corrosión que eran comparables con una cromatación amarilla clásica.
- En el documento WO 2004/076717 se reivindica un procedimiento para el revestimiento de una superficie metálica con una composición acuosa para el tratamiento o para el tratamiento previo de un revestimiento adicional. La
- 50 composición acuosa contiene al menos un silano hidrolizable, así como al menos un quelato metálico. Además, la

composición contiene al menos un filmógeno orgánico, partículas inorgánicas, un agente deslizante, un inhibidor de corrosión orgánico, un pigmento anticorrosivo, así como otros componentes. Con tal composición se pueden producir revestimientos exentos de cromo que serán de alto valor, a pesar de un grosor de capa de apenas 0,5 a 2,0  $\mu\text{m}$ .

5 El documento US 2008/02135598 reivindica un material de revestimiento que está constituido por silanos organofuncionales, un reticulante orgánico, un compuesto organometálico, un catalizador de hidrólisis, un prepolímero reticulable, inhibidores de corrosión inorgánicos y orgánicos, así como otros componentes. El sistema de revestimiento se aplica en un grosor de capa de 3 a 15  $\mu\text{m}$  y se puede endurecer 24 h a temperatura ambiente o  
10 1 h entre 60 y 120°C. El sistema de revestimiento no muestra infiltración en la grieta, tampoco después de 500 h en el ensayo de pulverización salina sobre la aleación de aluminio AA2024. No obstante, se puede observar que dichos sistemas de revestimiento se deben aplicar inmediatamente tras la producción sobre la superficie metálica.

El documento WO 2009/055020 se refiere a un revestimiento que se distingue por una fricción reducida, una resistencia a la abrasión elevada y una buena resistencia a la corrosión. El sistema está constituido por 2  
15 componentes. El componente 1 está constituido por un alcoxisilano organofuncional, un catalizador de hidrólisis, por ejemplo alcoholato de titanio o circonio, un promotor de adhesión, así como un agente de elución. El segundo componente está constituido por un agente deslizante.

El documento JP 2005290534 reivindica capas anticorrosivas sobre acero revestido con aluminio-cinc. La composición está constituida por compuestos de vanadio (IV), ácido fosfórico, o bien fosfatos, resinas hidrosolubles, o bien dispersables, ácido metacrílico, así como otros componentes. Las resinas se producen a partir de silanos  
20 epoxifuncionales y aminofuncionales.

El documento JP 1996232618 da a conocer una formulación para el revestimiento de superficies de acero galvanizadas. El revestimiento se compone de una emulsión de polímero, un silano organofuncional, así como al menos un ion metálico del grupo Al, Mg, Ca, Zn, Ni, Co, Fe, Zr, Ti, W y Mn. La formulación no es estable al almacenaje y forma una película cerrada sobre la superficie, que protegerá frente al óxido blanco.

25 El documento WO 2004/009714 reivindica una composición que se puede aplicar como imprimador o como protección frente a la corrosión en blanco sobre sustratos metálicos. La composición está constituida por un silano hidrosoluble organofuncional, así como un inhibidor susceptible de lixiviación. Como inhibidor se indican iones cromato (VI) y cerio (III).

Del documento DE 197 45 801 se puede extraer un procedimiento para el revestimiento de metales. Como sustratos  
30 metálicos se citan acero, acero estañado, acero galvanizado o aluminio. A partir de una disolución o una dispersión se aplican iones metálicos 2- a 4-valentes y/o fosfato en presencia de un filmógeno orgánico sobre la superficie metálica. En este caso, la composición puede contener también un glicidiloxipropiltrimetoxisilano, un tetraetoxisilano o aminopropiltriethoxisilano como aditivo. Las formulaciones que contienen un silano como aditivo muestran infiltraciones en la grieta especialmente reducidas.

35 El documento JP 63186777 reivindica una composición que se puede emplear como imprimador anticorrosivo sobre superficies metálicas. La formulación se compone de un producto de reacción hidrosoluble – dispersable inorgánico/orgánico, una resina hidrosoluble-dispersable orgánica, un trialcoxisilano, así como sales, o bien compuestos de de Cr(VI) y Cr(III). La composición se debe aplicar tras el mezclado.

El documento US 4 450 255 reivindica una composición acuosa para el revestimiento de sustratos metálicos frente  
40 a corrosión. La formulación contiene óxido de aluminio coloidal, - in situ a partir de alcoxialuminio-, alquiltrimetoxisilano, ácido acético, isopropanol, agua y dióxido de silicio coloidal. Se revistió el aluminio, y se endureció el sistema sol-gel 6 h a 120°C. En el ensayo de corrosión acelerado con cobre se observó corrosión después de 72 horas.

El documento EP 2 009 073 enseña una disolución alcohólica exenta de cromo, que está constituida por un  
45 oligómero de alcoxisilano. Los átomos de silicio en el oligómero están sustituidos parcialmente por átomos de titanio. La disolución se aplica sobre la superficie galvanizada mediante inmersión y revestimiento rotacional. El grosor de capa asciende a 0,5 hasta 3,0 mm y se endurece a 120°C.

En el documento JP 2007177314 se reivindica una composición para el tratamiento de superficies metálicas, en  
50 especial acero y acero galvanizado, contra corrosión. La composición está constituida por un sol de sílice, un epoxisilano y/o un aminosilano, un alcoxisilano oligómero (tetraalcoxisilano), iones fosfato, iones fluoruro, así como iones metálicos de la serie V, Ti, Zr, Zn, Mn, Mg, Al, Co, Ni, Mo, W y Ce. La formulación ofrecerá una buena

estabilidad al almacenaje, así como una buena protección frente a corrosión. Además, el revestimiento será resistente a ácidos, bases y abrasión.

5 El documento WO 2008/003273 reivindica un revestimiento resistente a la corrosión que está constituido por 3 capas, que están exentas de Cr(VI) en cada caso. El material básico está constituido esencialmente por un acero fosfatado o por una aleación fosfatable basada en Fe. Sobre la capa de fosfatación se aplica una capa de silano por vía química en húmedo, y sobre la capa de silano se aplica una capa de polisiloxano modificada. Se revistieron los sustratos de acero fosfatados al cinc y se analizó la resistencia a la corrosión por medio de ensayos de agua de condensación-clima cambiante (DIN ISO 3231) en una atmósfera de dióxido de azufre. Se pudo hallar una mayor estabilidad en comparación con revestimientos de una capa.

10 En el documento JP 1996206042 se reivindica una formulación acuosa que está constituida por sales metálicas y aditivos hidrosolubles. Los acetatos contienen iones metálicos de los grupos de los periodos 4 y 5 del grupo secundario IIB, de los periodos 4 y 6 del grupo secundario IB, de los periodos 4 a 6 de los grupos principales IVA, VA, VIA del sistema periódico de los elementos (PSE), así como otros iones metálicos. Además, en la formulación está contenida una resina hidrosoluble, así como gamma-glicidiloxipropiltrimetoxisilano. El revestimiento impedirá especialmente la infiltración de los bordes y protegerá frente a la corrosión.

15 El documento WO 2005/078026 da a conocer una formulación para el revestimiento anticorrosivo de piezas metálicas. La formulación contiene titanatos y/o circonatos orgánicos, polvo metálico o una mezcla de polvos metálicos, así como un agente aglutinante basado en silano y agua. Los metales revestidos se analizaron en un ensayo de pulverización salina estándar (ISO 9227). En comparación con sistemas convencionales, el revestimiento según la invención presentará una resistencia 2 a 3 veces mayor en la niebla de pulverización salina.

20 El documento WO 2007/119023 reivindica una formulación con nanopartículas, que se puede emplear como capa de protección para superficies metálicas. El agente aglutinante está constituido, por ejemplo, por un copolímero que contiene gamma-glicidiloxipropiltrimetoxisilano y tetrametoxisilano. Las nanopartículas deben presentar un tamaño de 2 a 100 nm, y pueden estar constituidas por alcóxidos de Al, Ce, Si, Zr, Sn. El revestimiento presentará una buena resistencia a arañazos, así como una buena protección frente a la corrosión.

En Electrochimica Acta (2009), 54 (9), 2655-2662 se analizó la influencia de iones Cer(IV) sobre la polimerización, o bien policondensación de 1,2-bis(trietoxisilil)etano. A tal efecto se emplearon diversos métodos, como espectroscopía de impedancia, microscopía de fuerza, espectroscopía IR, espectroscopía de resonancia nuclear y termogravimetría. Se determinó que, mediante los iones Cer(IV), se forma una película de silano más uniforme.

30 En Surface and Coatings Technology (2004), 187 (2-3), 216-224 se lavó la aleación de aluminio 2024-T3, tras una fosfatación al cinc, con una disolución de Cr(VI), o alternativamente con una disolución de 1,2-bis(trietoxisilil)etano al 4 %. Se pudo mostrar que el tratamiento con la disolución de 1,2-bis(trietoxisilil)etano al 4 % proporciona resultados comparables a los de la disolución de Cr(VI) en el ensayo de corrosión. La disolución de 1,2-bis(trietoxisilil)etano se basa en disolventes orgánicos.

