

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 644**

51 Int. Cl.:

C23C 22/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.12.2009 PCT/EP2009/066680**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.06.2010 WO10066765**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2009 E 09771552 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 2376674**

54 Título: **Método para recubrimiento de superficies metálicas con un agente de activación antes de la fosfatación**

30 Prioridad:
09.12.2008 DE 102008054407

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.06.2018

73 Titular/es:
**CHEMETALL GMBH (100.0%)
Trakehner Strasse 3
60487 Frankfurt, DE**

72 Inventor/es:
**KOLBERG, THOMAS;
SCHÖNFELDER, ECKART;
DAHLENBURG, OLAF y
WALTER, MANFRED**

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 673 644 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

Método para recubrimiento de superficies metálicas con un agente de activación antes de la fosfatación

5 La invención se refiere a un proceso para fosfatar superficies metálicas, en el cual las superficies metálicas se tratan antes de la fosfatación con un agente de activación coloidal acuoso a base de fosfato de titanio antes de la fosfatación, y los agentes de activación correspondientes.

10 Durante muchas décadas, la fosfatación ha sido un proceso de pretratamiento utilizado para superficies metálicas para protección ante la corrosión temporal o prolongada y, con frecuencia también para mejorar la adhesión de una capa de imprimación o laca posterior. Los procesos de fosfatación que contienen zinc, denominados procesos de fosfatación formadores de capas (es decir, capas cristalinas altamente visibles), son de excelente calidad y hasta la fecha son

15 En particular, la fosfatación que contiene zinc requiere una activación previa para la formación de un recubrimiento de alta calidad, en donde la superficie metálica limpia o limpiada con núcleos sobre la base de partículas de fosfato coloidal y/o fosfato y opcionalmente con otras sustancias está ocupada.

20 Debido a una buena activación de la capa cristalina que contiene zinc, se puede formar fosfato en gran cantidad de forma que esté completamente cerrada. Además, en muchas realizaciones, es ventajoso que la capa cristalina se forme en cristales de grano comparativamente finos y/o sustancialmente uniformes. Por ejemplo, un recubrimiento de zinc manganeso fosfato de níquel tiene habitualmente un peso de recubrimiento en el intervalo de 1.0 a 3.5 g/m² debido a buena activación y cristales de fosfato de tamaño de cristal promedio con frecuencia menor de 12 micrómetros vistos bajo el microscopio electrónico de barrido. Sin embargo, si la activación se omite antes de este tipo de fosfatación, por lo cual la capa de fosfato resultante tiene típicamente un peso de recubrimiento en el rango de 5 a 8 g/m² y cristales de fosfato de un tamaño promedio de cristal de más de 30 micras vistos bajo el microscopio electrónico de barrido. En el último caso, el peso del recubrimiento para la adhesión de la pintura a la capa de imprimación o laca posterior es demasiado alto, ya que si las capas de fosfato son demasiado gruesas, se debe esperar muy poca adhesión de la pintura. La consecuencia de cristales de fosfato excesivamente grandes es una menor adherencia de la pintura, una menor resistencia a la corrosión, una menor resistencia mecánica de la capa de fosfato, superficies de pintura desiguales y un consumo significativamente mayor de productos químicos. La calidad de estas propiedades con frecuencia es estrictamente proporcional.

30 Los agentes de activación actualmente disponibles en el mercado con frecuencia tienen en producción en serie solo un período de uso de aproximadamente un día cuando necesitan ser enriquecidos en mayor medida con una solución suplementaria para poder funcionar bien o hasta que sean reemplazados por una nueva solución prevista. Hay unos pocos agentes de activación únicos en el mercado que tienen una vida útil de hasta cuatro o cinco días por la adición de polímero orgánico en la producción en serie, pero que luego solo están limitados para trabajar durante cinco días de operación. La duración limitada del uso se debe principalmente al hecho de que las capas formadas durante el recubrimiento con fosfato de zinc, debido al agente de activación, son cambiantes durante la semana de operación en cuanto a su peso de recubrimiento, por ejemplo, de aproximadamente 1,3 g/m² a un peso de recubrimiento de, por ejemplo, 4,5 g/m² y por lo tanto su espesor de capa aumenta.

40 Esto también está asociado con un deterioro en la resistencia a la corrosión y la adhesión de la pintura. En general, en la mayoría de las plantas automotrices, los pesos de recubrimiento permitidos son de aproximadamente 1.0 a aproximadamente 3.5 g/m². Sin embargo, con un peso de recubrimiento aún mayor, también se asocian una disminución en la adhesión de la pintura y un mayor consumo de productos químicos.

45 [Por lo tanto, es ventajoso si el cambio en la composición del baño del agente de activación así como el peso de la capa y las propiedades adicionales de la capa fluctúan menos fuertemente durante el tiempo de producción. El término "baño" representa el baño de tratamiento.

50 Por lo tanto, es deseable desarrollar y proponer un agente de activación que pueda usarse lo mejor posible durante cinco días (= 1 semana laboral) y que muestre solo fluctuaciones menores de las propiedades durante este período (= estabilidad a largo plazo). Si hay poca variación en el peso de recubrimiento de la capa de fosfato producida y el tamaño promedio del cristal de fosfato durante el tiempo de uso, la calidad de la activación también se considera buena o incluso muy buena.

55 En el método de acuerdo con la invención, se determinaron los valores de los cambios y fluctuaciones en el peso de la capa en el rango de ± 0.3 hasta un máximo de ± 1.0 g/m², dependiendo de la serie de pruebas de laboratorio o, dependiendo del sistema determinado durante la semana, permaneciendo siempre los pesos de capa en el rango entre 1.0 y 3.5 g/m². Es ventajoso que un agente de activación provoque solo ligeras fluctuaciones de propiedad y cambios en las propiedades de la capa de fosfato producida durante la fosfatación durante el período de uso.

Además, es ventajoso que un agente de activación pueda usarse también durante un tiempo más largo a una temperatura más alta, es decir que tenga una estabilidad térmica más alta, es decir, que se pueda usar de forma permanente a temperaturas en el rango de 30 a 60 o posiblemente incluso en el rango de 30 a 80°C. Debido a tal estabilidad a temperatura más alta, todo el proceso es menos sensible. Las fluctuaciones de temperatura, especialmente en los rangos de temperatura más altos, se compensan y aseguran una calidad constante de la capa de fosfato. Si un agente de activación menos estable a la temperatura se usa durante un tiempo prolongado por encima de su límite de estabilidad de la temperatura, la aglomeración de los coloides se acelera y por lo tanto degrada el efecto de activación mucho más rápido.

El documento US 2008/041498 A1 describe composiciones y métodos para activar superficies metálicas antes de la fosfatación con zinc con activaciones basadas en fosfato de titanio coloidal y compuesto de amina. El documento EP 0 454 211 B1 enseña métodos de aplicación de recubrimientos de fosfato a superficies metálicas activando con un agente de activación de fosfato de titanio seguido de fosfatación con zinc activando las superficies metálicas con un baño de activador que contiene 0.001 a 0.060 g/L de Ti, 0.02 a 1.2 g/L de ortofosfato calculado como P₂O₅, 0.001 a 0.1 g/L de Cu y compuestos alcalinos. El documento EP 1 930 475 A1 se refiere a activadores basados en fosfato divalentes o trivalentes en partículas que tienen un diámetro de partícula medio de no más de 3 µm, alcóxido metálico y estabilizante, y a métodos para activar superficies metálicas antes de la fosfatación con zinc.

Por lo tanto, el objetivo era proponer un agente de activación cuya vida útil fuera más adecuada para la producción en masa debido a una estabilidad más duradera y/o una mayor estabilidad térmica.

[El objeto se consigue mediante un método para fosfatar superficies metálicas, en donde las superficies metálicas son tratadas antes de la fosfatación con un activador coloidal acuoso basado en fosfato y titanio, en donde el agente de activación seleccionado de al menos un compuesto de silicio soluble en agua que tiene al menos un grupo Bis(3-trimetoxisililpropil)amina y bis(3-trietoxisililpropil)amina, en particular, como silano/silanol/siloxano/polisiloxano hidrolizado y/o condensado, teniendo el contenido total de los compuestos de silicio solubles en agua al menos un grupo orgánico en el agente de activación en el intervalo de 0,0001 a 0.2 g/L, calculado respectivamente como silano y/o como compuesto de partida que contiene predominantemente silicio correspondiente, y en donde el agente de activación coloidal acuoso se prepara a partir de un agente de activación coloidal acuoso (precursor A) a través de un agente de activación en polvo (precursor B) y luego se disuelve y dispersa sobre las superficies metálicas en agua antes de la aplicación (agente de activación C) o a partir de un agente de activación coloidal acuoso (precursor A) se prepara a través de un agente de activación coloidal (precursor D) y después se diluye antes de la aplicación sobre las superficies metálicas en agua (agente de activación E).

