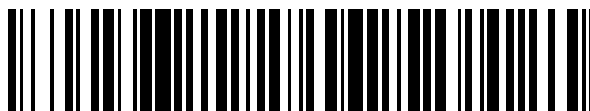


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 434**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/06** (2006.01)  
**B05D 7/16** (2006.01)  
**C23C 22/40** (2006.01)  
**C23C 22/42** (2006.01)  
**C23C 22/46** (2006.01)  
**C23C 22/83** (2006.01)  
**C01B 33/32** (2006.01)  
**C23C 22/53** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2014** E **14200636 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019** EP **3040445**

54 Título: **Composición de pasivación que comprende un compuesto de silicato modificado con silano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**31.07.2019**

73 Titular/es:  
**EWALD DÖRKEN AG (100.0%)**  
**Wetterstrasse 58**  
**58313 Herdecke, DE**

72 Inventor/es:  
**MÜLLER, MELANIE;**  
**ROTH, MARCEL y**  
**KLÜPPEL, INGO**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 721 434 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**

Composición de pasivación que comprende un compuesto de silicato modificado con silano

La invención se refiere a una composición de pasivación que contiene compuestos de silicato modificados con silano y a un procedimiento para preparar un silicato modificado con silano y un sustrato metálico revestido con esta composición de pasivación.

En composiciones de pasivación conocidas para revestir contra la corrosión sustratos metálicos se utilizan frecuentemente silicatos y silanos. Se ha encontrado que para revestimientos anticorrosivos son más adecuados compuestos de silicato modificados con silano que una mezcla de los silanos y silicatos por separado. Los compuestos de silicato modificados con silano que se han obtenido por hidrólisis alcalina del silano monomérico en soluciones de silicato, por ejemplo en vidrios solubles, se aplican –como se enseña en el documento EP 2 216 371 A1– en el rango alcalino. Los revestimientos ácidos que contienen partículas de sílice coloidal se obtienen por hidrólisis ácida de silanos en soles ácidos de sílice.

En los documentos WO2014/082287 A1 y WO2006/079516 A2 se dan a conocer compuestos de silicato modificados con silano que se han obtenido por hidrólisis ácida del silano en presencia de un silicato.

El documento DE 198 14 605 A1 describe, dependiendo del compuesto de silicato utilizado, una hidrólisis en medio alcalino o en medio ácido.

Los documentos KR 100 573 586 B1 o KR 10 2005 005 9816 A dan a conocer una hidrólisis de silanos y silicatos en medio fuertemente ácido y un posterior ajuste de la composición de pasivación a un valor de pH menos ácido. Sin embargo, con vidrios solubles no es posible la hidrólisis en medio ácido incluso con un ajuste posterior a un valor de pH menos ácido, ya que los silicatos floculan.

Ninguna de las alternativas conocidas en el estado de la técnica explota por completo el potencial efecto anticorrosivo de los compuestos de silicato modificados con silano. Por lo tanto, es misión de la invención proponer una composición de pasivación mejorada, preparada utilizando compuestos de silicato modificados con silano, y un procedimiento mejorado para preparar compuestos de silicato modificados con silano.

La composición de pasivación según la invención para un sustrato metálico, que comprende en disolución acuosa ácida un compuesto de silicato modificado con silano en el rango alcalino de pH, se puede obtener por hidrólisis y/o condensación al menos parcial de al menos un silano en presencia de al menos un silicato a un valor de pH igual o mayor que 8, y posterior ajuste de un valor de pH igual o menor que 7 por adición de ácido.

Conforme a la invención, el procedimiento para producir un silicato modificado con silano se lleva a cabo con los pasos que abarcan una hidrólisis al menos parcial de un silano en presencia de un compuesto de silicato y una condensación al menos parcial del silano hidrolizado con el silicato a un valor de pH igual o mayor que 8, para dar un silicato modificado con silano, y a continuación un ajuste de un valor de pH igual o menor que 7 por adición de ácido.

En el marco de los trabajos para la invención se ha hallado que los compuestos de silicato modificados con silano originados por hidrólisis alcalina tienen un excelente efecto anticorrosivo. El silano o siloxano se une al silicato por hidrólisis y/o condensación en el medio alcalino como cadena lateral covalente. Cuando, en relación con la descripción de esta invención, se emplean también por separado los términos hidrólisis y condensación, estos designan en cada caso todas las reacciones que tienen lugar en la preparación del compuesto de silicato modificado con silano. No obstante, el efecto anticorrosivo no se desarrolla aún por completo si la composición de pasivación con estos compuestos de silicato modificados con silano, hidrolizados alcalinamente, se aplica sobre el sustrato metálico con un valor de pH también ajustado alcalinamente. Sin embargo, si a la hidrólisis o condensación parcial o completa en medio alcalino le sigue la acidificación conforme a la invención hasta un valor de pH igual o menor que 7, se manifiesta entonces un efecto anticorrosivo adicionalmente mejorado de una composición de pasivación acuosa ácida que comprende silicatos modificados con silano en medio alcalino.