35 La presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición otro sistema ecológico, basado en agua y estable al almacenaje, que ofrezca una buena protección frente a corrosión blanca. Además, el ensayo de corrosión blanca con sistemas de revestimiento de uso común debía ofrecer una protección frente a la corrosión duradera. Una preocupación especial consistía en tratar alternativamente las superficies de acero galvanizadas, ya que estas se tratan frecuentemente por medio de disoluciones de Cr(VI) y se debe evitar el empleo de compuestos de Cr(VI). Además, los sistemas anticorrosivos conocidos pueden contener, en caso dado, iones Cr(III) en combinación con iones metálicos pesados tóxicos, como por ejemplo iones Co(II). Por lo tanto, un objetivo era también sustituir, o bien evitar en lo posible iones metálicos pesados especialmente tóxicos en sistemas anticorrosivos. En especial se debían sustituir los iones Co tóxicos en revestimientos de Cr(III), sin obtener en este caso inconvenientes en la protección frente a la corrosión.

45 Según la invención, la tarea se soluciona correspondientemente a las características en las reivindicaciones.

50 De este modo se descubrió sorprendentemente que las sales metálicas que se añaden a sistemas de silano estables al almacenaje, acuosos y casi exentos de VOC, aumentan en gran medida la protección frente a la corrosión blanca sobre sustratos metálicos. Esto corresponde a superficies metálicas no solo no tratadas, sino también, por ejemplo, fosfatadas o cromadas. En este caso se emplea como sal metálica una sal de Cr<sup>3+</sup> o una mezcla de al menos dos sales metálicas, preferentemente una mezcla de sales de Cr<sup>3+</sup> y Al<sup>3+</sup>, una mezcla de sales de Cr<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>, una mezcla de sales de Cr<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup>, una mezcla de sales de Cr<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup>, una mezcla de sales de Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> y Ce<sup>3+</sup>, o una mezcla de sales de Cr<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup> y Ce<sup>3+</sup>, empleándose al menos una sal metálica de la serie de nitratos y de acetatos. Dichas sales, o bien sales metálicas o su disolución acuosa, se pueden añadir a la

5 formulación de silano acuosa en la concentración correspondiente, y emplear de modo ventajoso tras buen entremezclado de la disolución. También es ventajoso dejar madurar tal disolución un día a 20°C antes de su aplicación. Los sustratos a tratar se purifican en primer lugar por regla general. La purificación de la superficie metálica se ajusta al sustrato metálico y al grado de contaminación. Las superficies de cinc se pueden purificar, por ejemplo, en un baño tensioactivo alcalino, y lavar a continuación con agua desionizada.

10 Los sustratos, o bien las superficies de sustratos a tratar según la invención, en especial sustratos metálicos, se pueden sumergir en la disolución a temperatura ambiente, o también a temperatura más elevada. No obstante, también es posible tratar los sustratos mediante pulverización. El "exceso de pulverización" producido en este caso se puede recoger y emplear de nuevo. Tras la aplicación de una composición según la invención, el sustrato tratado se puede secar a temperatura ambiente, preferentemente por encima de 20°C, de modo especialmente preferente a una temperatura de 40°C a 120°C, o también a una temperatura más elevada por encima de 120°C, o bien se puede endurecer la formulación según la invención. El secado, o bien el endurecimiento/la reticulación, se pueden llevar a cabo en un horno, con un ventilador, con un ventilador de aire caliente, o también con una lámpara IR. El tiempo de secado y endurecimiento depende generalmente del tipo de sustrato, del tamaño, de la geometría de las piezas metálicas, así como de la temperatura de secado y endurecimiento, y puede durar de varios segundos a varios minutos, o también días.

20 A pesar de la adición de iones metálicos a un sistema de silano, las composiciones acuosas según la invención se distinguen por una extraordinaria estabilidad al almacenaje a temperatura ambiente de más de tres meses, y excelentes propiedades de las superficies metálicas, o bien superficies metálicas tratadas con las mismas, o bien superficies metálicas blancas. De este modo, especialmente las superficies metálicas de hierro, o bien aleaciones de hierro, acero galvanizado, acero fosfatado, acero cromatado, o bien cromitado, aluminio, aleaciones de aluminio, titanio, aleaciones de titanio, magnesio, aleaciones de magnesio, cobre, cinc, así como aleaciones que contienen uno o varios de los metales citados anteriormente, como aleaciones de magnesio o aleaciones de aluminio por citar solo algunos ejemplos, se tratan ventajosamente con una composición según la invención de modo sencillo y económico. Las superficies metálicas tratadas de este modo se distinguen por una resistencia a la corrosión excelente y duradera. Las superficies metálicas revestidas de este modo se pueden revestir también convenientemente con otros sistemas de revestimiento, como esmaltes líquidos o esmaltes pulverulentos, en especial esmaltes líquidos basados en agua o basados en disolventes, pudiéndose conseguir una adherencia muy buena de los revestimientos adicionales. Además, las composiciones según la invención están exentas de cobalto tóxico y cromo (VI). Las composiciones acuosas según la invención también son pobres en, o bien están sensiblemente exentas de compuestos volátiles orgánicos (VOC), y de este modo son respetuosas con el medio ambiente, o bien el clima.

Por lo tanto, es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de una composición acuosa mediante

- 35 (i) hidrólisis selectiva y condensación, o bien cocondensación (- el concepto condensación, o bien cocondensación, incluye en este caso y a continuación una condensación en bloques, o bien cocondensación en bloques -) de al menos un aminoalquilalcoxisilano de la serie de monoaminoalquilalcoxisilanos, bisaminoalquilalcoxisilanos, así como trisaminoalquilalcoxisilanos, y opcionalmente al menos un alcoxisilano de la serie de fluoralquilalcoxisilanos, alquilalcoxisilanos, así como tetraalcoxisilanos,
- 40 (ii) en presencia de al menos un catalizador de hidrólisis, o bien condensación y agua, empleándose preferentemente por mol de silano empleado según (i) 0,5 a 100 moles de agua, de modo especialmente preferente 1,5 a 50 moles, muy especialmente 2 a 30 moles de agua, así como opcionalmente bajo adición de al menos un disolvente, o bien diluyente,
- 45 (iii) eliminación a continuación de al menos una proporción de disolvente, o bien diluyente, así como del alcohol de hidrólisis producido en la hidrólisis y condensación, o bien cocondensación, de la mezcla de reacción (a continuación también llamada de manera abreviada disolución madre, o bien disolución madre según A o disolución madre A),
- 50 (iv) la adición de agua y/o un ácido acuoso a la mezcla de reacción según (iii), ajustándose el pH en la mezcla de reacción a un valor de 2 a < 7, y
- (v) seguidamente la adición de al menos una sal metálica de la serie de cromo con el grado de oxidación 3+ y/o la adición de una disolución acuosa de al menos una de las sales metálicas citadas anteriormente, empleándose la sal metálica en una concentración de un 0,01 a un 6 % en peso, referido a la composición acabada, y seleccionándose como sal metálica al menos una de la serie de nitratos o acetatos.
- 55

En el procedimiento según la invención se emplea como sal metálica una de la serie de nitratos o acetatos. Como sales metálicas a emplear según la invención son apropiadas de modo especialmente ventajoso – pero no

exclusivamente – nitrato de cromo(III), acetato de cromo(III), o mezclas de al menos dos de las sales citadas anteriormente.

No obstante, también se pueden emplear otras sales metálicas hidrosolubles de los metales seleccionados citados anteriormente.

- 5 En el procedimiento según la invención se emplean preferentemente como aminoalquilalcoxisilano monoaminoalquilalcoxisilanos, como aminopropiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminoetiltrimetoxisilano, aminoetiltriethoxisilano, aminometiltrimetoxisilano, aminometiltriethoxisilano, aminopropilmetildimetoxisilano, aminopropilmetildietoxisilano, N-n-butilaminopropiltrimetoxisilano, N-n-butilaminopropiltriethoxisilano, aminoetilaminopropiltrimetoxisilano, aminoetilaminopropiltriethoxisilano, los denominados triaminoalquilalcoxisilanos, como aminoetilaminoetilaminopropiltrimetoxisilano o aminoetilaminoetilaminopropiltriethoxisilano, bisaminoalquilalcoxisilanos, o bien bis(trimetoxisililmetil)aminas, como bis(triethoxi-sililmetil)amina, bis(trimetoxisilililetil)amina, bis(triethoxisilililetil)amina, bis(trimetoxisililpropil)amina, bis(triethoxisililpropil)amina, bis(trimetoxisililisopropil)-amina, bis(triethoxisililisopropil)amina, así como trisaminoalquilalcoxisilanos, o bien tris(trimetoxisililmetil)aminas, como tris-(triethoxisililmetil)amina, tris(trimetoxisilililetil)amina, tris(trimetoxisililpropil)amina, tris(trimetoxisililpropil)amina, tris(trimetoxisililisopropil)amina, o mezclas de al menos dos de los aminoalquilalcoxisilanos citados anteriormente.