El agente de activación coloidal acuoso según la invención contiene preferiblemente fosfato de titanio, ortofosfato, metal alcalino y opcionalmente al menos un agente estabilizante y/o al menos un aditivo adicional. Preferiblemente contiene al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano hidrolizado y/o condensado.

[En el método de la presente invención, el agente de activación puede ser preferiblemente una solución coloidal o dispersión coloidal o un agente de activación en polvo, este último se disuelve y dispersa para usar en un proceso de recubrimiento. Un agente de activación en polvo puede tener en particular un contenido de agua residual, que incluye opcionalmente agua de cristalización, entre 0 y aproximadamente 15% en peso. En este caso, preferiblemente al menos un compuesto de silicio soluble en agua puede estar ya presente en un agente de activación en polvo y/o se puede añadir solo en el curso de la disolución y dispersión del agente de activación en polvo en agua.

Un agente de activación acuoso y con frecuencia coloidal, tal como el agente de activación A, puede contener inicialmente, de manera preferible, un contenido de agua en el intervalo de 5 a 90% en peso de agua. Para la preparación de un agente de activación en polvo, tal como el agente de activación B, por ejemplo a partir de un agente de activación A, se prefiere un contenido de agua inicial de 5 a 30% en peso, para la preparación de un agente de activación acuosa tal como el agente de activación D, por ejemplo a partir de un agente de activación A, se prefiere un contenido de agua inicial de 20 a 90% en peso.

El agente de activación acuoso y usualmente coloidal A es una mezcla acuosa que se prepara y/o es preparado, por ejemplo, mezclando los componentes respectivos y opcionalmente también mediante amasado y opcionalmente con secado parcial. Por lo tanto, el agente de activación coloidal A acuoso puede estar opcionalmente presente como un polvo al final de la preparación.

Si es necesario, se puede añadir al menos una sustancia adicional, incluso en estado disuelto y/o en polvo, a un agente de activación acuoso o en polvo, en particular al agente de activación A, por ejemplo fosfato de dipotasio, fosfato de disodio, pirofosfato de potasio, pirofosfato de sodio, tripolifosfato de potasio, tripolifosfato de sodio, al menos otro agente estabilizante y/o al menos un agente, es decir, para el ajuste del pH, por ejemplo al menos un carbonato y/o al menos un borato.

En principio, son posibles diversos procesos para la preparación de un agente de activación coloidal acuoso. Los procedimientos más importantes se enumeran aquí.

5 En el procedimiento de acuerdo con la invención, en una variante de proceso 1), se puede usar preferiblemente un agente de activación acuoso a húmedo (= "acuoso"), tal como el agente de activación A, para preparar en primer lugar, en particular, un agente de activación en polvo almacenable, tal como el agente de activación B, por ejemplo secando, mezclando, amasando y/o granulando aún más y luego, si es necesario, antes de aplicar un agente de activación C sobre superficies metálicas, disolviendo y dispersando el agente de activación en polvo B en agua, especialmente con agitación, que luego se puede aplicar a la superficie metálica, conteniendo por lo general el agente de activación en polvo B fosfato de titanio coloidal en estado seco. Además, opcionalmente al menos una sustancia, por ejemplo, en cada caso se añaden al menos un biocida, un tensioactivo, un estabilizante y/o un aditivo para el ajuste del pH, en particular durante la disolución y la dispersión.

10 En el proceso de acuerdo con la invención, en una variante de proceso 2) un agente de activación coloidal acuoso de acuerdo con la invención, por ejemplo el agente de activación D, por ejemplo, un agente de activación acuoso, es decir el agente de activación A puede prepararse o ser preparado preferentemente, por ejemplo, a partir de al menos un estabilizante. Un activador coloidal acuoso particularmente almacenable tal como, por ejemplo, el agente de activación D, puede diluirse con agua si es necesario y puede convertirse en este caso en el agente de activación coloidal acuoso E de acuerdo con la invención, que luego puede aplicarse a las superficies metálicas. La dilución se lleva a cabo preferiblemente con agitación. Además, se añade opcionalmente al menos una sustancia, por ejemplo, en cada caso, un biocida, un tensioactivo, un estabilizante y/o un aditivo para ajustar el pH, en particular durante la dilución.

20 En el procedimiento según la invención, el agente de activación coloidal acuoso de acuerdo con la invención se puede preparar a partir de un agente de activación coloidal (precursor A) a través de un agente de activación en polvo (precursor B) y luego se disuelve y dispersa en agua antes de la aplicación a las superficies metálicas (agente de activación C) o se prepara a partir de un agente de activación coloidal acuoso (precursor A) a través de un agente de activación coloidal acuoso (precursor D) y luego se diluye antes de usar sobre las superficies metálicas en agua (agente de activación E).

25 Los agentes de activación pueden contener preferiblemente al menos un agente estabilizante. Tal agente estabilizante estabiliza, en particular, los coloides de fosfato de titanio. Cuando el activador coloidal acuoso no contiene o tiene muy poco estabilizante, los coloides de fosfato de titanio pueden aglomerarse más fácilmente y/o más rápidamente con algunos activadores coloidales acuosos y/o en algunas situaciones del baño activador, y en particular, degradan la calidad de activación después de un tiempo corto. La estabilidad y la duración del uso son entonces limitadas. En algunos agentes de activación coloidal acuosos y/o en algunas situaciones del baño de agente de activación, la adición o el contenido de agente estabilizante es ventajosa o incluso necesaria para una mayor estabilidad del baño de agente de activación. Esto es especialmente cierto a veces durante toda la vida útil y para la estabilidad de baño de agente de activación por más de 4 horas.

Tabla 1: Resumen de los diversos agentes de activación, sus precursores, sus contenidos y su estado:

Agente de activación	de hecho de	compuesto de Si	Coloides de fosfato de titanio	Estabilizante	concentración habitual	Estado
A	-	opcional	Sí*	opcional	mayor concentración	acuoso o húmedo
B	A	opcional	se secó, sí *	opcional	mayor concentración	polvo
C	A sobre B	Sí	Sí	opcional	tratamiento ⁺	acuoso
D	A	opcional	Sí	Si	mayor concentración	acuoso
e	A sobre B	Sí	Sí	Sí	tratamiento ⁺	acuoso

* Por lo general, en lugar de la concentración de baño habitual, también puede ser un concentrado

Aquí, los agentes de activación coloidales acuosos de la presente invención, tales como los agentes de activación C y E, contienen al menos un compuesto de silicio soluble en agua que tiene al menos un grupo orgánico, mientras que un agente de activación tal como por ejemplo los agentes de activación A, B y D en algunas variantes del proceso contienen al menos un compuesto de silicio soluble en agua que tiene al menos un grupo orgánico.

- 5 Para los propósitos de esta solicitud, los términos "coloide" y "coloidal" designan solo coloides de fosfato de titanio o contenidos correspondientes, ya que solo estos coloides tienen un efecto activador significativo para una fosfatación posterior. Un agente de activación acuoso tal como por ejemplo, el agente de activación A, C, D y/o E típicamente contiene componentes disueltos y con frecuencia coloidales. Sus partículas están típicamente total o parcialmente en los tamaños de partícula del término "coloidal" usado convencionalmente (por ejemplo, partículas finamente divididas que tienen tamaños de partículas de entre aproximadamente 1 y 100 nm o entre 1 y, por ejemplo, 300 nm). Sin embargo, a veces también pueden tener una pequeña proporción de tamaños de partículas de hasta un poco más de 1 µm de tamaño. Los tamaños de partícula del agente de activación se midieron usando en efecto un Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments Ltd. En este caso, los valores de pH y las condiciones del activador por medir se eligieron de manera que se utilizaran 0.1 g/L de sólidos e ingredientes activos sin otros aditivos en el estado de una solución de baño. En muchas realizaciones, la distribución del tamaño de partícula de un agente de activación es polidispersa, esto es, en una distribución de tamaño de partícula bimodal o multimodal.

- Los agentes de activación coloidales listos para usar de acuerdo con la invención, tales como los agentes de activación C y E, están habitualmente presentes en la concentración del baño de tratamiento de un baño de agente de activación, ocasionalmente también en una concentración ligeramente elevada, antes de ajustar la concentración del baño activador por dilución con agua. Los agentes de activación C se denominan comúnmente en la técnica "activación en polvo", mientras que los agentes de activación E se denominan comúnmente "activación líquida". Un agente de activación en una etapa preliminar del proceso de producción de un agente de activación tal como el agente de activación A, B y D, está usualmente en una concentración más alta que la del baño de tratamiento de un baño de agente de activación. Preferiblemente, están altamente concentrados. Usualmente son precursores de los agentes de activación coloidales acuosos de acuerdo con la invención, que se usan en la concentración del baño de tratamiento de un baño de agente de activación.