Constituye un efecto inesperado de la invención que vidrios solubles, que se hidrolizan o se condensan en medio alcalino con un silano o siloxano o sus mezclas, puedan acidificarse a un valor de pH de 7 o inferior sin que se produzca precipitación del vidrio soluble. Esto es particularmente evidente cuando se utiliza silicato de litio o polisilicato de litio y cuando se utiliza una mezcla de vidrios solubles que contienen silicato de litio o polisilicato de litio. La composición de pasivación que contiene, en mezcla con ácido, el compuesto de silicato modificado con silano, producido conforme a la invención en medio alcalino por hidrólisis y/o condensación del silano, se puede emplear como eficaz revestimiento de protección contra la corrosión a valores de pH de pH 7 o inferior, típicamente a valores ácidos de pH de pH 6 como máximo o de hasta pH 5. Se prefiere ajustar en la acidificación un valor de pH entre 2 y 4, que se puede alcanzar y mantener sin que se produzca precipitación o floculación del compuesto de silicato modificado con silano.

Se puede ver como una posible razón para la protección mejorada contra la corrosión que se consigue con la composición de pasivación acuosa ácida conforme a la invención, el que la composición ácida de pasivación conforme a la invención ataca la superficie metálica del sustrato, con lo cual se incorporan en la pasivación iones

metálicos disueltos procedentes de la superficie del sustrato. Mediante EEDL (espectroscopía de emisión óptica por descarga luminiscente, también denominada GD-OES, por sus siglas en inglés), por ejemplo, se pueden detectar en la capa de pasivación tales iones metálicos, por ejemplo iones de cinc, de hierro y/o de magnesio, que son detectables en forma de silicato de cinc, de hierro y/o de magnesio. El ataque a la superficie metálica del sustrato, efectuado por el ácido de la composición de pasivación conforme a la invención, crea una superficie químicamente definida y puede interpretarse perfectamente como un paso de limpieza ácida. Además, la superficie metálica se nivela y se mejora la adhesión de la capa de pasivación.

Ya se pone de manifiesto un efecto ventajoso cuando se realiza en disolución acuosa, en medio alcalino, solamente una hidrólisis o condensación parcial de silano en presencia de silicato. Sin embargo, frecuentemente la hidrólisis o condensación del silano en presencia de silicato, para dar un compuesto de silicato modificado con silano, se lleva a cabo por completo en medio alcalino. A la acidificación hasta un valor de pH de 7 o inferior puede seguir una hidrólisis parcial de silano y silicato en disolución acuosa alcalina, y hasta una hidrólisis completa, si se desea. Por lo tanto, la invención permite una ejecución del procedimiento rica en variantes, de manera que los compuestos de silicato modificados con silano pueden adaptarse individualmente en cada caso a los requisitos de la composición de pasivación.

El ajuste de un valor de pH de 7 o inferior, es decir, un valor de pH ácido, se lleva a cabo para la composición de pasivación conforme a la invención por adición de ácido a la disolución alcalina acuosa que contiene compuestos de silicato modificados con silano total o parcialmente hidrolizados o condensados. El ajuste del valor de pH se puede realizar con ácidos inorgánicos o con ácidos orgánicos o con una mezcla de ácidos. Después de la adición de ácido se ajusta el valor de pH preferiblemente a un valor entre pH 2 y pH 5. Para la acidificación se emplean preferiblemente ácidos que contengan fósforo, tales como, por ejemplo, ácido difosfórico, ácidos fosfónicos o ácidos difosfónicos, o una mezcla de estos ácidos. Resulta ventajoso, por ejemplo, el empleo de ácido (1-hidroxietano-1,1-diil)bifosfónico, ácido 2-fosfonobutanil-1,2,4-tricarboxílico, ácido aminotrimetilenfosfónico, ácido etilendiamino-tetrametilenfosfónico, ácido hexametilendiaminotetrametilenfosfónico, ácido hidroxietilaminodimetilenfosfónico, ácido 2-fosfonobutano-1,2,3-tricarboxílico, ácido bishexametilentriaminopentametilenfosfónico, ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico o ácido 1-hidroxietano-(1,1-difosfónico) [HEDP], sus mezclas o su mezcla con ácido fosfórico o fosfónico. El uso de estos ácidos en la composición de pasivación conforme a la invención tiene un efecto positivo sobre la acción anticorrosiva. Como alternativa, o mezclados con ácidos que contienen fósforo, se pueden utilizar ácidos inorgánicos tales como ácido nítrico o ácido sulfúrico, y también ácidos orgánicos tales como, por ejemplo, ácido acético, ácido acrílico, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido benzoico, ácido succínico, ácido maleico, ácido salicílico, ácido aminosalicílico, ácido nicotínico, ácido fórmico, ácido málico, ácido tartárico, ácido ascórbico, ácido propiónico, ácido láctico, ácido ftálico. Según una realización particularmente ventajosa del procedimiento conforme a la invención, la acidificación se lleva a cabo teniendo en consideración el sustrato metálico, hasta un valor de pH óptimo para este sustrato. Este óptimo específico para el material se puede determinar con algunos ensayos orientativos.

Para preparar la composición de pasivación acuosa ácida conforme a la invención, se prefiere particularmente el uso de polisilicato de litio. Si se emplea polisilicato de litio en disolución acuosa para preparar un compuesto de silicato modificado con silano, se ajusta sin acción adicional un valor de pH alcalino, por encima de pH 9 a pH 12, que es completamente suficiente para una hidrólisis parcial o total en medio alcalino. No obstante, para el procedimiento conforme a la invención y para preparar la composición de pasivación conforme a la invención también son adecuados vidrios solubles tales como silicato de sodio, de  $\text{NH}_4$  y/o de potasio, tanto solos como en mezcla, pero especialmente también mezclados con polisilicato de litio.