- Además, en este caso se puede emplear adicionalmente un alcoxisilano de la serie de fluoralquilalcoxisilanos, alquilalcoxisilanos, así como tetraalcoxisilanos, a modo de ejemplo tridecafluor-1,1,2,2-tetrahidrooctiltrimetoxisilano, tridecafluor-1,1,2,2-tetrahidrooctiltriethoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltriethoxisilano, n-propiltrimetoxisilano, n-propiltriethoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, isobutiltriethoxisilano, octiltrimetoxisilano, octiltriethoxisilano, tetrametoxisilano, tetraethoxisilano, o mezclas de al menos dos de los silatos citados anteriormente.

No obstante, también se pueden emplear correspondientes silanos hidrolizados parcialmente, o bien cocondensados, o bien mezclas de silanos.

- 25 Disolventes, o bien diluyentes apropiados son, a modo de ejemplo, alcoholes, como metanol, etanol o isopropanol, por citar solo algunos ejemplos.

Como catalizador de hidrólisis, o bien condensación, se puede emplear por ejemplo – pero no exclusivamente – ácidos orgánicos o inorgánicos, como ácido fórmico, ácido acético, ácido nítrico acuoso, ácido fosfórico o también ácidos fosfónicos.

- 30 Para la producción de una composición según la invención, en primer lugar se emplean preferentemente 0,5 a 50 partes en peso, preferentemente 1 a 30 partes en peso, de modo especialmente preferente 2 a 20 partes en peso, de modo muy especialmente preferente 5 a 15 partes en peso, en especial 7 a 12 partes en peso de una disolución madre A, 1 a 100 partes en peso, preferentemente 10 a 90 partes en peso de agua VE, 0 a 100 partes en peso de ácido acuoso, y 0,01 a 5 partes en peso, preferentemente 0,1 a 3 partes en peso, de modo especialmente preferente 0,2 a 2 partes en peso, de modo muy especialmente preferente 0,3 a 1,5 partes en peso, en especial 0,5 a 1 parte en peso de sal metálica.

- En este caso, el contenido en sal metálica aplicada, referido a la composición acabada, asciende a un 0,01 hasta un 6 % en peso, de modo especialmente preferente un 0,05 a un 3 % en peso, de modo muy especialmente preferente un 0,1 a un 2 % en peso, en especial un 0,2 a un 1,0 % en peso, debiéndose mencionar también los valores 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 y 0,9 % en peso.

- Además, una composición según la invención presenta ventajosamente un contenido en compuestos volátiles orgánicos (VOC), a modo de ejemplo alcohol, como metanol o etanol, de menos de un 10 % en peso, preferentemente menos de un 5 % en peso, de modo especialmente preferente menos de un 3 % en peso, de modo muy especialmente preferente menos de un 2 % en peso, en especial de un 0,001 a un 1 % en peso, referido a la composición acabada. El contenido en VOC se puede determinar, a modo de ejemplo, por medio de GC, o bien GC/MS, pudiéndose emplear un patrón interno.

- Las composiciones según la invención se pueden dotar de otros aditivos. A tal efecto se pueden emplear compuestos inorgánicos en forma de partículas, agentes deslizantes, adyuvantes humectantes, agentes para la neutralización, o bien para la modificación del valor de pH y para la estabilización del sistema de silano acuoso, así como complejantes, como oxalatos. Además se pueden emplear filmógenos orgánicos a base de acrilatos, copolímeros de acrílico-poliéster-poliuretano, copolímeros de etileno-acrílico, resinas de poliéster con grupos carboxilo libres, así como otros polímeros, o bien dispersiones poliméricas. De este modo, a una composición según la

invención se puede añadir ventajosamente una dispersión acuosa, a modo de ejemplo una dispersión de SiO<sub>2</sub>, una dispersión de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o una dispersión de TiO<sub>2</sub>. En este caso, el tamaño de partícula se puede extender, por ejemplo, de 1 nm al intervalo de µm.

5 Además es objeto de la presente invención una composición acuosa que es obtenible conforme al procedimiento según la invención.

En general, para la producción de una composición según la invención, en primer lugar se puede proceder de modo que se hidrolice un aminoalquilalcoxisilano, así como, en caso dado, otros alcoxisilanos citados en (i) o correspondientes precondensados, así como, en caso dado, bajo adición de un disolvente, o bien diluyente, bajo adición de cantidades definidas de agua VE, generalmente con entremezclado conveniente, y se  
10 condensa/condensa en bloques, o bien se cocondensa/cocondensa en bloques. En este caso, la dosificación de agua se puede efectuar en una o varias porciones. Por regla general se lleva a cabo una hidrólisis prácticamente completa de los alcoxisilanos empleados y de la cantidad de agua necesaria a tal efecto. La reacción se puede llevar a cabo habitualmente a temperatura ambiente hasta a una temperatura para condiciones de reflujo. La reacción se puede llevar a cabo también en presencia de un catalizador de hidrólisis, o bien condensación. Convenientemente se eliminan compuestos volátiles orgánicos excedentes de la mezcla de reacción, o bien productos obtenida de este modo, en especial el alcohol de hidrólisis producido, así como el disolvente, o bien diluyente empleado, a modo de ejemplo mediante una destilación bajo presión reducida. Además, la mezcla de reacción, o bien productos, se puede diluir y ajustar a una concentración deseada bajo adición de agua VE. Convenientemente se comprueba además el valor de pH de la disolución madre presente. En tanto sea necesario, éste se puede ajustar a un valor de pH < 7  
15 mediante adición de un ácido orgánico o inorgánico. Según la invención, a continuación se puede añadir una cantidad definida de sal metálica – como tal o como disolución acuosa – bajo entremezclado conveniente de la disolución madre. De este modo se puede obtener ventajosamente una composición según la invención, generalmente lista para aplicación. En algunos casos es ventajoso dejar “madurar” la disolución un día a 20°C. La disolución se puede calentar, a modo de ejemplo, también durante 10 minutos a 60°C.

25 No obstante, para la producción de una composición según la invención se puede obtener también una disolución madre A de un sistema de silano, como se puede extraer especialmente de los documentos EP 0 716 127, EP 0 846 716, EP 1 101 787, WO 06/010666, así como WO 2009/030538 (el contenido de los derechos de propiedad citados anteriormente se puede atribuir simultáneamente a la divulgación de la presente solicitud), diluir éstas con agua, en tanto sea necesario, a una concentración deseada y/o ajustar a un valor de pH < 7, preferentemente < 6, de modo  
30 especialmente preferente < 5, en especial de 2 a 4, mediante adición de un ácido acuoso, orgánico o inorgánico, en especial ácido acético o ácido nítrico, debiéndose mencionar ciertamente también el valor de pH 3, y añadir a continuación una cantidad definida de al menos una sal metálica seleccionada según la invención o de una correspondiente disolución acuosa de sal metálica, bajo conveniente entremezclado. Partiendo de una de las citadas disoluciones madre, el procedimiento es sorprendentemente sencillo y poco problemático. En este caso, la  
35 determinación del valor de pH se puede efectuar, a modo de ejemplo, por medio de papel de pH de la firma Merck.

Las composiciones y/o mezclas según la invención se pueden emplear ventosamente para la hidrofobización de sustratos, o bien superficies de sustratos, en especial de metales, o bien aleaciones metálicas, a modo de ejemplo con funciones hidroxilo libres. Mediante la reticulación con las funciones hidroxilo y/o a través de una posible complejación y/o reacción de las funciones amino se obtiene una elevada resistencia de la capa aplicada sobre las  
40 superficies del sustrato. Las composiciones y/o mezclas se pueden utilizar generalmente para el tratamiento o la modificación de superficies de sustratos, en especial para la formación de capas barrera sobre superficies de sustratos. La composición, o bien las mezclas, se emplean preferentemente para la hidrofobización de superficies de sustrato, o bien metal, como por ejemplo acero refinado, aluminio, aleaciones de aluminio, acero, es decir, aleaciones de hierro, o bien aleaciones de acero, titanio, magnesio, aleaciones de magnesio, cobre, aleaciones de  
45 cobre, cinc, acero galvanizado, en especial acero, o bien hierro galvanizado en caliente, así como acero, o bien hierro galvanizado, o también de superficies de vidrio, materiales orgánicos, en especial superficies de material sintético, como policarbonato, PMMA, PA, compuestos de resina epoxi o resina UP, o en especial de fibras naturales, como por ejemplo papel, algodón o madera, de superficies minerales, como hormigón, ladrillos, arenisca, yeso, así como otras superficies inorgánicas. Si las composiciones se basan en compuestos de silicio que contienen  
50 fluorsilanos, en forma de cocondensados o en la mezcla, también se pueden obtener ventajosamente propiedades oleóforas y anti-graffiti. Se abren otros campos de aplicación ventajosos en la imprimación de superficies de vidrio, metal, superficies minerales, como hormigón, mortero, revoque, placas de yeso o arenisca, o materiales orgánicos, en especial de fibras naturales, como por ejemplo papel, algodón o madera. A modo de ejemplo, mediante la imprimación de superficies metálicas se puede obtener una adherencia mejorada, y con ella, entre otras cosas, una mayor protección frente a corrosión. En este caso se pueden emplear como revestimiento esmaltes líquidos, en especial esmaltes basados en disolvente, o bien agua, como por ejemplo esmaltes epoxi, esmaltes de PU de 2 componentes u otros esmaltes líquidos. Además, la composición según la invención se puede revestir también con esmaltes pulverulentos, como por ejemplo esmaltes pulverulentos de poliéster, esmaltes pulverulentos de epóxido, o también esmaltes pulverulentos de PVDF.