- Preferiblemente, un agente de activación en polvo de acuerdo con la invención tal como el agente de activación B está presente como un polvo, opcionalmente como un polvo granulado. En principio, también se puede preparar mediante secado por pulverización. Está en gran parte o completamente seco. Un agente de activación en polvo tiene preferiblemente una distribución de tamaño de partícula de polvo sustancialmente en el intervalo de 1 a 1000 µm, particularmente preferiblemente en el intervalo de 10 a 500 µm, en estado en gran parte seco determinado por análisis de tamizado, con tamices en el rango de tamaño de malla de aproximadamente 500 a aproximadamente 25 µm. Preferiblemente tiene un tamaño medio de partícula de polvo en el rango de 25 a 150 µm, particularmente preferiblemente en el rango de 40 a 80 µm. El agente de activación en polvo está presente preferiblemente en una forma que fluye fácilmente. En este caso, es ventajoso asegurar que el contenido de humedad del polvo no sea demasiado alto. También es ventajoso si está bien dispersado y se disuelve bien cuando se agita en agua, durante la disolución y/o durante la dispersión. En el caso de un agente de activación en polvo, tal como el agente de activación B, preferiblemente los coloides se secan. Al disolver un agente de activación en polvo, como el agente de activación B, los coloides son de alta calidad y, por lo general, están en cantidad suficiente.

- 40 [Los agentes de activación coloidal acuosos de la invención, por ejemplo, los agentes de activación C y/o E están presentes típicamente en una solución coloidal y/o suspensión coloidal. Sus partículas de fosfato de titanio son típicamente parcial o completamente coloidales.

- Un agente de activación coloidal A acuoso difiere de un agente de activación coloidal C acuoso en la concentración y/o en el inventario de fases y opcionalmente también en la composición química global. El agente A de activación coloidal acuoso con frecuencia tampoco tiene un contenido sustancial de agente estabilizante, pero con frecuencia sustancialmente, o incluso solo al menos, un ortofosfato y fosfato de titanio entre los fosfatos. Con frecuencia está muy concentrado.

- Se ha encontrado sorprendentemente que la adición de al menos un agente estabilizante a un agente de activación acuoso y opcionalmente coloidal tal como el agente de activación A, C, D y/o E conduce a un aumento parcialmente muy marcado en la estabilización y la longevidad del agente de activación.

- Si un agente de activación coloidal acuoso de acuerdo con la invención, en particular un agente de activación C y/o E, es inestable, por lo cual es ventajoso o incluso necesario añadir agentes estabilizantes. La estabilidad se basa en la baja o alta tendencia de los coloides a aglomerarse o carecer de coloides. Los coloides aglomerados o faltantes tienen un efecto de activación escaso o nulo.

- 55 Un agente de activación coloidal acuoso de la presente invención, tal como el agente de activación C que no contiene un agente estabilizante, preferiblemente difiere de un agente de activación de un precursor tal como el agente de activación A debido a la dilución y por lo general está en estado un poco más estable porque la aglomeración de los coloides es menor. Un agente de activación coloidal acuoso de la invención, tal como el agente de activación C con al

menos un agente estabilizante difiere de un agente de activación de un precursor tal como el agente de activación A en particular por una estabilidad significativamente incrementada y por lo tanto por propiedades generales significativamente mejoradas del proceso de recubrimiento y el recubrimiento de fosfato.

5 El activador coloidal D acuoso es con frecuencia un concentrado. Contiene coloides en la fase acuosa. Su estabilidad generalmente está garantizada por al menos un agente estabilizante.

10 Un agente de activación coloidal acuoso de acuerdo con la invención, es decir el agente de activación E, se puede preparar a partir de un agente de activación coloidal más altamente concentrado acuoso de un precursor tal como el agente de activación D, por dilución con agua y opcionalmente por adición de al menos una sustancia, por ejemplo, en cada caso, se puede añadir al menos un biocida, un tensioactivo, un estabilizante y/o un aditivo para el ajuste del pH.

15 Los concentrados y baños de un agente de activación coloidal acuoso de acuerdo con la invención, tales como el agente de activación C y E, con frecuencia tienen propiedades bastante similares o idénticas entre sí. Las propiedades de las capas de fosfato tras la activación previa con un agente de activación coloidal acuoso de la invención tal como el agente de activación acuoso C o E con frecuencia son bastante similares o iguales entre sí. La idoneidad y calidad del baño activador pueden determinarse en particular a través del peso del recubrimiento, la uniformidad visualmente discernible de la capa de fosfato de zinc, el grado de cobertura con la capa de fosfato de zinc, los resultados de la prueba de corrosión y/o los resultados de la prueba de adherencia.

20 Preferiblemente, un agente de activación tal como el agente de activación A, B, C, D y/o E como ingrediente principal o como ingrediente esencial contiene al menos un fosfato tal como por ejemplo, en cada caso al menos un fosfato que contiene sodio, potasio y/o titanio, en particular como los constituyentes principales de ortofosfatos de sodio y/o potasio y al menos un fosfato que contiene titanio.

25 Preferiblemente, los fosfatos están en un agente de activación coloidal acuoso tal como el agente de activación A, C, D y/o E en forma de fosfato de titanio, fosfato de titanilo, fosfato disódico y/o fosfato dipotásico. Además, un agente de activación coloidal acuoso tal como, en particular, el agente de activación A, C, D y/o E, también puede tener opcionalmente un contenido de al menos un agente estabilizante tal como pirofosfato y/o tripolifosfato.

30 En el proceso de la presente invención, el contenido de un agente de activación acuoso tal como el agente de activación A, C, D y/o E de fosfato se puede calcular como compuestos de fosfato preferiblemente en el intervalo de 0.05 a 400 g/L y más preferiblemente en el rango de 0.10 a 280 o de 0.20 a 200 g/L o, en el caso de un agente de activación en polvo como el agente de activación B, en el rango de 0.5 a 98% en peso y en particular en el rango de 3 a 90 o de 10 a 80% en peso (cada uno para concentrados y baños).

35 En el método de la invención, el contenido de un agente de activación acuoso tal como el agente de activación A, C, D y/o E de fosfato puede calcularse como PO_4 preferiblemente en el intervalo de 0.005 a 300 g/L y, en particular, en el rango de 0.010 a 200 o de 0.020 a 100 g/L o, en un agente de activación en polvo como en el agente de activación B, en el rango de 0.1 a 80% en peso y en particular en el rango de 1 a 65 o de 10 hasta 50% en peso (en cada caso para concentrados y baños).

En el caso de incorporar un limpiador con un contenido de silicato de uno de los baños precedentes, este contenido de silicato y este silicato no pertenecen al término "compuesto de silicio" en el contexto de esta solicitud.

40 Opcionalmente, en algunas realizaciones, al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano no se incluye en un precursor de agente de activación acuoso o en polvo tal como el agente de activación A, B o D y luego se vuelve efectivo solo en la preparación de un agente coloidal acuoso de activación de la invención, tal como el agente de activación C o E añadido.

45 En el proceso de la presente invención, el contenido total de los compuestos de silicio solubles en agua que tienen al menos un grupo orgánico en un precursor activador tal como el activador A, B o D puede ser aproximadamente cero o en un activador acuoso tal como el activador A, C, D y/o E es preferiblemente de 0,0001 a 50 g/L y en particular de 0.001 a 20 g/L, en particular para recubrir las superficies metálicas de 0.001 a 0.2 g/L, o en un agente de activación en polvo como en el agente de activación B preferiblemente alrededor de cero o de 0.001 a 25% en peso y en particular de 0.01 a 5% en peso, calculado en cada caso como silano y/o como compuesto de partida que contiene silicio presente principalmente correspondiente (en cada caso para concentrados y baños).

50 El término "silano" o "silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos" en el contexto de esta solicitud se usa aquí para silanos, silanoles, siloxanos, polisiloxanos y sus productos de reacción o derivados, que con frecuencia son mezclas de "silano". También es posible agregar un polisiloxano. Particularmente preferida es la adición de al menos un silano que tiene al menos un grupo orgánico, en donde es común hablar de "silano", ya que con frecuencia no se sabe si el "silano" que se compra con frecuencia tiene al menos un silano, al menos un silanol, al menos un siloxano, al menos un polisiloxano o cualquier mezcla de estas sustancias. Incluso con "silanos" automodificados, con frecuencia es imposible o solo es posible con un esfuerzo extremadamente grande determinar qué sustancias están presentes en

una determinada etapa de producción o después del almacenamiento o después de la adición a una solución o suspensión. Debido a las reacciones químicas con frecuencia complejas que se producen en este caso, y los análisis y trabajos complejos, los otros silanos respectivos u otros productos de reacción generalmente no se pueden especificar.

- 5 En el procedimiento de acuerdo con la invención, es preferible que el compuesto de silicio en un agente de activación tal como el agente de activación A, B, D y/o E, contenga al menos un silano hidrolizable y/o al menos uno al menos parcialmente hidrolizado.