Para preparar los compuestos de silicato modificados con silano conformes a la invención, que se emplean en la composición de pasivación, se utiliza ventajosamente un silano con funcionalidad epoxi, con funcionalidad fenoxi, con funcionalidad vinilo o con funcionalidad amino. En particular, para formar un revestimiento protector contra la corrosión son adecuados alquilalcoxisilanos, en este caso: mono-, di- o trialquilalcoxisilanos, por separado o mezclados, en combinación con silicatos. Se prefiere particularmente el empleo de silanos que tengan al menos un enlace Si-C, es decir, un enlace entre un átomo de silicio y uno de carbono. Se pueden emplear diferentes silanos juntos en una mezcla. Son silanos particularmente adecuados metacriloximetiltrimetoxisilano, metacriloximetiltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano y también 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-ciclohexilaminometiltriethoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-(2-aminometilamino)propiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, vinildimetoximetilsilano, viniltriethoxisilano, viniltriacetoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, (metacriloximetil)metildimetoxisilano, metacriloximetiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltriacetoxisilano, N-metil-[3-(trimetoxisilil)propil]carbamato, N-trimetoxisililmetil-O-metilcarbamato, N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metilcarbamato, tris[3-(trimetoxisilil)propil]isocianurato, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, dimetildimetoxisilano, dimetildietoxisilano, trimetiletoxosilano, isoociltrimetoxisilano, isoociltriethoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, (ciclohexil)metildimetoxisilano, dicitlopentildimetoxisilano, feniltriethoxisilano, triacetoxietilsilano, 1,2-bis(trietoxisilil)etano.

El silano se utiliza ya sea solo o en mezcla con otros silanos. Preferiblemente, el silano se emplea como monómero, pero también es posible utilizar un oligómero, es decir, siloxano, o bien se puede hidrolizar y/o condensar una mezcla de silano y siloxano en presencia de un silicato o de una mezcla de silicatos. Si, en relación con esta invención, se mencionan o describen silicatos modificados con silano, con ello se quiere significar siempre y se engloba también el uso de silicatos modificados con siloxano. Los silicatos modificados con silano o modificados con siloxano se pueden detectar con métodos analíticos corrientes tanto en la composición de pasivación acuosa como también en forma de revestimiento seco sobre el sustrato metálico, típicamente por medio de cromatografía de iones, cromatografía de filtración en gel, espectroscopía infrarroja, de masas o de RMN, por ejemplo. Se detectan en particular enlaces Si-O-Si-R covalentes (Si: silicio, O: oxígeno, R = hidrógeno o radical orgánico) en el esqueleto de silicato modificado con silano.

Según una realización alternativa, la preparación de silicatos modificados con silano por hidrólisis o condensación en el rango alcalino de pH se puede llevar a cabo también empleando oligómeros o polímeros que comprendan silanos mutuamente reticulados a través de grupos laterales orgánicos reactivos. Estos oligómeros o polímeros que se utilizan para la modificación de los silicatos son portadores de 1 a 3 grupos laterales orgánicos reactivos, con preferencia solamente un grupo lateral reactivo. Por lo demás, estos oligómeros o polímeros que están constituidos por silanos comprenden otros grupos laterales, preferiblemente grupos alcoxi o silanol. El grupo reactivo preferido de los grupos laterales se selecciona del grupo que abarca grupos epoxi, amino, acrilato, isocianato, alcohol, ácido o éster. También se pueden emplear mezclas de oligómeros o polímeros de silano con grupos reactivos de las cadenas laterales distintos de los arriba mencionados. También se puede producir reticulación a través del grupo lateral si están presentes enlaces dobles y triples. Si hay que modificar un silicato con un oligómero o polímero basado en un silano, se recomienda primeramente preparar el oligómero o polímero mediante hidrólisis o condensación de los silanos y a continuación realizar la hidrólisis o condensación alcalina para preparar los silicatos modificados con silano en presencia del silicato, preferiblemente polisilicato de litio.

Se debe considerar como una realización autónoma y ventajosa de la invención el que un silicato modificado con silano en un primer paso como se ha descrito más arriba, se modifique ulteriormente en un segundo paso mediante reacción adicional con un tetraalcoxisilano, por ejemplo tetrametoxisilano. La modificación adicional del silicato ya modificado con silano se lleva a cabo para conseguir, por ejemplo, uno o varios de los siguientes efectos: se incrementa el peso molecular, se eleva la densidad de reticulación y/o se aumenta la reactividad. La posterior hidrólisis con un tetraalcoxisilano se lleva a cabo en las mismas condiciones que se han descrito aquí en relación con el primer paso de la modificación con silano.