Asimismo, una composición según la invención o una mezcla que se basa en tal composición se puede emplear ventajosamente para la protección frente a corrosión de metales ya citados anteriormente, así como aleaciones, como hierro, acero, acero refinado, aluminio, aleaciones de aluminio, plata, cobre, por citar solo algunos ejemplos. En este caso, los metales, o bien las superficies metálicas a proteger de la corrosión pueden no estar tratados o estar tratados previamente, en especial se deben citar como ejemplos de superficies metálicas tratadas superficies metálicas fosfatadas, cromatadas, cromitadas, galvanizadas, o superficies metálicas galvanizadas, que están adicionalmente cromatadas, cromitadas o fosfatadas. En general se entiende por superficies metálicas cromatadas aquellas que son tratadas, o bien pasivadas con un agente que contiene cromo (VI). Análogamente, en este caso se entiende por una superficie metálica cromitada aquella que se ha tratado, o bien pasivado con un agente que contiene cromo (III). Además, las composiciones acuosas se pueden emplear para la solidificación de rocas en la extracción de petróleo, a modo de ejemplo en la producción de componentes acabados de hormigón y/o mortero, como tubos, etc. o en formulaciones acuosas de esmalte o resina. Según otra posibilidad de aplicación, las composiciones según la invención se pueden modificar adicionalmente en sus propiedades de producto, en especial mediante adición de aditivos y/o cargas. De este modo, por ejemplo mediante adición de un adyuvante de flujo, se puede obtener una distribución mejorada sobre una superficie. Mediante adición de catalizadores, a modo de ejemplo n-propilato de circonio, o una modificación del valor de pH puede acelerar el endurecimiento de la composición acabada.

También son objeto de la invención productos revestidos o solidificados, que se obtienen mediante empleo de la composición y/o mezclas según la invención. En este caso se deben citar en especial vidrios revestidos, vidrio acrílico revestido, metales protegidos frente a corrosión o sustratos minerales protegidos frente a corrosión, como hormigón o mortero endurecido, o los citados materiales orgánicos, en especial productos de fibras naturales tratadas o revestidas. Son ejemplos a tal efecto armaduras tratadas con una composición según la invención, que se revisten con la composición antes de su empleo en hormigón. Además, una mezcla de hormigón aún no endurecida se puede mezclar, elaborar y a continuación endurecer con una composición según la invención. En este caso se debe asegurar que la composición siga siendo elaborable, a modo de ejemplo mediante selección del valor de pH correcto o de otros parámetros. De este modo se pueden obtener, por ejemplo, hormigón hidrófobo resistente a corrosión o productos de hormigón, como tubos de desagüe o componentes acabados para edificios. El hormigón tratado de este modo presenta una resistencia frente a corrosión considerablemente mejor frente a influencias medioambientales.

Por lo tanto, es igualmente objeto de la presente invención el empleo de una composición según la invención para el tratamiento de una superficie de sustrato, siendo especialmente preferente el empleo de una composición según la invención para el tratamiento de una superficie metálica contra corrosión, y de modo ventajoso se obtiene una capa anticorrosiva sobre el sustrato metálico tratado.

Por consiguiente, es igualmente objeto de la presente invención una capa, o bien revestimiento anticorrosivo, que se basa en un tratamiento por medio de una composición según la invención. Además, tal capa anticorrosiva puede estar constituida por una capa a base de una composición según la invención y al menos otra capa, a modo de ejemplo a base de un esmalte pulverulento o un esmalte líquido.

De este modo, los objetos, o bien artículos que presentan una superficie de dichos metales, se pueden proteger frente a corrosión de manera duradera y, por lo tanto, de modo especialmente ventajoso. Es especialmente interesante que el revestimiento anticorrosivo descrito impide corrosión por picadura en aleaciones de aluminio.

Por consiguiente, también son un tema de la presente invención objetos o artículos que se basan en un tratamiento por medio de una composición según la invención.

La presente invención se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos, sin limitar el objeto.

#### Ejemplos

45 Composición comparativa VL 1:

Se produjo 1 kg de disolución madre (disolución madre VL1) según el documento EP 0 716 127 B1, Ejemplo 5: en lugar de HCl, en este caso se emplearon 60,0 g de ácido fórmico al 85 % en peso. Para la puesta en práctica de los ensayos comparativos se diluyeron 2,53 g de disolución madre VL1 bajo agitación con 97,47g de agua VE (VL1).

Composición comparativa VL 2:

50 Se produjo 1 kg de disolución madre (disolución madre VL2) según el documento WO 2009/030538 A1, Ejemplo 1: en lugar de 17,16 g de ácido fórmico (al 85 %) se emplearon 13,0 g de ácido fórmico al 85 %.

## ES 2 671 513 T3

Para la puesta en práctica de los ensayos comparativos se diluyeron 10 g de disolución madre VL2 bajo agitación con 90 g de agua VE (VL2).

Composición comparativa VL 3:

Se produjo 1 kg de disolución madre (disolución madre VL3) según el documento WO 2007/085339 A2, Ejemplo 1.

- 5 Para la puesta en práctica de los ensayos comparativos se mezclaron 9,0 g de disolución madre VL3 bajo agitación con 0,02 g de BYK 348 y se diluyeron con 90,98g de agua VE (VL3).

Composición comparativa VL 4:

0,5 % (w/w) de nitrato de Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O, 99,5 % de H<sub>2</sub>O

Composición comparativa VL 5:

- 10 1,25 % de Surtec LC 680, 98,75 % de H<sub>2</sub>O (la disolución acuosa contiene iones Cr<sup>3+</sup> y Co<sup>2+</sup>)

Composición comparativa VL 6:

- 15 Se produjo 1 kg de disolución madre (disolución madre VL6) según el documento EP 0 716 127 B1, Ejemplo 1: en lugar de 126 g de agua und 114 g de HCl (32 % en peso en agua) se añadieron con dosificación 930 g de agua VE y a continuación se agitó 2 h a 55°C. Seguidamente se separó por destilación la mezcla de etanol/agua. La pesada de producto ascendía a 984 g.

Para la puesta en práctica de los ensayos comparativos se diluyeron 7,5 g de disolución madre VL6 bajo agitación con 92, 5 g de agua VE (VL 6).

Composición comparativa VL 7:

[16,6 % (w/w) de disolución madre VL2, 83,4 % de H<sub>2</sub>O]

- 20 Se diluyeron 16,6 g de disolución madre VL-2 con 83,4 g de agua VE.

Composición comparativa VL 8:

[13,3 % (w/w) de disolución madre VL2, 86,7 % de H<sub>2</sub>O]

Se diluyeron 13,3 g de disolución madre VL-2 con 86,7 g de agua VE.

Ejemplo 1:

- 25 Producción de composiciones A1 según la invención

Composición A1a1:

Se diluyeron 2,53 g de disolución madre VL1 con 50 g de agua VE. Se disolvieron 0,5 g de nitrato de Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O en 46,97 g de agua VE, y se añadieron bajo agitación al a disolución madre diluida.

Composición A1a2:

- 30 Se diluyeron 7,5 g de disolución madre VL6 con 50 g de agua VE. Se disolvieron 0,5 g de nitrato de Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O en 46,25 g de agua VE, y se añadieron bajo agitación a la disolución madre diluida.

Ejemplo 2a:

Producción de composiciones A2 según la invención

Composición A2a1:

Se diluyeron 16,6 g de disolución madre VL2 con 40 g de agua VE. Se disolvieron 0,5 g de nitrato de Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O en 42,9 g de agua VE, y se añadieron bajo agitación a la disolución madre diluida.

5 Composición A2a2:

Se diluyeron 10,0 g de disolución madre VL2 con 40 g de agua VE. Se disolvieron 0,5 g de nitrato de Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O en 49,5 g de agua VE, y se añadieron bajo agitación a la disolución madre diluida.