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención, el agente de activación contiene como compuesto de silicio preferiblemente al menos un silano/silanol/siloxano parcialmente o completamente hidrolizado y/o opcionalmente también silano/silanol/siloxano/polisiloxano condensado.

15 En el método de la presente invención, el contenido de titanio en un agente de activación acuoso tal como el agente de activación A, C, D y/o E puede estar preferiblemente en el rango de 0.0001 a 10 g/L, más preferiblemente en el rango de 0.001 a 5 o 0.005 a 1 g/L o en un agente de activación en polvo tal como el agente de activación B preferiblemente alrededor de cero o estar en el rango de 0.001 a 10% en peso y en particular en el rango de 0.005 a 2 o de 0.01 a 1% en peso (en cada caso para concentrados y baños).

20 En el proceso de la presente invención, el contenido total de cobalto, cobre y/o níquel en un agente de activación acuoso tal como el agente de activación A, C, D y/o E puede ser preferiblemente cero o estar en el rango de 0.00001 a 0.1 g/L y en particular en el rango de 0.0005 a 0.05 o de 0.01 a 0.02 g/L o en un agente de activación en polvo tal como el agente de activación B preferiblemente alrededor de cero o estar en el rango de 0.0001 a 2% en peso y en particular en el rango de 0.001 a 0.8 o de 0.01 a 0.4% en peso (en cada caso para concentrados y baños). Un contenido de cobalto, cobre y/o níquel puede contribuir al refinamiento de la capa de fosfato y tiene un efecto bactericida.

25 En el proceso de la presente invención, una relación en peso de los contenidos de titanio respecto a los compuestos de silicio solubles en agua que tienen al menos un grupo orgánico (calculado respectivamente como silano y/o como compuesto de partida que contiene silicio correspondiente) está en el intervalo de (0.3-2.6):1 también, en el rango de (0.2-3.0): 1 como mínimo suficiente.

30 En el proceso de la presente invención, el contenido total de sodio y/o potasio en un agente de activación acuoso tal como el agente de activación A, C, D y/o E puede estar preferiblemente en el rango de 0.005 a 300 g/L y en particular en el intervalo de 0.01 a 200 o de 0.02 a 100 g/L, o en un agente de activación en polvo tal como el agente de activación B, preferiblemente en el intervalo de 0.1 a 70% en peso y en particular en el intervalo de 1 a 60 o de 10 a 50% en peso (cada uno para concentrados y baños).

En el método de acuerdo con la invención, el agente de activación también puede contener preferiblemente un contenido de al menos un biocida, agente humectante, agente suavizante, agente complejante, agente secuestrante, agente estabilizante y/o marcadores.

35 En el método de acuerdo con la invención, el contenido total de al menos un ion marcador y/o en al menos un compuesto marcador (marcador debido a su color, su fluorescencia y/o su capacidad de ser analizable química y/o físicamente) tal como, por ejemplo, con base en litio, lantánido(s), itrio y/o tungsteno, como un marcador de colorante y/o como un marcador fluorescente en un agente de activación acuoso tal como el agente de activación A, C, D y/o E va preferiblemente de aproximadamente cero o estar en el rango de 0.0001 hasta 100 g/L y en particular en el rango de 0.001 a 10 o de 0.01 a 1 g/L o, en un agente de activación en polvo tal como el agente de activación B, va preferiblemente de aproximadamente cero o estar en el rango de 0.001 a 20% en peso y en particular en el rango de 0.01 a 10 o de 0.1 a 1% en peso (en cada caso para concentrados y baños).

45 Además, un agente de activación, tal como el agente de activación A, B, C, D y/o E, también puede contener opcionalmente, en cada caso, al menos un agente suavizante (= agente que se une a endurecedores del agua), por ejemplo, en cada caso se añaden y/o contiene al menos un ácido dicarboxílico, ácido tricarboxílico, ácido carboxílico superior, ácido policarboxílico, ácido oxidicarboxílico, ácido oxicarboxílico superior, ácido polioxicarboxílico, ácido fosfónico, ácido trifosfónico, ácido polifosfónico, éster de ácido fosfónico y/o derivados de los mismos, por ejemplo ácido hidroxifosfónico y/o sus derivados. Como ácido fosfónico, por ejemplo, se prefiere particularmente el ácido HEDP = (1-hidroxietilideno) difosfónico. Tales compuestos sirven en particular como agentes complejantes y/o como agentes secuestrantes. En el proceso de acuerdo con la invención, el contenido de agentes suavizantes en un agente de activación acuoso tal como el agente de activación A, C, D y/o E puede ser preferiblemente cero o estar en el rango de 0.0001 a 50 g/L y en particular 0,001 a 20 g/L, y en un agente de activación en polvo tal como el agente de activación B preferiblemente es aproximadamente cero o está en el rango de 0.001 a 25% en peso y en particular 0.01 a 5% en peso (cada uno para concentrados y baños).

55 Además, un agente de activación tal como el agente de activación A, B, C, D y/o E también contiene opcionalmente al menos una adición de al menos un agente estabilizante. Tal estabilizante estabiliza los coloides de fosfato de titanio. El agente estabilizante puede comprender al menos una sustancia, por ejemplo pueden ser al menos una basado en

- al menos un polímero orgánico, copolímero orgánico, pirofosfato, tripolifosfato y/o fosfonato. En particular, el agente de activación contiene preferiblemente como agente estabilizante en cada caso al menos un polisacárido aniónicamente modificado, un copolímero orgánico soluble en agua, tal como por ejemplo, en particular uno basado en acrilato, etileno y/o polielectrolito, ácido carboxílico, ácido fosfónico, ácido difosfónico, ácido trifosfónico, ácido polifosfónico, polielectrolito y/o sus derivados, tales como por ejemplo ésteres de ácido carboxílico, ésteres de ácido fosfónico y/o sus derivados. La estabilización tiene lugar mediante estabilización electrostática y/o estérica. Aunque los ortofosfatos también tienen con frecuencia un cierto efecto estabilizante, pero no demasiado elevado, no se los denomina estabilizantes para los fines de esta solicitud.
- 5
- En el proceso de la invención, el contenido de agentes estabilizantes en un agente de activación acuoso tal como el agente de activación A, C, D y/o E puede ser preferiblemente cero o estar en el rango de 0,0001 a 300 g/L y especialmente 1 hasta 200 g/L o, en un agente de activación en polvo tal como el agente de activación B, preferiblemente es aproximadamente cero de 0.001 a 80% en peso y en particular de 1 a 60% en peso (en cada caso para concentrados y baños).
- 10
- En el procedimiento según la invención, un agente de activación acuoso, tal como un agente de activación A, C, D y/o E, también puede tener un contenido de una mezcla de detergente, de al menos un tensioactivo y/o de al menos uno hidrotropo, como por ejemplo en cada caso al menos un alcano sulfato, alcanosulfonato y/o glicol o añadido al agente de activación. Los tensioactivos adecuados son en principio todos los tensioactivos anfóteros, no iónicos, aniónicos y catiónicos en cuestión. En el proceso de acuerdo con la invención, el contenido de cada uno de al menos una mezcla de detergente, tensioactivo y/o hidrotropo en un agente de activación tal como el agente de activación A, C, D y/o E puede ser preferiblemente cero o en el intervalo de 0.001 a 100 g/L y en particular Rango de 0.005 a 50 o de 0.01 a 10 g/L o en un agente de activación en polvo tal como el agente de activación B preferiblemente alrededor de cero o estar en el rango de 0.01 a 99% en peso y en particular en el rango de 0, 05 a 90 o de 0.1 a 80% en peso (cada uno para concentrados, baños y detergentes activadores).
- 15
- Además, se puede usar una amplia variedad de sustancias para ajustar el pH y/o para amortiguar el sistema químico, preferiblemente al menos un borato y/o al menos un carbonato. Particularmente preferidos son los compuestos de metal alcalino, por ejemplo al menos un borato alcalino y/o al menos un carbonato alcalino. El contenido de estos compuestos puede variar dentro de amplios límites. Preferiblemente es aproximadamente cero o es con frecuencia de 0.1 a 200 g/L o preferiblemente de 1 a 100 g/L en un agente de activación acuoso tal como el agente de activación A, C, D y/o E o en un agente de activación en polvo tal como como agente de activación B preferiblemente es aproximadamente cero o es de 0.01 a 95% en peso y en particular de 0.1 a 90 o de 1 a 80% en peso (cada uno para concentrados, baños y para la activación de detergentes).
- 20
- En el método de acuerdo con la invención, el agente de activación también puede tener preferiblemente un contenido de al menos un biocida. En el método de acuerdo con la invención, el contenido de biocida en un agente de activación tal como el agente de activación A, B, C, D y/o E es preferiblemente cero o está en el rango de 0.0001 a 2 g/L. y en particular en el intervalo de 0.005 a 0.3 o de 0.01 a 0.05 g/L o, en un agente de activación tal como el agente de activación B es preferiblemente alrededor de cero o está en el rango de 0.01 a 10% en peso y en particular en el rango de 0, 05 a 2 o de 0.1 a 1.5% en peso (cada uno para concentrados y baños).
- 25
- Preferiblemente, el pH en un agente de activación acuoso tal como el agente de activación A, C, D y/o E está en el intervalo de 7 a 13, más preferiblemente en el intervalo de 8 a 12 u 8.5 a 11. En realizaciones, el valor del pH también es inferior a 7, si no llega a perturbar las precipitaciones en un baño de agente de activación, o incluso si es mayor de 13, si este baño no ataca demasiado las piezas del equipo.
- 30
- En el procedimiento de la presente invención, un agente de activación coloidal acuoso de la presente invención tal como el agente de activación C y/o E se puede aplicar preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 10 a 80°C en las superficies metálicas, más preferiblemente en el rango de 15 a 60 o de 20 a 50°C.
- 35
- [En el método de acuerdo con la invención, el agente de activación de acuerdo con la invención se puede aplicar preferiblemente a las superficies metálicas mediante inundación, hinchamiento, pulverización, inmersión y/o aplicación con rodillo y opcionalmente escurrimiento. En la mayoría de las realizaciones, el agente de activación se aplica mediante pulverización o inmersión.
- 40
- En el método según la invención, las superficies metálicas pueden limpiarse, desengrasarse y/o decaparse preferiblemente antes de la activación y posteriormente y/o enjuagarse opcionalmente con agua en el intermedio. En muchas realizaciones, es necesario enjuagar posteriormente con agua después de la limpieza, desengrase y/o decapado.
- 45
- En el método de acuerdo con la invención, las superficies metálicas pueden enjuagarse preferiblemente con agua después de la activación y antes de la fosfatación. En muchas realizaciones, este enjuague es opcional.
- 50
- En el método de acuerdo con la invención, las superficies metálicas pueden fosfatarse preferiblemente después del enjuague, enjuagarse y/o tratadas con al menos un recubrimiento orgánico, por ejemplo se proporcionan al menos
- 55