El silano y el silicato se emplean en disolución acuosa en las siguientes proporciones: el silano o el siloxano se pueden emplear en una cantidad de 1% en peso a 99% en peso, referida a la cantidad total del silicato y el silano utilizados para la hidrólisis y/o condensación. Sin embargo, compuestos de silicato modificados con silano que comprenden solo pequeñas cantidades de silano, por ejemplo hasta 20% en peso, muestran ya una protección contra la corrosión claramente mejorada. Son muy adecuados silicatos modificados con silano en los cuales la proporción del silano se sitúa en 20% en peso o más, preferiblemente entre 40% en peso y 60% en peso. En la preparación de los silicatos modificados con silano se emplean el silano y el silicato, en cada caso, ventajosamente en una relación en peso de 0,1:1 a 2,5:1, preferiblemente de 0,4 a 1:1. En este caso se puede emplear el silano como compuesto único o bien como una mezcla de silanos, y lo mismo se aplica al silicato, prefiriéndose el uso de silicato de litio, ya sea solo o bien en una mezcla de silicatos. El contenido de sólidos de la composición de pasivación producida por el procedimiento conforme a la invención se sitúa entre 1% y 70%. Ventajosamente, el contenido de sólidos se sitúa entre 1% y 50%, de manera particularmente ventajosa entre 2% y 40%.

Mediante la hidrólisis y condensación conjunta de silicatos y silanos o siloxanos en disolución acuosa a un valor de pH igual o mayor que 8 se produce, por un lado, la formación de los silicatos modificados con silano o modificados con siloxano. Opcionalmente se puede continuar la hidrólisis después de acidificar a un valor de pH igual o menor que 7. Por otro lado, se pueden eliminar los alcoholes que se liberan debido a la hidrólisis alcalina y eventualmente ácida que tiene lugar en el proceso, de modo que se pueden proporcionar composiciones acuosas ácidas que tienen un bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (bajas en COV) o que están libres de compuestos orgánicos volátiles (libres de COV). Los alcoholes liberados por la hidrólisis se pueden eliminar, por ejemplo, mediante filtración por ultramembrana u ósmosis inversa, pero también mediante destilación, por ejemplo destilación a vacío. Las composiciones acuosas alcalinas o acidificadas típicas según la invención, para la pasivación de sustratos metálicos, contienen como máximo 1% en peso de alcohol, preferiblemente como máximo 0,3% en peso de alcohol. Además, la eliminación del alcohol también favorece la reacción de hidrólisis o condensación del silano, o del silano con el silicato.

La hidrólisis y la condensación en medio alcalino se llevan a cabo generalmente en las siguientes condiciones: la hidrólisis y la condensación tienen lugar a temperatura ambiente, por adición lenta, en la mayoría de los casos durante varias horas, hasta 12 horas como máximo, del silano o mezcla de silanos al silicato, y con agitación constante. Una vez terminada la adición, ventajosamente se continúa agitando durante cierto tiempo. La reacción puede tener lugar durante un período de 1 a 48 horas. La agitación adicional después de finalizada la hidrólisis o condensación también se lleva a cabo asimismo durante al menos 1 hora, pero también puede continuarse durante hasta 24 horas, por ejemplo para mejorar las propiedades de aplicación.

Por regla general, la acidificación se realiza también a temperatura ambiente. A la mezcla de silicato y silano, total o parcialmente hidrolizada y/o condensada, se le añade lentamente, con agitación constante, el ácido o la mezcla de ácidos; la acidificación puede requerir también de 1 a 10 horas. Durante este tiempo se controla constantemente el valor de pH y se detiene la adición cuando se alcanza el valor de pH deseado. Ventajosamente, todavía se continúa agitando durante algún tiempo, de 1 a 24 horas, incluso después de la acidificación, para mejorar las propiedades de aplicación.

Como alternativa, también es posible dejar almacenado durante hasta 6 meses el hidrolizado alcalino de silano y silicato, ventajosamente hasta 3 meses, y acidificarlo solo después de este tiempo. Por lo tanto, es posible desacoplar la producción de silicatos modificados con silano, total o parcialmente hidrolizados o condensados en medio alcalino, de manera que la acidificación pueda tener lugar, sin merma de calidad, de manera desplazada en el tiempo. Incluso después de un tiempo de almacenamiento de 3 o 6 meses y solo después de la acidificación, se obtiene un hidrolizado o condensado dotado de excelentes propiedades de protección contra la corrosión.

Según un desarrollo ventajoso de la invención, la composición de pasivación comprende uno o varios compuestos de titanato y/o circonato. El compuesto de titanato y/o circonato se puede hidrolizar o condensar con el silano, ya sea en presencia del silicato o bien, previamente, en una reacción solo entre el silano y el compuesto de titanato y/o circonato. Si el compuesto de titanato y/o circonato se hidroliza o se condensa de antemano, total o parcialmente, con el silano o el siloxano, esto se puede realizar, por ejemplo, como se describe en el documento US 5.849.110. Si el compuesto de titanato y/o circonato se agrega en presencia del silicato, esto se puede efectuar ya sea en la hidrólisis alcalina o bien solo después de la acidificación. Ciertamente, el compuesto de titanato y/o circonato se incorpora menos en el esqueleto de silicato modificado con silano cuanto más tarde se agregue; por lo tanto, la incorporación es más baja si el compuesto de titanato y/o circonato se agrega solamente después de la acidificación del compuesto de silicato modificado con silano, sobre todo si la hidrólisis o condensación generalmente ya se ha completado en gran medida en ese momento. Sin embargo, incluso con una adición tardía de titanatos o circonatos o de mezclas de titanatos y/o circonatos, se puede observar una mejora en el efecto anticorrosivo. El titanato y/o el circonato están presentes frecuentemente en forma de nanopartículas.