Ejemplo 2b:

Producción de composiciones A2 no según la invención

10 Composición A2b1:

Se diluyeron 5,5 g de disolución madre VL2 con 40 g de agua VE. Se disolvieron 0,5 g de nitrato de Al(III) x 9 H<sub>2</sub>O en 54,0 g de agua VE, y se añadieron bajo agitación a la disolución madre diluida.

Composición A2b2:

15 Se diluyeron 16,6 g de disolución madre VL2 con 40 g de agua VE. Se disolvieron 0,5 g de nitrato de Al(III) x 9 H<sub>2</sub>O en 42,9 g de agua VE, y se añadieron bajo agitación a la disolución madre diluida.

Ejemplo 2c:

Producción de composiciones A2 no según la invención

Composición A2c:

20 Se diluyeron 5,5 g de disolución madre VL2 con 40 g de agua VE. Se disolvieron 0,5 g de nitrato de Ce(III) x 6 H<sub>2</sub>O en 42,9 g de agua VE, se añadieron bajo agitación a la disolución madre diluida.

Ejemplo 3:

Producción de la composición B1 según la invención

Composición B1:

25 Se mezclaron 2,53 g de disolución madre VL3 con 0,02 g de BYK 348 y se diluyeron con 40 g de agua VE. Se disolvieron 0,5 g de nitrato de Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O en 50,48 g de agua VE, y se añadieron bajo agitación a la disolución diluida previamente.

Todas las composiciones según la invención conforme a los ejemplos 1 a 3 eran estables al almacenaje a temperatura ambiente más de 3 meses.

Ejemplo 4:

30 Composición A2aX

[13,3 % /w/w] de disolución madre VL2, 0,5 % de nitrato de Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O]

Se diluyeron 13,3 g de disolución madre VL2 con 40 g de agua VE. Se disolvieron 0,5 g de nitrato de Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O en 46,2 g de agua VE, y se añadieron bajo agitación a la disolución madre diluida.

Las composiciones producidas de este modo se aplicaron después de un día de período de aplicación.

Ejemplos de aplicación:

Limpieza de las chapas de acero galvanizadas en caliente (HDG 4 Chemetall)

- 5 Las chapas de acero galvanizadas se limpiaron con un disolvente orgánico (acetato de etilo) y a continuación en un baño de limpieza alcalino (composición: 10,0 g/l de S 5610 (Chemetall), pH 11,5, 60 °C, 30 segundos). Tras la limpieza alcalina se lavaron los sustratos metálicos en primer lugar con agua caliente y después con agua VE.

Investigaciones de corrosión

Los ensayos de corrosión se llevaron a cabo en una niebla de pulverización salina (control según la norma DIN 50021-SS).

- 10 Ejemplo de aplicación 1:

Chapas de acero galvanizadas en caliente

La limpieza se efectuó como se describe en "limpieza de las chapas de acero galvanizadas en caliente". Las chapas de acero depuradas se trataron con las siguientes disoluciones:

- a) Referencia sin tratamiento
- 15 b) Composición A2a1 [16,6 % (w/w) de disolución madre VL2, 0,5 % de nitrato de Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O, 82,9 % de H<sub>2</sub>O]
- c) Composición A2a2 [10,0 % (w/w) de disolución madre VL2, 0,5 % de nitrato Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O, 89,5 % de H<sub>2</sub>O]
- d) Composición comparativa VL2 [10,0 % (w/w) disolución madre VL2, 90,0 % de H<sub>2</sub>O]

Los sustratos metálicos se sumergieron en la disolución a 20°C 30 segundos, se secaron a 20°C 5 minutos y finalmente se endurecieron 10 minutos a 80°C.

- 20 Tras 24 h se colocaron los sustratos metálicos revestidos en la cámara de niebla de pulverización salina.

La Figura 1 muestra los resultados después de 211 h en niebla de pulverización salina.

Resultados:

- a) La referencia muestra óxido blanco sobre la superficie total
- b) Trazas reducidas de óxido blanco en el borde
- 25 c) Trazas reducidas de óxido blanco en el borde y en pocos puntos en el centro de la superficie
- d) Casi toda la superficie está cubierta de óxido blanco

Ejemplo de aplicación 2:

Chapas de acero galvanizadas en caliente

- 30 La limpieza se efectuó como se describe en "limpieza de las chapas de acero galvanizadas en caliente". Las chapas de acero depuradas se trataron con las siguientes disoluciones:

- a) Referencia sin tratamiento
- b) Composición A2b1 [5,5 % (w/w) de disolución madre VL2, 0,5 % de nitrato de Al(III) x 9 H<sub>2</sub>O, 94,0 % de H<sub>2</sub>O]

## ES 2 671 513 T3

c) Composición A2b2 [16,6 % (w/w) de disolución madre VL2, 0,5 % de nitrato de Al(III) x 9 H<sub>2</sub>O, 82,9 % de H<sub>2</sub>O]

d) Composición comparativa VL2 [10,0 % (w/w) de disolución madre VL2, 90,0 % de H<sub>2</sub>O]

e) Composición comparativa VL4 [0,5 % (w/w) de nitrato de Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O, 99,5 % de H<sub>2</sub>O]

f) Composición A2c [5,5 % (w/w) de disolución madre VL2, 0,5 % de nitrato de Cer(III) x 6 H<sub>2</sub>O]

- 5 Los sustratos metálicos se sumergieron en la disolución a 20°C 30 segundos, se secaron a 20°C 5 minutos y finalmente se endurecieron 10 minutos a 80°C.

Tras 24 h se colocaron los sustratos metálicos revestidos en la cámara de niebla de pulverización salina.

La Figura 2 muestra los resultados después de 66 h en niebla de pulverización salina.

Resultados:

- 10 a) Formación de óxido blanco en la superficie total  
b) Formación de óxido blanco parcialmente en la superficie total  
c) Poco óxido blanco  
d) Formación de óxido blanco en la superficie total  
e) Formación de óxido blanco en la superficie total  
15 f) Formación de óxido blanco en la parte superior

Ejemplo de aplicación 3:

Chapas de acero fosfatadas con cinc

La limpieza se efectuó como se describe en "limpieza de las chapas de acero galvanizadas en caliente", pero el valor de pH del agua VE se ajustó a 10 con S 5610.

- 20 Las chapas de muestra depuradas se trataron con las siguientes disoluciones:

a) Referencia sin tratamiento

b) Composición A2a2 [10,0 % (w/w) de disolución madre VL2, 0,5 % de nitrato de Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O, 82,9 % de H<sub>2</sub>O]

c) Composición comparativa VL4 [0,5 % de nitrato de Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O, 99,5 % de H<sub>2</sub>O]

d) Composición comparativa VL5 [1,25 % de Surtec LC 680, 98,75 % de H<sub>2</sub>O]

- 25 e) Composición comparativa VL2 [10,0 % (w/w) de disolución madre VL2, 90,0 % de H<sub>2</sub>O]

Los sustratos metálicos se sumergieron a 20°C 30 segundos en la disolución, se secaron a 20°C y en total se almacenaron 24 h a 20°C.

Después de 24 h se colocaron los sustratos metálicos revestidos en la cámara de niebla de pulverización salina.

La figura 3 muestra los resultados tras 180 h en niebla de pulverización salina.

Resultados:

- a) Óxido blanco en la superficie total
- b) Islas con óxido blanco
- c) Mucho óxido rojo y algo de óxido blanco
- 5 d) Muchas islas con óxido blanco
- e) Principalmente óxido rojo

Ejemplo de aplicación 4:

Chapas de acero galvanizadas

10 La limpieza se efectuó como se describe en "limpieza de las chapas de acero galvanizadas en caliente". Las chapas de acero depuradas se trataron con las siguientes disoluciones:

- a) Referencia sin tratamiento
- b) Composición comparativa VL3 [9,0 % (w/w) de disolución madre VL3, 0,02 % de BYK 348, 90,98 % de H<sub>2</sub>O]
- c) Composición B1 [9,0 % (w/w) de disolución madre VL3, 0,02 % de BYK 348, 0,5 % de nitrato de Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O, 90,48 % de H<sub>2</sub>O]

15 Los sustratos metálicos se sumergieron en la disolución a 20°C 30 segundos, se secaron a 20°C 5 minutos y finalmente se temperaron 10 minutos a 200°C.

Tras 24 h se colocaron los sustratos metálicos revestidos en la cámara de niebla de pulverización salina.

La Figura 4 muestra los resultados después de 55 h en niebla de pulverización salina.

Resultados:

- 20 a) Superficie total cubierta con óxido blanco
- b) Óxido blanco también en la superficie
- c) Óxido blanco en la superficie, pero mejor que b)

Ejemplo de aplicación 5:

Chapas de acero galvanizadas

25 La limpieza se efectuó como se describe en "limpieza de las chapas de acero galvanizadas en caliente". Las chapas de acero depuradas se trataron con las siguientes disoluciones:

- a) Referencia sin tratamiento
- b) Composición comparativa VL1 [2,53 % (w/w) de disolución madre VL1, 97,47 % de H<sub>2</sub>O]
- c) Composición A1a1 [2,53 % (w/w) de disolución madre VL1, 0,5 % de nitrato de Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O, 96,97 % de H<sub>2</sub>O]

## ES 2 671 513 T3

Los sustratos metálicos se sumergieron en la disolución a 20°C 30 segundos, se secaron a 20°C 5 minutos y finalmente se temperaron 10 minutos a 120°C.