una imprimación, al menos una pintura, al menos un soporte adhesivo y/o al menos un adhesivo. Estos pueden secarse, lavarse o enjuagarse en cada caso si es necesario después de la aplicación de un recubrimiento y luego secarse.

5 Se ha encontrado que el peso apropiado de la capa de fosfato de zinc producida es 1.5-3 g/m² en los experimentos, con valores de >3-<4 g/m² como satisfactorios y con valores entre aproximadamente 1 y 1.5 y entre 4 y 4.5 g/m² que en su mayoría resultaron satisfactorios. Sin embargo, el peso del recubrimiento no es el único criterio para evaluar la calidad de un baño de agente de activación. Por el contrario, se pueden usar aquí la uniformidad visualmente reconocible de la capa de fosfato de zinc, el grado de cobertura con la capa de fosfato de zinc, los resultados de la prueba de corrosión y/o los resultados de la prueba de adhesión de la pintura. Además, los agentes de activación de acuerdo con la invención generalmente han demostrado ser buenos si su efecto de activación resultó ser bueno o muy bueno durante al menos 120 h, que se puede medir, en particular, en el peso del recubrimiento. Un efecto de activación desde bueno a satisfactorio podría incluso lograrse durante más de 300 horas en el caso de los baños de agente de activación de acuerdo con la invención. Esto es debido al hecho de que, cuando el efecto activador disminuye, el aumento en el peso de la capa de fosfato de zinc por encima de 3.5 g/m² es particularmente evidente y está en un grado de cobertura macroscópicamente detectable con capa de fosfato de zinc o en partes metálicas brillantes o en puntos con óxido.

20 Como superficies se utilizan básicamente superficies de todo tipo de materiales, posiblemente también de varios materiales diferentes adyacentes y/o dispuestos sucesivamente en el proceso, en particular todo tipo de materiales metálicos. En principio, todos los tipos de materiales metálicos son posibles como materiales metálicos, en particular los de aluminio, hierro, cobre, titanio, zinc, estaño y/o aleaciones que contienen aluminio, hierro, acero, cobre, magnesio, níquel, titanio, zinc y/o estaño, en donde su uso también puede ser adyacente y/o sucesivo. Si es apropiado, las superficies del material también se pueden recubrir previamente y/o ser, por ejemplo, de zinc o una aleación que contenga aluminio y/o zinc.

25 El objeto también se consigue con un agente de activación coloidal acuoso a base de fosfato de titanio y al menos otro fosfato libre de titanio para el tratamiento de superficies metálicas antes de la fosfatación, en donde el agente de activación comprende al menos un compuesto de silicio soluble en agua que tiene al menos un grupo orgánico seleccionado de bis(3)trimetoxisililpropil)amina y bis(3-trietoxisililpropil)amina, en particular, como silano/silanol/siloxano/polisiloxano hidrolizado y/o condensado, teniendo el contenido total de los compuestos de silicio solubles en agua al menos un grupo orgánico en el agente de activación en el rango de 0.0001 a 0, 2 g/L, calculado en cada caso como silano y/o como un compuesto de partida que contiene silicio presente principalmente correspondiente.

35 El agente de activación coloidal acuoso según la invención es preferiblemente un agente de activación coloidal C acuoso que se ha preparado a partir de un agente de activación coloidal A a través de un agente de activación en polvo B y en donde el agente de activación en polvo B se ha disuelto y dispersado en agua para la aplicación, o un agente de activación coloidal E preparado a partir de un agente de activación coloidal A a través de un agente de activación coloidal D y en donde el agente de activación E se preparó por dilución con agua, basándose el término "coloidal" únicamente en coloides de fosfato de titanio.

Incidentalmente, el agente de activación puede tener preferiblemente una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones de método, en particular al menos un agente estabilizante.

40 Con el agente de activación acuoso de acuerdo con la invención, según el conocimiento del solicitante, es sorprendentemente posible por primera vez lograr una vida útil en el baño que puede usarse bien sin o casi sin la adición de concentrados y/o de agentes suplementarios por más de 120 horas. En este caso, no se realiza ninguna adición o como máximo se añaden concentrados y/o agentes complementarios hasta lograr el nivel del volumen del baño descargado durante el tiempo de servicio del baño y un peso de recubrimiento bajo, casi constante en el intervalo de, por ejemplo, 1.0 a 3.5 g/m².

Además, el agente de activación de acuerdo con la invención también se puede añadir preferiblemente a un agente de limpieza y usarse en un agente de limpieza. Esto permite limpiar y activar en un solo paso y ahorra al menos un baño. Esto es particularmente ventajoso para tiradas de producción simples sin requisitos de calidad muy alta.

50 Los artículos metálicos activados y fosfatados según el procedimiento de la invención, y opcionalmente también recubiertos adicionalmente, se pueden usar en particular en la industria del automóvil, la industria proveedora de automóviles y la industria del acero, así como en la construcción y fabricación de herramientas. Los sustratos recubiertos por el método de acuerdo con la invención se pueden usar en particular como alambre, malla de alambre, cinta, chapa, perfil, recubrimiento, parte de un vehículo o misil, elemento para un electrodoméstico, elemento en construcción, marco, barandilla, radiador o elemento de valla, parte conformada de geometría compleja o piezas pequeñas como tornillo, tuerca, brida o resorte.

55 Con el método según la invención, fue posible mejorar aún más la vida útil del baño, la estabilidad del baño, el tamaño del cristal, la resistencia a temperaturas de uso elevadas y la protección contra la corrosión.

Fue sorprendente que la duración del uso del agente de activación pudiera aumentarse en aproximadamente un factor de 5 a 10, incluso sin suplementar el agente de activación, debido a la adición de una cantidad muy pequeña de al menos un compuesto de silicio.

- 5 También fue sorprendente que la estabilidad térmica (= Resistencia a una temperatura de operación del agente de activación por encima de 50°C) pudo ser mejorada significativamente.

Además, fue sorprendente que a largo plazo no solo se produjera un efecto estabilizante sobre el peso del recubrimiento sino también un efecto mejorador para la refinación de los tamaños de cristales de fosfato, ya que el nivel de tamaño de grano con frecuencia presentaba tamaños de cristales promedio en el rango establecido de 3 a 10 µm, bajo el microscopio electrónico de barrido.