Si el compuesto de titanato y/o circonato se agrega al silicato simultáneamente con el silano, también es posible formar un enlace covalente entre el compuesto de titanato y/o circonato y el silicato, comparable al enlace covalente entre el silano y el silicato. También es posible, y se prefiere en el marco de la invención, un enlace covalente a grupos silano unidos al silicato. Por lo tanto, el polímero resultante presenta en las cadenas laterales, en representación simplificada, los elementos estructurales "(vidrio soluble)-Si-O-Ti-R" o bien "(vidrio soluble)-Si-O-Zr-R", en donde las mismas letras tienen el mismo significado que se ha indicado más arriba y en donde Ti representa titanio y Zr representa circonio.

Son titanatos y circonatos particularmente adecuados los monoalquiltrialcoxítitanatos, dialquildialcoxítitanatos, trialquilmonoalcoxítitanatos y tetraalcoxítitanatos tales como, por ejemplo, titanato de tetra-n-butilo, trisoestearoilisopropóxido de titanio, trioleiltitanato de isopropilo, dimetacrilisoestearoilítitanato de isopropilo, tris(dodecibencenosulfonato)isopropóxido de titanio, tris(dioctilfosfato)isopropóxido de titanio, trimetacrilato-metoxietoxietóxido de titanio, tris(acrilato-O)(propan-2-olato)titanio, bis[2-[(2-aminoetil)amino-kN]-etanolato-kO][2-[(2-aminoetil)amino]-etanolato-kO](2-propanolato)titanio, bis(dioctilfosfato-O)[etano-1,2-diolato(2-)-O,O']titanio y titanato de di(dioctilpirofosfato)etileno. Los compuestos de titanio y/o circonio también se pueden añadir en forma de complejos o sales para preparar la composición de pasivación.

Para ello, se mezclan con el silano a temperatura ambiente el compuesto de titanio, el compuesto de circonio o mezclas de compuestos de titanio, de circonio o de titanato y de circonio. En este caso, la proporción de los compuestos de titanio y/o de circonio, incluidos aquí también los titanatos y/o circonatos, que se emplean en cada caso por separado o en mezcla, referida a la cantidad total de silano y de compuestos de titanio y de circonio, se sitúa entre 0,01% en peso y 50% en peso. A continuación, se incorpora gota a gota esta mezcla (típicamente: silano, titanatos, circonatos), con agitación, a polisilicato de litio u otro silicato o bien una mezcla de silicatos, se continúa agitando durante cierto tiempo y luego se acidifica. Como alternativa, la adición del compuesto de titanio o de circonio, típicamente: el titanato, el circonato o la mezcla de estos aditivos, se puede efectuar después de la acidificación, a temperatura ambiente. En este caso también se añade dosificadamente gota a gota, con agitación, y después se continúa agitando durante 1 a 24 horas.

La implementación del procedimiento conforme a la invención con mezclas de silanos, silanos y titanatos y/o circonatos, pero también con mezclas de silicatos, puede servir, entre otras cosas, para ajustar la densidad de reticulación de la capa de pasivación que se produce sobre el sustrato metálico. La densidad de reticulación de la capa de pasivación y su grosor, en donde puede influir, por ejemplo, el contenido de sólidos de la composición de pasivación, intervienen en las propiedades de corrosión de la capa de pasivación aplicada sobre el sustrato metálico y seca. Una película más reticulada también puede ofrecer una buena protección contra la corrosión con grosores de película más pequeños. Además, se mejora la adherencia de la pasivación sobre el sustrato metálico, en particular mediante la unión covalente de la pasivación a los grupos OH de la superficie del sustrato metálico. Posiblemente, la adhesión mejorada a la superficie del sustrato metálico puede resultar reforzada por la adición de titanatos y/o circonatos.

Con los compuestos de silicato modificados con silano producidos conforme a la invención se prepara una composición de pasivación acuosa ácida que se aplica sobre sustratos metálicos. Por lo tanto, la composición líquida de pasivación comprende en primer lugar agua, ácido y compuestos de silicato modificados con silano. No obstante, también puede contener aditivos que mejoren, por ejemplo, la estabilidad durante el almacenamiento, las propiedades de elaboración o el efecto anticorrosivo del revestimiento aplicado.

Estos aditivos se pueden agregar tanto durante la hidrólisis alcalina como durante o después de la acidificación. Se prefiere especialmente la adición de aditivos después de la acidificación. Son aditivos típicos catalizadores, agentes humectantes, inhibidores de la corrosión, estabilizantes y antiespumantes. A continuación se explican con más detalle aditivos individuales en su acción dentro de la composición conforme a la invención:

ventajosamente, en la composición de pasivación acuosa ácida se utilizan como inhibidores de la corrosión compuestos de metal-oxígeno, de los metales estroncio, molibdeno, vanadio, titanio, circonio, manganeso y/o wolframio. Preferiblemente se emplean en la composición acuosa ácida uno o varios de los compuestos que se enumeran a continuación: sales u óxidos de los metales antes mencionados, vanadatos, molibdatos, titanatos, circonatos, manganatos, sales y óxidos de estroncio, y sus policondensados, en particular ortovanadato de potasio, metavanadato de sodio, ortovanadato de sodio, metavanadato de sodio, wolframato de sodio, parawolframato de sodio, sulfato de vanadilo y pentóxido de vanadio, así como molibdato de sodio y molibdato de potasio. Se utilizan conforme a la invención compuestos de los metales molibdeno, vanadio y/o wolframio que se disocian en la composición acuosa ácida para pasivación y liberan así iones de molibdeno, de vanadio y/o de wolframio. Los iones de molibdeno, de vanadio y de wolframio se incorporan al revestimiento aplicado sobre el sustrato metálico y originan la consecución de una muy buena protección contra la corrosión en el revestimiento.