Tras 24 h se colocaron los sustratos metálicos revestidos en la cámara de niebla de pulverización salina.

La Figura 5 muestra los resultados después de 50 h en niebla de pulverización salina.

### 5 Resultados:

- a) Superficie total cubierta con óxido blanco
- b) Óxido blanco distribuido en la superficie total
- c) Proporción de óxido blanco menor, pero distribuida en la superficie total

Ejemplo de aplicación 6

### 10 Chapas de acero galvanizadas

La limpieza se efectuó como se describe en "limpieza de las chapas de acero galvanizadas en caliente". Las chapas de acero depuradas se trataron con las siguientes disoluciones:

- a) Referencia sin tratamiento
- b) Composición comparativa VL1 [2,53 % (w/w) de disolución madre VL1, 97,47 % de H<sub>2</sub>O]
- 15 c) Composición A1a1 [2,53 % (w/w) de disolución madre VL1, 0,5 % de nitrato de Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O, 96,97 % de H<sub>2</sub>O]
- d) Composición comparativa VL 6 [se disolvieron 7,5 g de disolución madre VL6 bajo agitación con 92,5 g de agua VE (VL 6)]
- e) Composición A1a2 [7,5 % (w/w) de disolución madre VL6, 0,5 % de nitrato de Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O, 92 % de agua VE]

### 20 Los sustratos metálicos se sumergieron en la disolución a 20°C 30 segundos, se secaron a 20°C 5 minutos y finalmente se temperaron 10 minutos a 180°C.

Tras 24 h se colocaron los sustratos metálicos revestidos en la cámara de niebla de pulverización salina.

La Figura 6 muestra los resultados después de 55 h en niebla de pulverización salina.

Resultados:

- a) Superficie total cubierta con óxido blanco
- 25 b) Grandes proporciones de superficie con óxido blanco
- c) Muy pocas islas con óxido blanco
- d) Poco ataque de óxido blanco en la superficie total
- e) Pocas islas con óxido blanco

Ejemplo de aplicación 7:

### 30 Limpieza de las chapas de aluminio (aleación 5005 H24, tamaño 76 x 152 mm)

## ES 2 671 513 T3

5 Se colocaron las chapas de aluminio en un baño de limpieza alcalino (composición: 10 g de Ridoline C72 RS, pH aproximadamente 13, 60°C, 30 segundos). Tras la depuración alcalina se lavaron las chapas primeramente con agua caliente y después con agua VE. Después se colocaron las chapas en un baño de decapado ácido (composición: 10 % de HNO<sub>3</sub>, 2 minutos, temperatura ambiente). Después se lavaron las chapas decapadas con agua VE y se secaron por soplado con nitrógeno.

Revestimiento de las chapas de aluminio

La limpieza se efectuó como se describe en "limpieza de las chapas de aluminio". Las chapas de aluminio depuradas se trataron con las siguientes disoluciones:

- a) Referencia sin tratamiento
- 10 b) Composición A2a1 [16,6 % (w/w) de disolución madre VL2, 0,5 % de nitrato de Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O, 82,9 % de H<sub>2</sub>O]
- c) Composición A2aX [13,3 % (w/w) de disolución madre VL2, 0,5 % de nitrato de Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O, 86,2 % de H<sub>2</sub>O]
- d) Composición A2a2 [10,0 % (w/w) de disolución madre VL2, 0,5 % de nitrato de Cr(III) x 9 H<sub>2</sub>O, 89,5 % de H<sub>2</sub>O]
- e) Composición comparativa 1 [16,6 % (w/w) de disolución madre VL2, 83,4 % de H<sub>2</sub>O]
- f) Composición comparativa 2 [13,3 % (w/w) de disolución madre VL2, 86,7 % de H<sub>2</sub>O]
- 15 g) Composición comparativa 3 [10,0 % (w/w) de disolución madre VL2, 90,0 % de H<sub>2</sub>O]

Las chapas de aluminio se sumergieron en la disolución a 20°C 30 segundos y a continuación se endurecieron 10 minutos a 80°C.

Tras 24 h se colocaron las chapas de aluminio revestidas en la cámara de pulverización salina.

La Figura 7 muestra los resultados después de 145 h en niebla de pulverización salina.

- 20 Resultados:
  - a) La referencia muestra corrosión en la superficie total
  - b) Ligeramente corrosión en la superficie total
  - c) Sin corrosión
  - d) Sin corrosión
  - 25 e) a g) Corrosión en la superficie total

**REIVINDICACIONES**

1.- Procedimiento para la producción de una composición acuosa mediante

- 5 (i) hidrólisis selectiva y condensación, o bien cocondensación de al menos un aminoalquilalcoxisilano de la serie de monoaminoalquilalcoxisilanos, bisaminoalquilalcoxisilanos, así como trisaminoalquilalcoxisilanos, y opcionalmente al menos un alcoxisilano de la serie de fluoralquilalcoxisilanos, alquilalcoxisilanos, así como tetraalcoxisilanos,
- 10 (ii) en presencia de al menos un catalizador de hidrólisis, o bien condensación y agua, así como opcionalmente de un disolvente, o bien diluyente,
- (iii) eliminación a continuación de al menos una proporción de disolvente, o bien diluyente, así como del alcohol de hidrólisis producido en la hidrólisis y condensación, o bien cocondensación, de la mezcla de reacción,
- (iv) la adición de agua y/o un ácido acuoso a la mezcla de reacción según (iii), ajustándose el pH en la mezcla de reacción a un valor de 2 a < 7, y
- 15 (v) seguidamente la adición de al menos una sal metálica de la serie de cromo con el grado de oxidación 3+ y/o la adición de una disolución acuosa de al menos una de las sales metálicas citadas anteriormente, empleándose la sal metálica en una concentración de un 0,01 a un 6 % en peso, referido a la composición acabada, y seleccionándose como sal metálica al menos una de la serie de nitratos o acetatos.

2.- Composición acuosa obtenible según la reivindicación 1.

20 3.- Empleo de una composición producida según la reivindicación 1 para el tratamiento de una superficie de sustrato.

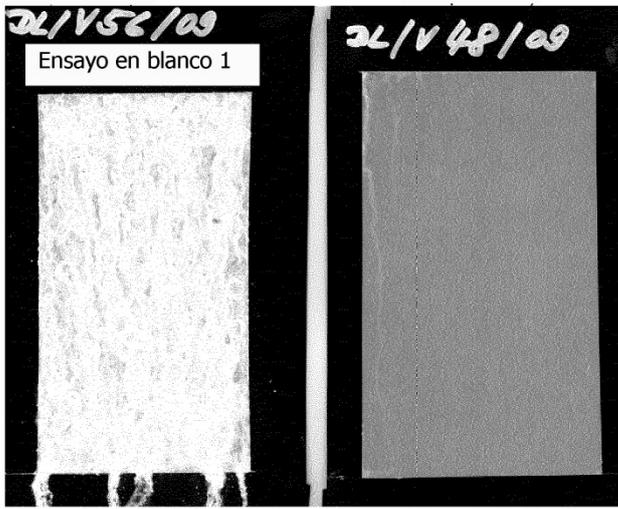
4.- Empleo según la reivindicación 3, empleándose la composición para el tratamiento de una superficie metálica contra corrosión.

25 5.- Capa, o bien revestimiento anticorrosivo sobre un sustrato metálico, que se basa en un tratamiento por medio de una composición, producida según la reivindicación 1.

6.- Capa, o bien revestimiento anticorrosivo según la reivindicación 5, estando constituida ésta por una capa a base de la composición que se produce según la reivindicación 1, y al menos una capa adicional, en especial una capa de esmalte.