- 10 Además, fue sorprendente que la calidad de la capa de fosfato depositada no se deteriorara como resultado de la introducción de las medidas según la invención, sino que podría mantenerse en calidad constante a largo plazo. Además, el peso de capa de la capa de fosfato permaneció constante durante todo el período de producción, ya que las fluctuaciones de peso del recubrimiento podrían incluso reducirse en un experimento de laboratorio en un baño de agente de activación convencional de más de 5 días hábiles, desde +/- 0.1 a +/- 3.0 g/m² originalmente a +/- 0.1 a +/- 1.0 g/m² en un agente de activación de acuerdo con la invención.
- 15

Ejemplos y Ejemplos Comparativos:

El objeto de la invención se explicará con más detalle con referencia a realizaciones a modo de ejemplo. Los ejemplos se llevaron a cabo utilizando los siguientes sustratos, pasos de proceso, sustancias y mezclas:

- 20 Los paneles de prueba consistieron en acero laminado en frío (CRS) con un espesor de 1.2 mm o en ambos lados acero galvanizado con un recubrimiento de galvanizado en caliente (HDG) o de un galvanizado electrolítico (EG) con un espesor de aproximadamente 7 micras en cada lado. El área de los sustratos medidos en ambas superficies era de aproximadamente 400 cm².

a) Las superficies del sustrato se limpiaron en una solución al 2.5% de un limpiador alcalino durante 10 minutos a 60°C y, por lo tanto, se desengrasaron a fondo.

- 25 b) Enjuague con agua del grifo seguido por 0.5 minutos a temperatura ambiente.

- c) Luego las superficies se activaron por inmersión en un agente de activación que contiene fosfato de titanio coloidal durante 0,5 minutos a temperatura ambiente. Los agentes de activación se muestran en la Tabla 2. Los agentes de activación A se prepararon mezclando, añadiendo agua y amasándolo opcionalmente a temperatura elevada. Los agentes de activación B se prepararon a partir del agente de activación A con la adición de varios aditivos en estado sólido y mediante mezcla. Los agentes de activación C se prepararon a partir de los agentes de activación B mediante la adición de agua, agentes estabilizantes, silano y opcionalmente un aditivo de ajuste del pH y mediante agitación. Esto fue seguido de dispersión y disolución en agua. Los agentes de activación D se prepararon a partir de los agentes de activación A que contienen cada vez más agua, que además ya contenían un primer agente estabilizante, añadiendo agua, agentes estabilizantes, opcionalmente silano y al menos un aditivo con agitación. Los agentes de activación E se prepararon a partir de los agentes de activación D mediante la adición de agua, agente estabilizante y opcionalmente silano y mediante agitación. No hubo diferencias en el comportamiento del agente de activación E cuando el silano ya se había agregado al agente de activación D o primero al agente de activación E.
- 30
- 35

d) Posteriormente, las superficies se fosfataron con zinc a 55°C durante 3 minutos por inmersión en una solución de fosfatación. Las soluciones de fosfatación utilizadas se caracterizan a continuación.

- 40 e) Luego se enjuagó primero con agua del grifo y luego con agua desmineralizada.

f) Luego, los sustratos recubiertos se secaron en un horno de secado a 100°C durante 10 minutos.

g) Finalmente, los paneles de prueba secos fueron provistos con una inmersión catódica y recubiertos con las otras capas en una industria de automoción habitual para estructuras de pintura de cuerpos (estructura de capas y pinturas según Daimler AG en plata luna).

- 45 La composición de los respectivos agentes de activación o los resultados de las pruebas se enumeran en las Tablas 2 y 3, respectivamente.

Cualquier silano añadido al activador ha sido hidrolizado o condensado parcial o totalmente. Opcionalmente, el pH de la solución acuosa se ajustó en este caso.

Tipos de silano que tienen cada uno al menos un grupo orgánico:

- 1 alcoxilano A
- 2 alcoxilano B
- 5 3 alcoxilano C
- 4 alcoxilano D
- 5 fenilsilano
- 6 ácido silanosuccínico
- 7 silano triaminofuncional
- 10 8 Epoxisilano.

Como agente estabilizante, pirofosfato (s), tripolifosfato (s), agente espesante y/o al menos uno de los aditivos Nos. 9 a 11 se han usado en los agentes de activación.

Aditivo No.:

- 15 9 1-Hidroxietilen(ácido 1,1-difosfónico)
- 10 sílice amorfa
- 11 copolímero de ácido carboxílico.

- 20 Se presenta en las tablas la estabilidad a la temperatura con los valores del peso de recubrimiento de la capa de fosfato de zinc que se producen posteriormente en los experimentos, a una temperatura de baño de activación de, por ejemplo 40°C, sin que se haya excedido el rango de 1.5 - 3 g/m², con la vida útil del baño respectiva en evaluación continua. El peso del recubrimiento se determinó con un gardómetro.

Además, se determinó radiográficamente, en una muestra de un agente de activación A que apenas contiene agua, que hay presentes sustancias cristalinas, principalmente Na₂HPO₄, Na₂HPO₄·2H₂O y pequeñas cantidades de TiOSO₄. El fosfato de titanio no pudo ser detectado por difracción en polvo.

- 25 El tamaño medio del cristal se estimó de forma aproximada por observación bajo el microscopio electrónico de barrido (SEM) o con imágenes SEM magnificadas apropiadamente.

Tabla 2 – Agentes de activación usados

Contenido en g/L	Composiciones según la invención								
	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	B 9
Mezcla de agentes de activación	0	1	2	3	4	8	11	12	13
Tipo de agente de activación	C	C	C	C	C	C	C	C	C
Ti	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065
PO ₄	0,68	0,45	0,66	0,66	0,62	1,33	1,20	1,10	0,93
P ₂ O ₅	0,51	0,33	0,48	0,48	0,46	0,98	0,88	0,78	0,68
Na ⁺	0,31	0,22	0,31	0,31	0,30	0,64	0,66	0,68	0,66
CO ₃ ²⁻	-	-	-	-	-	-	0,11	0,22	0,36
SO ₄ ²⁻	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016
Tipo de silano	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Contenido de silano	0,015	0,0075	0,0075	0,0075	0,0075	0,0075	0,0075	0,0075	0,0075
Contenido de pirofosfato	No	No	No	No	No	No	No	No	No
Contenido de tripolifosfato	Sí	No							
Aditivo No.	-	-	-	9	9	-	-	-	-
Contenido	-	-	-	0,010	0,050	-	-	-	-
Valor de pH	9,0	9,4	9,8	9,8	9,8	9,9	9,7	9,7	9,5
Estabilidad después de ... horas	144	144	144	144	144	144	144	144	144
Estabilidad ante duración: Calidad	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena
Estabilidad a la temperatura: °C	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Estabilidad a la temperatura: Calidad	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena

Contenido en g/L	Composiciones según la invención																	
	VB 10	VB 11	VB 12	VB 13	VB 14	VB 15	B 16	B 17	B 18									
Mezcla de agentes de activación	1	1	1	1	1	1	1	1	1									
Tipo de agente de activación	C	C	C	C	C	C	C	C	C									
Ti	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065									
PO ₄ ³⁻	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45									
P ₂ O ₅	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33									
Na ⁺	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22									
SO ₄ ²⁻	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016									
Tipo de silano	3	4	5	6	7	8	1	1	1									
Contenido de silano	0,007	0,07	0,017	0,030	0,025	0,008	0,0075	0,0075	0,0075									
Contenido de pirofosfato	No	No	No	No	No	No	No	No	No									
Contenido de tripolifosfato	No	No	No	No	No	No	No	No	No									
Valor de pH	9,9	9,8	10,3	10,3	10,3	9,7	10,5	10,4	10,2									
Estabilidad después de ... horas	48	24	24	24	48	24	144	144	144									
Estabilidad ante duración: Calidad	Regular	Mala	Mala	Mala	Mala	Mala	Muy buena	Muy buena	Muy buena									
Estabilidad a la temperatura: °C	40	40	40	40	40	40	25	30	50									
Estabilidad a la temperatura: Calidad	Regular	Mala	Mala	Mala	Regular	Mala	Muy buena	Muy buena	*Buena									

*Ligero aumento en el peso del recubrimiento

Contenido en g/L	Composiciones según la invención												
	B 19	B 20	B 21	B 22	B 23	B 24	B 25	B 26	B 27				
Mezcla de agentes de activación	1	1	8	9	11	12	13	13a	13				
Tipo de agente de activación	C	C	C	C	C	C	C	C	C				
Ti	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065				
PO ₄	0,45	0,45	1,33	1,34	1,20	1,10	0,93	0,66	0,93				
P ₂ O ₅	0,33	0,33	0,98	0,9858	0,88	0,78	0,68	0,48	0,68				
Na ⁺	0,22	0,22	0,64	0,63	0,66	0,68	0,66	0,31	0,66				
CO ₃ ¹⁻	-	-	-	-	0,11	0,22	0,36	-	0,36				
SO ₄ ²⁻	0,016	-	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016				
Tipo de silano	1	1	1	1	1	1	1	2	2				
Contenido de silano	0,0075	0,0038	0,015	0,015	0,03	0,03	0,015	0,0075	0,027				
Contenido de pirofosfato	No	No	No	No	No	No	No	No	No				
Contenido de tripolifosfato	No	No	No	No	No	No	No	No	No				
Valor de pH	10,1	9,4	9,7	9,8	10	9,8	9,5	9,6	9,6				
Estabilidad después de ... horas	144	48	144	144	72	72	144	144	72				
Estabilidad ante duración: Calidad	Regular**	Regular	Muy buena	Muy buena	gut	gut	Muy buena	Muy buena	Buena				
Estabilidad a la temperatura: °C	60	40	40	40	40	40	40	40	40				
Estabilidad a la temperatura: Calidad	Regular**	Regular	Muy buena	Muy buena	gut	gut	Muy buena	Muy buena	Buena				