Según una composición alternativa preferida para la pasivación de un sustrato metálico, se emplean como sustancias tensioactivas un ácido fosfónico o una mezcla de ácidos fosfónicos. De manera especialmente preferida se utilizan ácidos fosfónicos orgánicos, por ejemplo ácido (1-hidroxietano-1,1-diil)bisfosfónico, ácido 2-fosfonobutanol-1,2,4-tricarboxílico, ácido aminotrimetilenfosfónico, ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico, ácido hexametildiaminotetrametilenfosfónico, ácido hidroxietilaminodimetilenfosfónico, ácido 2-fosfonobutano-1,2,3-tricarboxílico, ácido bishexametilentriaminopentametilenfosfónico o ácido dietilentriaminopentametilenfosfónico, o sus mezclas.

También el empleo de sales del ácido fosfónico puede resultar ventajoso en relación con la invención. Son particularmente adecuados los fosfonatos que se enumeran a continuación, en cada caso utilizados por separado o también en mezcla: (1-hidroxietano-1,1-diil)bifosfonato de tetrasodio, (1-hidroxietano-1,1-diil)bifosfonato de trisodio, etilendiaminotetrametilenfosfonato de pentasodio o dietilentriaminopentametilenfosfonato de heptasodio. Estas sales se disocian en la composición acuosa ácida de pasivación, de modo que los fosfonatos están disponibles como sustancias tensioactivas. Ventajosamente, los ácidos fosfónicos y sus derivados también pueden emplearse junto con compuestos de vanadio y de wolframio en composiciones acuosas ácidas. En este caso ha dado buen resultado el empleo de ácido fosfónico o fosfonatos como sustancias tensioactivas.

La adición de fosfonatos permite una acidificación más rápida o una acidificación con menor cantidad de ácido. En particular, una combinación de fosfonatos y ácido fosfórico demuestra ser adecuada para preparar composiciones de pasivación con buenas propiedades frente a la corrosión.

En el marco del procedimiento conforme a la invención se prefiere que las composiciones acuosas ácidas de pasivación para sustratos metálicos comprendan uno o varios elementos o compuestos del grupo que comprende iones metálicos de valencia dos, tres o cuatro. Según una realización alternativa ventajosa de la invención, se proporciona una composición de pasivación que posee silicatos modificados con silano de la composición antes descrita y cationes metálicos de valencia dos, tres o cuatro o una mezcla de dichos cationes metálicos. Se emplean preferiblemente cationes de calcio, magnesio, cinc, manganeso, cobalto, níquel, cromo, aluminio, estroncio, bario, galio, indio, germanio, estaño, plomo, As, Sb, bismuto, selenio, telurio, titanio, vanadio, cerio, lantano, circonio, molibdeno, escandio, itrio, tántalo, hierro, cobre, cadmio y wolframio o mezclas de estos cationes metálicos. Son particularmente preferidos el aluminio y el hierro como cationes de valencia tres y el magnesio, el cinc y el manganeso como cationes de valencia dos. Los cationes metálicos también pueden incorporarse a la composición de pasivación como sales de ácidos, preferiblemente como sales de los ácidos utilizados para la acidificación. Típicamente se pueden emplear, por ejemplo, fosfonatos o bifosfonatos, que se obtienen disolviendo los metales en ácido fosfórico. Además de los fosfatos o fosfonatos, cuando se utilizan sales de los elementos antes mencionados son aniones preferidos los acetatos, cloruros, nitratos, sulfatos y carbonatos. Añadiendo estos elementos o sus compuestos, preferiblemente sus sales y óxidos, se consigue una mejora adicional de las propiedades anticorrosivas de la pasivación conforme a la invención.

Dado que los silicatos precipitan cuando se añaden a vidrios solubles iones metálicos de valencia dos, tres o cuatro, y dado que de esta mezcla precipitan al mismo tiempo hidróxidos u óxidos metálicos, es sorprendente para los expertos en la técnica que la composición de pasivación acidificada que comprende silicatos modificados con silano tenga un buen poder de didisolución para cationes metálicos de valencia dos y tres.

Las composiciones de pasivación acuosas ácidas conformes a la invención para sustratos metálicos son adecuadas

en general para todas las superficies o sustratos metálicos, pero particularmente bien para piezas de trabajo con una superficie de acero, hierro, aluminio o cinc, y especialmente también para piezas de trabajo cuya superficie presente una aleación de uno o los dos metales, aluminio y cinc, con otros metales. Son adecuadas típicamente, por ejemplo, una aleación de cinc y aluminio, una aleación de aluminio o de cinc con otros metales, por ejemplo hierro o magnesio, por ejemplo con una aleación de cinc y hierro, todas las cuales pueden estar dotadas de un revestimiento de protección contra la corrosión. El grosor de la capa del revestimiento de metal o aleación aplicado se sitúa entre 5  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ . La aleación metálica aplicada sobre un sustrato se presenta como capa discreta. Como se ha descrito más arriba, mediante la pasivación ácida conforme a la invención se pueden incorporar iones metálicos a la capa de pasivación y, por ejemplo, detectarse como silicato de Zn/Fe. Los casos de aplicación típica de una composición acuosa ácida de pasivación que comprende un compuesto de silicato modificado con silano son la pasivación de material en piezas o material a granel galvanizado electrolíticamente, en particular tornillos y piezas plegadas por estampación, y el revestimiento de bobinas, es decir, la pasivación de acero en fleje.