Ejemplo 1: a)

Ejemplo 1: b)



Ejemplo 1: c)

Ejemplo 1: d)

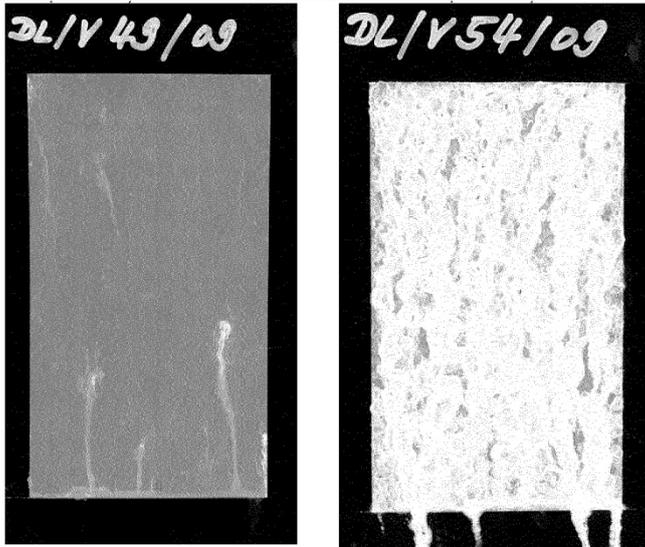


Figura 1: muestras del ejemplo 1 tras 211 h en niebla de pulverización salina

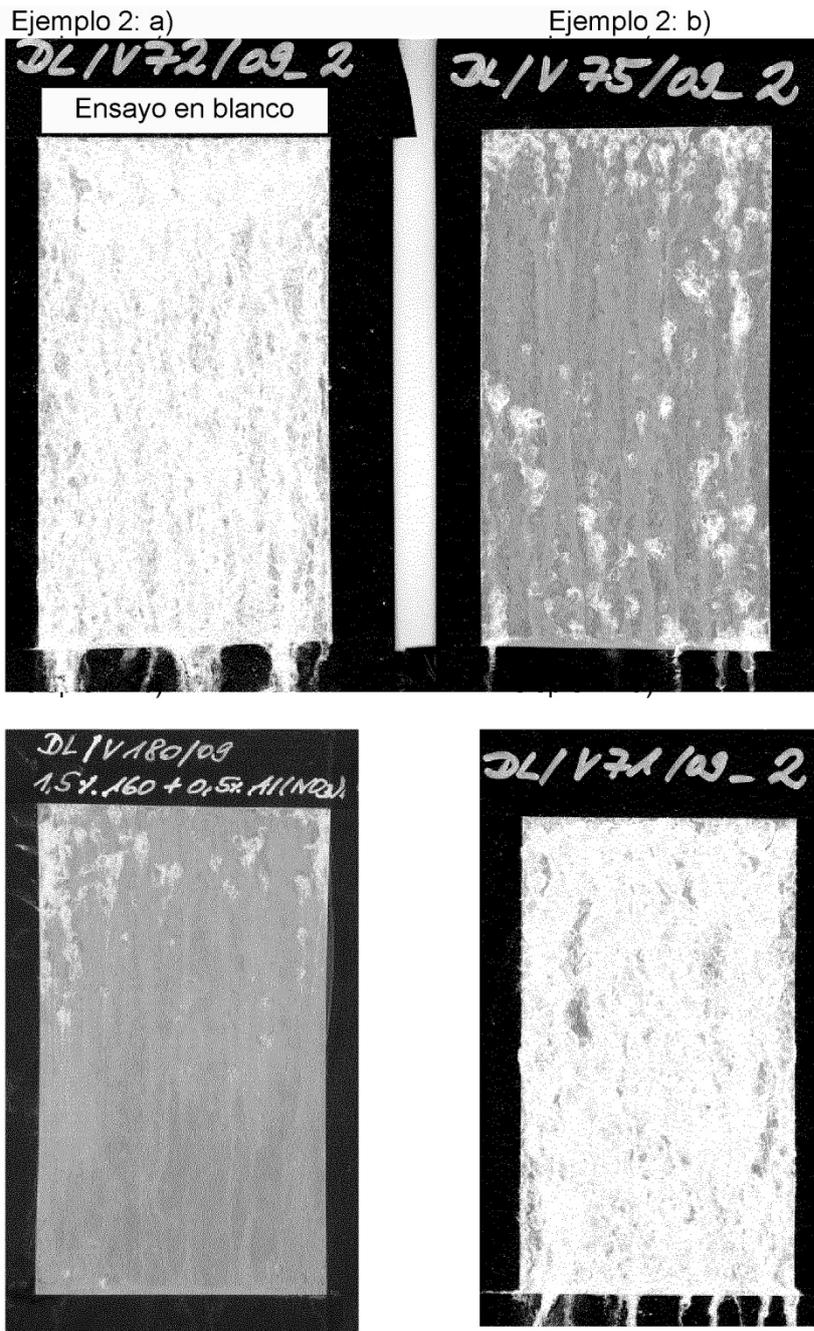


Figura 2: muestras del ejemplo 2 tras 66 h en niebla de pulverización salina

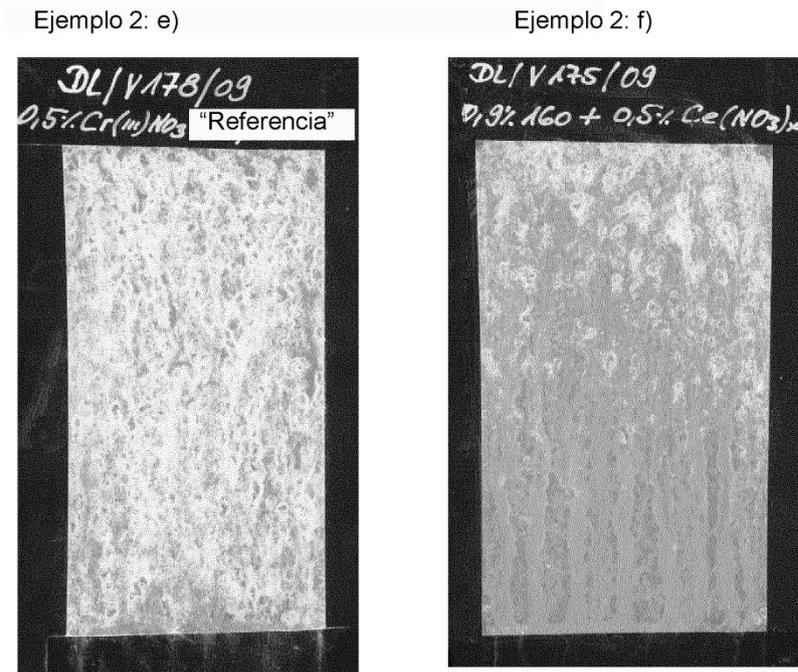
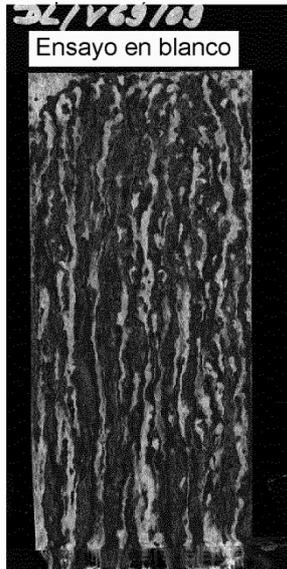
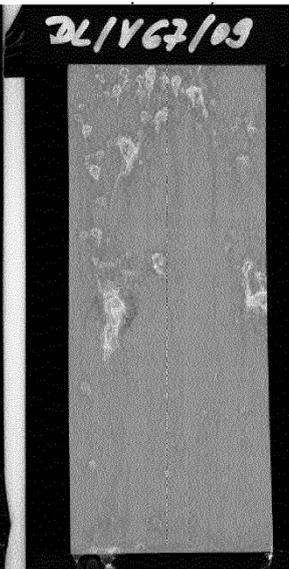


Figura 2: muestras del ejemplo 2 tras 66 h en niebla de pulverización salina

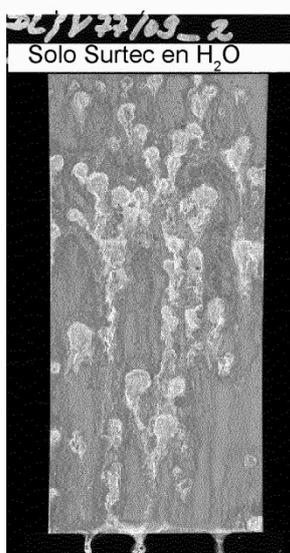
Ejemplo 3: a)



Ejemplo 3: b)



Ejemplo 3: c)



Ejemplo 3: d)



Ejemplo 3: e)

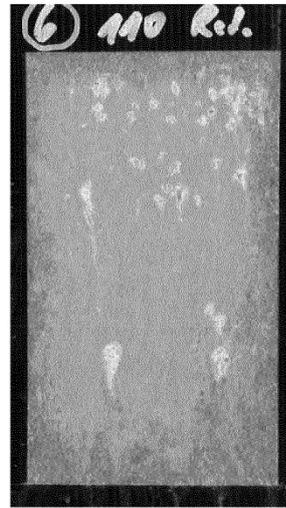


Figura 3: muestras del ejemplo 3 tras 181 h en niebla de pulverización salina

Ejemplo 4: a)



Ejemplo 4: b)

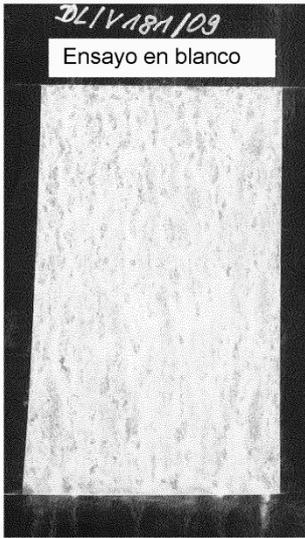


Ejemplo 4: c)