**Más ligero aumento en el peso del recubrimiento

Contenido en g/L	Composiciones según la invención				
	B 28	B 29	B 30	B 31	
Mezcla de agentes de activación	14	15	16	17	
Tipo de agente de activación	E	E	E	E	
Ti	0,0095	0,0030	0,0030	0,0031	
PO ₄	0,53	0,73	0,73	0,72	
P ₂ O ₅	0,39	0,52	0,53	0,54	
Na ⁺	0,270	0,089	0,089	0,090	
K ⁺	-	0,45	0,46	0,46	
Ca ²⁺	0,023	0,0078	0,0080	0,0080	
Cu	-	0,0030	-	-	
NO ₃ ¹⁻	0,075	0,024	0,024	0,024	
F ¹⁻	0,022	0,007	0,007	0,007	
SO ₄ ²⁻	-	-	-	-	
Tipo de silano	1	1	1	1	
Contenido de silano	0,0075	0,0075	0,015	0,0075	
Espesante	0,015	0,015	0,015	0,015	
Aditivo No.	11	11	11	11	
Contenido	0,046	0,046	0,046	0,003	
Pirofosfato	No.	Sí	Sí	Sí	

Tripolifosfato	nein	nein	nein	nein	nein	
Valor de pH	9,8	9,8	9,8	9,8	10,1	
Estabilidad después de ... horas	72	144	144	144	144	
Estabilidad ante duración: Calidad	Buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	
Estabilidad a la temperatura: °C	40	40	40	40	40	
Estabilidad a la temperatura: Calidad	Buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	Muy buena	

Contenido en g/L	Composiciones comparativas					
	VB 1	VB 2	VB 3	VB 4	VB 5	VB 6
Mezcla de agentes de activación	0	17	1	1	1	1
Tipo de agente de activación	C	E	C	C	C	C
Ti	0,0065	0,0031	0,0065	0,0065	0,0065	0,0065
PO ₄	0,68	0,72	0,45	0,45	0,45	0,45
P ₂ O ₅	0,51	0,54	0,33	0,33	0,33	0,33
Na ⁺	0,31	0,09	0,22	0,22	0,22	0,22
K ⁺	-	0,46	-	-	-	-
Ca ²⁺	-	0,008	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-
NO ₃ ¹⁻	-	0,024	-	-	-	-
F ¹⁻	-	0,007	-	-	-	-
SO ₄ ²⁻	0,016	-	0,016	0,016	0,016	0,016
Tipo de silano	-	-	-	-	-	-
Contenido de silano	-	-	-	-	-	-
Espesante	-	0,015	-	-	-	-
Aditivo No.	-	11	-	9	10	11
Contenido	-	0,003	-	0,050	0,006	0,050

Pirofosfato	No	Sí	No	No	No	No	No
Tripolifosfato	No	No	No	No	No	No	No
Valor de pH	9,0	9,8	9,4	9,1	9,1	9,1	9,1
Estabilidad después de ... horas	24	48	24	48	24	48	48
Estabilidad ante duración: Calidad	Mala	Regular	Mala	Regular	Mala	Regular	Regular
Estabilidad a la temperatura: °C	40	40	40	40	40	40	40
Estabilidad a la temperatura: Calidad	Mala	Regular	Mala	Regular	Mala	Regular	Regular

Los ejemplos de la invención B1 a B9 y B16 a B27 y los ejemplos comparativos VB10 a VB15 se refieren a las denominadas activaciones en polvo y los ejemplos B28 a B31 se refieren a las denominadas activaciones líquidas. Para los experimentos de recubrimiento con fosfato, se usaron las soluciones de fosfatación I a V en la inmersión. Además de nitrato, principalmente contenían nitrito, nitroguanidina o peróxido de hidrógeno como aceleradores. Como cationes, además de iones de metales alcalinos, iones de hierro y cationes lixiviados de superficies metálicas, esencialmente contenían solo zinc, manganeso y níquel en soluciones de fosfatación típicas bajas en zinc. Como aniones, contenían parcialmente hexafluoruro de silicio y pequeñas cantidades de fluoruro libre. La aplicación de la

5

- fosfatación I a V se llevó a cabo mediante inmersión. Sus valores de FS ácido libre variaron de 1.4 a 1.7, sus valores de GS totales de acidez variaron de 22 a 28, sus valores totales de GSF de ácido de Fischer variaron de 15 a 20, y sus valores S como la relación de FS a GSF estaban aproximadamente en el rango de 0.07 a 0.10. El peso de la capa se determinó gravimétricamente pesando antes y después del decapado de la capa de fosfato, del decapado de aleaciones de aluminio con ácido nítrico, sobre superficies de acero y zinc con solución de dicromato de amonio. Los diversos agentes fosfatantes parecían similares y similarmente buenos, pero las formas cristalinas y los tamaños de cristal de los cristales de fosfato variaban significativamente. Siempre hubo buenos o incluso muy buenos recubrimientos de fosfato.
- 5
- 10 Tabla 3: Recubrimientos y resultados de pruebas en recubrimientos usando soluciones de fosfatación en activación y fosfatación durante 5 días cada uno

	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	B 9
Tipo de lámina	CRS	CRS	CRS	CRS	CRS	CRS	CRS	CRS	CRS
Tipo de Activación	C	C	C	C	C	C	C	C	C
Agente de activación Nº	17	1	2	3	4	8	11	12	13
Peso del recubrimiento g/m ² Inicio	1,7	1,7	1,5	1,5	1,5	1,8	1,6	1,3	1,7
Peso de recubrimiento g/m ² final	2,0	2,0	1,8	1,5	1,6	2	1,5	1,7	1,7
Grado de cobertura visualmente en %	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Apariencia	uniforme	uniforme	uniforme	uniforme	uniforme	uniforme	uniforme	uniforme	uniforme
Tamaño medio cristal µm inicio	<5	5	5	5	5	5	5	<5	5
Tamaño medio cristal µm final	<5	5	5	5	5	5 - 10	5	<5	5
Prueba de corrosión:									
Prueba de niebla salina DIN EN ISO 9227 durante 1008 h	U < 1	-	U < 1	U < 1	-	-	-	-	U < 1
Prueba de cambio climático VDA VDA 621-415 durante 10 rondas	1,7	-	1,5	1	-	-	-	-	1,9
Prueba CASS DIN EN ISO 9227 CASS	< 1	-	< 1	< 1	-	-	-	-	< 1
Prueba filiforme DIN EN 3665	0,6 - 0,8 1,8 - 3,2	-	0,5 - 0,7 3,0 - 4,5	0,3 - 0,5 2,8 - 3,8	-	-	-	-	0,9-1,3 2,5-3,8

Caída de rocas según DIN EN ISO 20567-1 n. 10 rondas VDA	1,5	-	1,5	2	-	-	-	-	-	1,5
Pruebas de adhesión a la pintura:	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	B 9	
Corte transversal según BMW GS 90011	1	-	1	1	-	-	-	-	1	
Tipo de lámina	VB 10	VB 11	VB 12	VB 13	VB 14	VB 15	B 16	B 17	B 18	
Tipo de activador	CRS	CRS	CRS	CRS	CRS	CRS	CRS	CRS	CRS	
Tipo de activador	C	C	C	C	C	C	C	C	C	
Agente de activación N°	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Peso del recubrimiento g/m2 Inicio	2,5	3,5	4,1	4,4	2,5	5,3	2,5	5	3	
Peso del recubrimiento g/m2 Final	5,5	> 5,5	>7	>7	3	>7	3,8	5	4,4	
Grado de cobertura visualmente	100	80	70	80	100	70	100	70	100	
Apariencia	uniforme	-	-	-	uniforme	-	uniforme	-	uniforme	
Tamaño medio cristal µm inicio	5	15	25	25	5 - 10	25	15	60	20	
Tamaño medio cristal µm Final	60	40	> 60	> 60	10 - 15	> 60	20	60	25 - 30	
Tipo de lámina	B 19	B 20	B 21	B 22	B 23	B 24	B 25	B 26	B 27	
Tipo de activador	CRS	CRS	CRS	CRS	CRS	CRS	CRS	CRS	CRS	
Tipo de activador	C	C	C	C	C	C	C	C	C	
Agente de activación N°	1	1	8	9	11	12	13	13a	13	