La composición de pasivación conforme a la invención se puede aplicar como revestimiento único sobre un sustrato metálico. Sin embargo, esta composición de pasivación también se puede aplicar junto con otras composiciones de revestimiento, por ejemplo, la pasivación ácida conforme a esta invención se puede revestir con una pasivación alcalina.

A continuación se explican más exhaustivamente detalles del procedimiento conforme a la invención para preparar un silicato modificado con silano, por medio de ejemplos de realización.

Mientras no se indique otra cosa, en el contexto de esta invención los datos de cantidades o proporciones de componentes se refieren siempre a sustancia al 100% y a la composición total que se expone en la Tabla 1.

En la columna de la izquierda, la Tabla 1 muestra, además del agua, primeramente los silanos utilizados en relación con los ejemplos de realización, y en las líneas siguientes se enumeran silicatos particularmente adecuados, que se han utilizado para llevar a cabo la condensación e hidrólisis alcalina. Siguen después en las líneas inferiores diversos ácidos orgánicos e inorgánicos que se utilizan para acidificar los silanos o siloxanos total o parcialmente hidrolizados en medio alcalino y los silicatos modificados con silano. Finalmente, se enumeran ácidos fosfónicos, que se utilizan como sistemas tensioactivos. En dos casos se utiliza permanganato de sodio.

Al final de la tabla se enumeran inhibidores de la corrosión, en este caso vanadatos, sulfato de vanadilo, wolframato y molibdatos, que se han utilizado en ensayos particulares.

Para preparar los silicatos modificados con silano, hidrolizados y condensados de manera alcalina y acidificados, que se indican en la Tabla 1, se debe comprobar que todos los pasos del procedimiento se lleven a cabo en cada caso a temperatura ambiente. Se dispuso el componente de silicato, es decir, silicatos individuales o mezclas de silicatos. Se ajustó un valor de pH entre 9 y 12, es decir, un pH alcalino, dependiendo de la composición del componente de silicato. Se añadió gota a gota, con agitación, el componente de silano, es decir, silanos individuales o mezclas de silanos, eventualmente con adición de titanatos o circonatos. La adición gota a gota del componente de silano se llevó a cabo en cada caso durante un período de tres horas; una vez completada la adición gota a gota del componente de silano, se continúa agitando durante otras tres horas más. Se elimina por destilación el alcohol liberado, de forma que el hidrolizado comprenda un contenido de alcohol inferior a 0,3% en peso. Al final de este paso del procedimiento, el componente de silano está ampliamente hidrolizado y condensado con el silicato, pero no se puede descartar que, aunque menor en comparación con la hidrólisis alcalina, sea posible una hidrólisis en el medio ácido. Se ha encontrado que, para preparar una composición de pasivación que tenga buenas propiedades de protección contra la corrosión, no es necesario que la hidrólisis sea completa en el medio alcalino. También es posible llevar a cabo solo parcialmente la hidrólisis en el medio alcalino, por ejemplo, hasta la mitad o hasta dos terceras partes, y luego hidrolizar hasta el final en medio ácido.

A este hidrolizado alcalino se le agrega luego el componente ácido, nuevamente con agitación y durante un período de tres horas. Se pretende ajustar un valor de pH igual o menor que 4 mediante la adición de un ácido o una mezcla de ácidos. Después de alcanzar el valor de pH deseado de 4, como máximo, se agita durante otras tres horas. Los ensayos de referencia con un silicato modificado con silano producido por hidrólisis alcalina, que se emplea sin posterior acidificación, y con un silicato modificado con silano obtenido mediante hidrólisis y condensación ácida, se realizaron de la misma manera por hidrólisis a temperatura ambiente.

La composición de pasivación y las composiciones de referencia obtenidas como resultado de este procedimiento de preparación se aplican con rasqueta en cada caso sobre chapas de acero galvanizadas por inmersión en caliente (DC 54 Z 100) y se someten a un ensayo de niebla salina según la norma DIN EN ISO 9227, evaluándose la primera formación de óxido blanco. Se revistieron 10 placas para cada ensayo; los resultados reproducidos en las Tablas 1a-1c son valores medios. Antes de la aplicación de la composición de pasivación se limpiaron, mediante desengrasado alcalino y después aclarado con ácido y posteriormente agua desmineralizada, las chapas de acero galvanizadas por inmersión en caliente. En la evaluación, la calificación de los experimentos se basó en el experimento de referencia "Referencia 1" con condensado de silicato y silano hidrolizado en medio alcalino. La chapa revestida con "Referencia 1" mostró una resistencia a la oxidación blanca de 48 horas. Los resultados experimentales con una resistencia a la oxidación blanca de 24 horas a 48 horas se calificaron como resultados

satisfactorios (o), los resultados experimentales con una resistencia a la oxidación blanca desde más de 48 horas hasta 72 horas se calificaron como buenos (+) y los resultados experimentales con una resistencia a la oxidación blanca superior a 72 horas fueron calificados como excelentes (++).