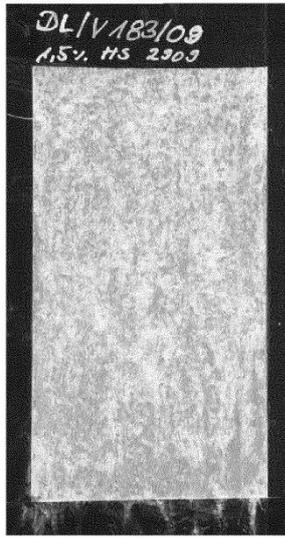


Figura 4: muestras del ejemplo 4 tras 55 h en niebla de pulverización salina

Ejemplo 5: a)



Ejemplo 5: b)



Ejemplo 5: c)

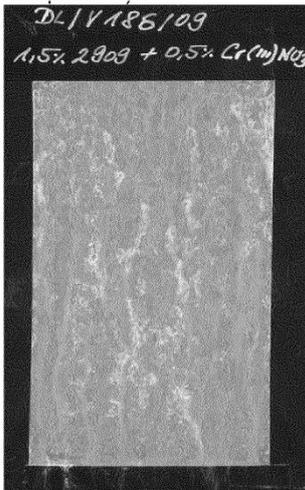
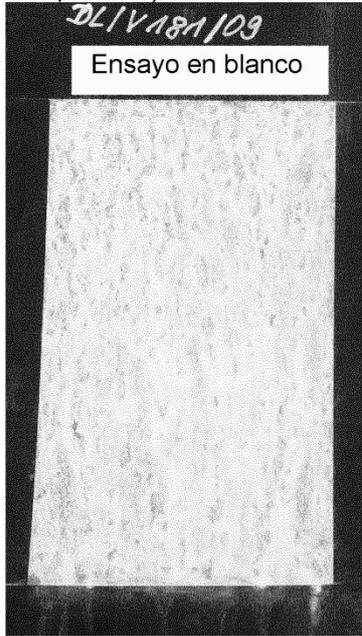


Figura 5: muestras del ejemplo 5 tras 50 h en niebla de pulverización salina

Ejemplo 6: a)



Ejemplo 6: b)

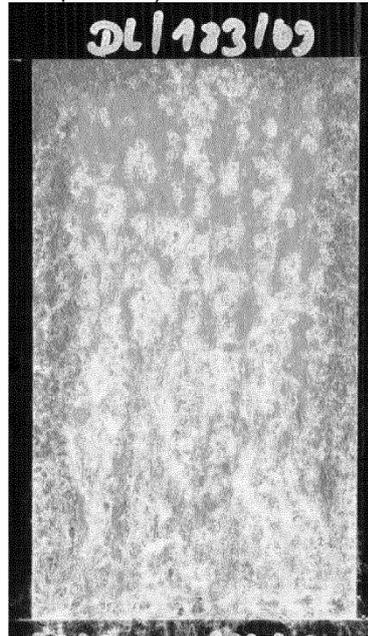


Figura 6: muestras del ejemplo 6 tras 55 h en niebla de pulverización salina

Ejemplo 6: c)



Ejemplo 6: d)



Ejemplo 6: e)

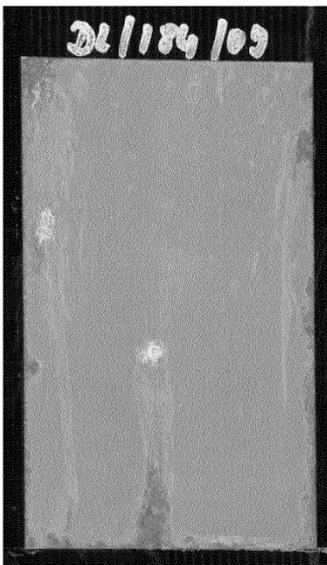
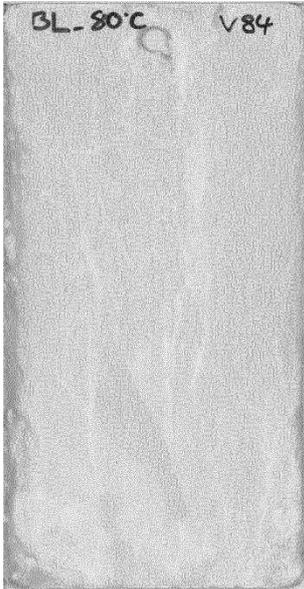
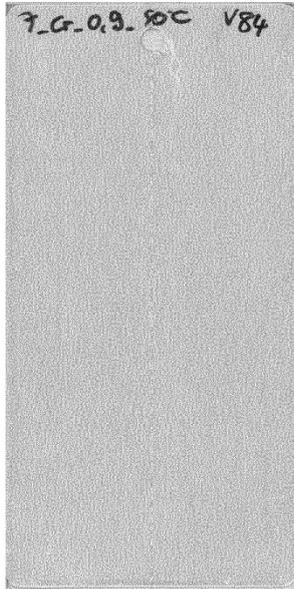


Figura 6: muestras del ejemplo 6 tras 55 h en niebla de pulverización salina

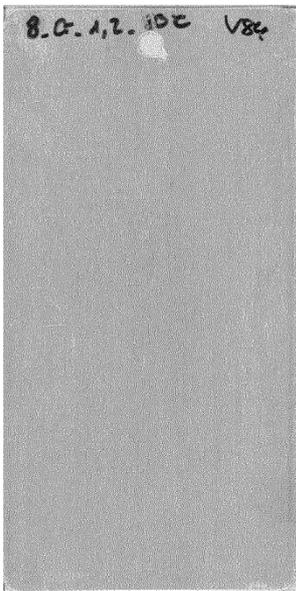
Ejemplo 7: a)



Ejemplo 7: b)



Ejemplo 7: c)



Ejemplo 7: d)

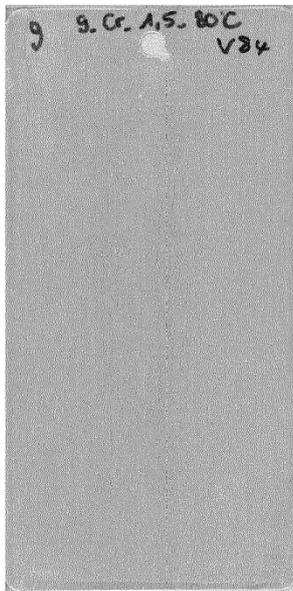
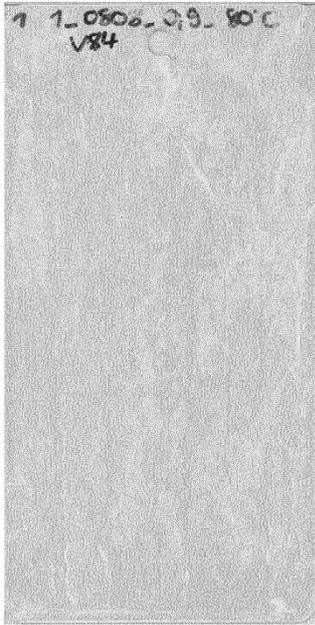
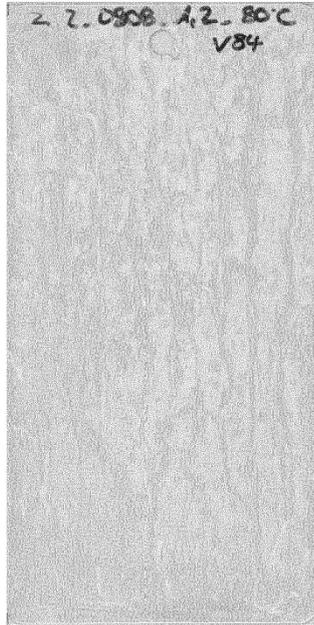


Figura 7: muestras del ejemplo 7 tras 145 h en niebla de pulverización salina

Ejemplo7: e)



Ejemplo7: f)



Ejemplo 7: g)

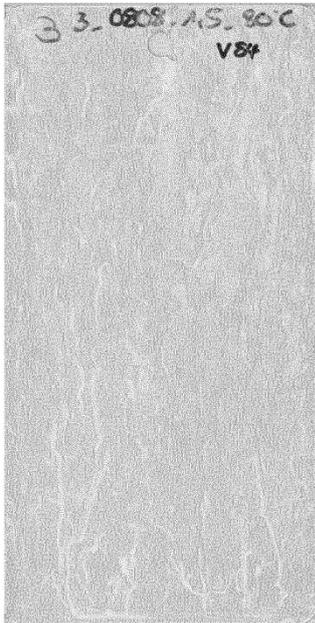


Figura 7: muestras del ejemplo 7 tras 145 h en niebla de pulverización salina