Peso del recubrimiento g/m2 Inicio	2,2	2,1	2	3	1,8	2,0	1,4	1,4	1,7
Peso del recubrimiento g/m2 Final	1,8	1,6	3,1	4,7	1,7	2,2	4,5	4,4	1,6
Grado de cobertura visualmente %	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Apariencia	uniforme								
	B 19	B 20	B 21	B 22	B 23	B 24	B 25	B 26	B 27
Tamaño medio cristal µm inicio	5	5	5	10 - 15	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Tamaño medio cristal µm Final	5	5	10 - 20	25	5	< 10	20	25	< 5
Prueba de corrosión:									
Prueba de niebla salina DIN EN ISO 9227 durante 1008 h	-	-	-	U < 1	-	-	-	-	U < 1
Prueba de cambio climático VDA 621-415 durante 10 rondas	-	-	-	1,5	-	-	-	-	1,5
Prueba CASS DIN EN ISO 9227 CASS	-	-	-	< 1	-	-	-	-	< 1
Prueba filiforme DIN EN 3665	-	-	-	0,4-0,5	-	-	-	-	0,9-1,3
				2,6-3,9					2,6-4,1
Caída de rocas según DIN EN ISO 20567-1 n. 10 rondas VDA	-	-	-	1,5	-	-	-	-	1,5
Pruebas de adhesión a la pintura:									

Corte transversal según BMW GS 90011	-	-	-	1	-	-	-	-	-	1
Tipo de lámina	B 28	B 29	B 30	B 31	CRS	CRS	CRS	CRS	VB 1	VB 2
Tipo de activador	E	E	E	E	E	E	E	E	C	E
Agente de activación N°	14	15	16	17	17	17	17	17	1	17
Peso del recubrimiento g/m2 Inicio	2,8	2,1	2,2	1,7	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,5
Peso del recubrimiento g/m2 Final	3,5	2,5	2,4	2,0	2,4	2,4	2,0	4,8	4,8	4,2
Grado de cobertura visualmente	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Apariencia	B 28	B 29	B 30	B 31	uniforme	uniforme	uniforme	uniforme	VB 1	VB 2
Tamaño medio cristal µm inicio	10	< 5	< 5	< 5	uniforme	uniforme	uniforme	uniforme	uniforme	uniforme
Tamaño medio cristal µm Final	15 - 25	5	5	< 5	5	5	< 5	< 5	5	10
Prueba de corrosión:										
Prueba de niebla salina DIN EN ISO 9227 durante 1008 h	-	-	-	U < 1	U < 1	U < 1	U < 1	U < 1	U < 1	-
Prueba de cambio climático VDA VDA 621-415 durante 10 rondas	-	-	-	1,7	1,7	1,7	1,7	1,8	1,8	-
Prueba CASS DIN EN ISO 9227 CASS	-	-	-	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	-
Prueba filiforme DIN EN 3665	-	-	-	0,9-1,5	0,9-1,5	0,9-1,5	0,9-1,5	0,3 - 0,4	0,3 - 0,4	-
Caída de rocas según DIN EN ISO 20567-1 n. 10 rondas VDA	-	-	-	2,8-4,1	2,8-4,1	2,8-4,1	2,8-4,1	2,8 - 3,5	2,8 - 3,5	-
Pruebas de adhesión a la pintura:										
Corte transversal según BMW GS 90011	-	-	-	1	-	-	-	1	1	-

Cuanto menores sean los valores de las pruebas de corrosión y adhesión a la pintura, mejores serán los resultados. En estos ensayos se descubrió que los resultados de la corrosión y los resultados de adhesión a la pintura eran en parte un poco mejores, pero nunca peores, si se usaba la activación de acuerdo con la invención en lugar de la activación de acuerdo con la técnica anterior.

- 5 Los tamaños de cristal de fosfato de zinc en los ejemplos de la invención eran parcialmente ligeramente más pequeños o incluso significativamente más pequeños que en los ejemplos comparativos.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fosfatar superficies metálicas, para el cual las superficies metálicas antes de la fosfatación se tratan con un agente de activación coloidal acuoso basado en fosfato y titanio, en donde el agente de activación comprende al menos un compuesto de silicio soluble en agua que tiene al menos un grupo orgánico, seleccionado entre bis(3-trimetoxisililpropil)amina y bis(3-trietoxisililpropil)amina, más particularmente como silano/silanol/siloxano/polisiloxano hidrolizado y/o condensado, teniendo el contenido total de los compuestos de silicio solubles en agua al menos un grupo orgánico en el agente de activación en el intervalo de 0.0001 a 0.2 g/L, calculado en cada caso como silano y/o como compuesto de partida que contiene silicio principalmente correspondiente, y en donde el agente de activación coloidal acuoso se prepara a partir de un agente de activación coloidal acuoso (precursor A) por medio de un agente de activación en polvo (precursor B) y, a continuación, antes de la aplicación a las superficies metálicas, se disuelve en agua y se dispersa (agente de activación C), o se prepara a partir de un agente de activación coloidal acuoso (precursor A) mediante un agente de activación coloidal acuoso (precursor D) y, posteriormente, antes de su aplicación a las superficies metálicas, se diluye en agua (agente de activación E).
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se añade al menos una sustancia tal como, por ejemplo, en cada caso al menos un biocida, tensioactivo, estabilizante y/o aditivo para el ajuste del pH particularmente cuando se disuelve y se dispersa o cuando se diluye.
3. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el agente de activación coloidal acuoso comprende fosfato de titanio, ortofosfato, metal alcalino y opcionalmente al menos un estabilizante y/o un adyuvante adicional.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el contenido de titanio del agente de activación acuoso está en el intervalo de 0.0001 a 10 g/L.
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el contenido de fosfato, calculado como PO_4 , del agente de activación acuoso, está en el intervalo de 0.005 a 300 g/L.
6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el fosfato está presente en el agente de activación coloidal acuoso en forma de fosfato de titanio, fosfato de titanilo, fosfato disódico y/o fosfato dipotásico.
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el contenido total de cobalto, cobre y/o níquel del agente de activación acuoso está en el intervalo de 0.00001 a 0.1 g/L.
8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el agente de activación comprende en cada caso al menos un polisacárido aniónicamente modificado, copolímero orgánico soluble en agua, ácido carboxílico, ácido fosfónico, ácido difosfónico, ácido trifosfónico, ácido polifosfónico, polielectrolito y/o sus derivados.
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el agente de activación también incluye una mezcla de agentes de limpieza, al menos un agente tensioactivo y/o al menos un hidrótrofo.
10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el agente de activación también incluye en cada caso al menos un biocida, agente humectante, suavizante, agente complejante, secuestrante y/o marcador.
11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el agente de activación es una solución coloidal o dispersión coloidal o un agente de activación en polvo, estando disuelto y dispersado este último para usar en un método de recubrimiento.
12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el agente de activación se aplica a una temperatura en el intervalo de 10 a 80°C a las superficies metálicas.
13. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el agente de activación se aplica por inundación, recubrimiento por flujo, pulverización, inmersión y/o laminación y opcionalmente por exprimido a las superficies metálicas.
14. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las superficies metálicas antes de la activación se limpian, desengrasan y/o se decapan y/o después de la activación y antes de la fosfatación se lavan con agua.
15. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las superficies metálicas después de la activación se fosfatan, se vuelven a enjuagar y/o se proveen con al menos un recubrimiento orgánico.

- 5 16. Un agente de activación coloidal acuoso basado en fosfato de titanio y en al menos otro fosfato que no contiene titanio, para tratar superficies metálicas antes de la fosfatación, en donde el agente de activación comprende al menos un compuesto de silicio soluble en agua que tiene al menos un grupo orgánico, seleccionado entre bis(3-trimetoxisililpropil)amina y bis(3-trietoxisililpropil)amina, más particularmente como silano/silanol/siloxano/polisiloxano hidrolizado y/o condensado, teniendo el contenido total de los compuestos de silicio solubles en agua al menos un grupo orgánico en el agente de activación, en el rango de 0.0001 a 0.2 g/L, calculado en cada caso como silano y/o como el compuesto de partida que contiene silicio correspondiente presente principalmente.
- 10 17. El agente de activación coloidal acuoso de acuerdo con la reivindicación 16, que es un agente de activación coloidal C acuoso, preparado a partir de un agente de activación coloidal A acuoso por medio de un agente de activación en polvo B y para lo cual el agente de activación en polvo B se ha disuelto y dispersado en agua para su aplicación, o es un agente de activación coloidal E, que se ha preparado a partir de un agente de activación coloidal A a través de un agente de activación coloidal D y para el cual el agente de activación E se ha preparado por dilución con agua, en donde el término "coloidal" se refiere solo a coloides de fosfato de titanio.
- 15 18. El uso de un agente de activación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 y 17 en una composición de limpieza.
19. El uso de los sustratos recubiertos por el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 como alambre, malla de alambre, banda, panel, perfil, revestimiento, parte de un vehículo o aeronave, elemento para un electrodoméstico, elemento en la construcción, marco, elemento de barandilla, elemento de radiador o elemento de valla, parte conformada de geometría compleja, o parte pequeña.