5 Para la hidrólisis alcalina, el componente de silano se utilizó en una relación en peso con respecto al componente de silicato de 0,16:1 a 2,1:1. Los mejores resultados de protección contra la corrosión se lograron cuando se ajustó una relación en peso entre el componente de silano y el componente de silicato de 0,4:1 y 1:1.

10 Para llevar a cabo los experimentos presentados en la Tabla 1, se añadieron ya durante la hidrólisis alcalina los inhibidores de la corrosión, solos o en mezcla, en una cantidad de 0,1% en peso a 5% en peso, referida a la composición total. No obstante, también se pueden agregar con un efecto equivalente solo durante o después de la acidificación.

Las sustancias tensioactivas se añaden durante la acidificación en una cantidad, referida a la composición total, de 0,1% en peso a 2% en peso.

15 Los silicatos modificados con silano así preparados se aplicaron mediante rasqueta sobre chapas de hierro cincadas. La capa seca que se puede detectar en las chapas de hierro cincadas tiene un grosor de capa de aproximadamente 150 nm, salvo que se indique otra cosa.

20 Además de los experimentos 1-30, que ponen en práctica el procedimiento conforme a la invención, se llevó a cabo como experimento de referencia una hidrólisis alcalina de silanos y condensación con silicatos sin acidificación posterior. Se aplicaron también los silicatos modificados con silano obtenidos de este modo sobre chapas de acero también cincadas por inmersión en caliente, y se compararon las chapas de acero cincadas, revestidas con silicatos modificados con silano preparados conforme a la invención, con los resultados según el estado de la técnica. Se pone de manifiesto que mediante los silicatos modificados con silano, hidrolizados y condensados con álcali y acidificados, conformes a la invención, se han logrado resultados al menos equivalentes, y principalmente valores de protección contra la corrosión en su mayoría claramente mejorados, y en parte excelentes

25 Los componentes de silano y silicato no solamente se pueden utilizar dentro de un amplio intervalo de proporciones mutuas. Además, la proporción de los componentes de silano y silicato utilizados para preparar la composición de pasivación a partir de silicato modificado con silano puede variar dentro de muy amplios límites, y adaptarse así a una variedad de requisitos de aplicación. Cabe destacar que los experimentos con baja proporción de componentes de silano y de silicato (Experimentos 16-18) proporcionan excelentes resultados de protección contra la corrosión, incluso sin el empleo de inhibidores de la corrosión. Con las composiciones de pasivación preparadas de acuerdo con los Experimentos 16-18, se pueden producir revestimientos particularmente delgados de, por ejemplo, menos de 150 nm. Especialmente en el caso de las recetas que tienen solo una pequeña proporción de los componentes de silano y de silicato, y por lo tanto tienen un bajo contenido de sólidos, inferior a 5%, se pone de manifiesto el efecto beneficioso del uso de ácido fosfónico para la acidificación, por ejemplo al comparar los Experimentos 13 y 21 con los Experimentos 16-18.

35 Si se desean revestimientos con grosores de capa superiores, se puede incrementar hasta el 99% la proporción de componentes de silano y de silicato en la composición general. El Experimento n.º 28 muestra resultados de protección contra la corrosión satisfactorios para una proporción de 30% en peso, en cada caso, de componente de silano y de silicato.

40 Se consiguen resultados de protección contra la corrosión muy buenos cuando la proporción de los componentes de silano y de silicato en la composición total se sitúa entre 20% en peso y 40% en peso, en particular entre 30% en peso y 35% en peso (por ejemplo, los Experimentos 6, 7, 10, 12). El contenido de sólidos de la composición de pasivación que se obtiene mediante el procedimiento conforme a la invención se sitúa preferiblemente entre 3% y 66%, de manera particularmente preferida entre 3,1% y 36%.

45 En lo que se refiere a los silicatos utilizados, se ha comprobado que el polisilicato de litio generalmente produce buenos y excelentes resultados de protección contra la corrosión, a diferencia de, por ejemplo, el vidrio soluble de sosa solo.

50 Entre los ácidos utilizados, en principio los ácidos orgánicos son tan adecuados como los ácidos inorgánicos. Sin embargo, se obtienen resultados de protección contra la corrosión desde particularmente buenos hasta excelentes cuando se añaden ácido fosfórico y/o fosfónico. Cabe señalar aquí que los ácidos fosfónicos o fosfonatos mencionados como inhibidores de la corrosión también son adecuados para acidificar los silicatos modificados con silano hidrolizados con álcali, y ya en pequeñas cantidades de 0,1% en peso y 1% en peso (véanse a este respecto los Experimentos 3, 7, 15 y 20, por ejemplo) son capaces de producir resultados satisfactorios de protección contra la corrosión. Esto se debe achacar al hecho de que los fosfonatos a menudo todavía tienen funcionalidades residuales ácidas que conducen a la disminución del valor de pH después de la adición de los fosfonatos.

55



## ES 2 721 434 T3

Tabla 1a Recetas para preparar silicatos modificados con silano, obtenidos por hidrólisis alcalina a un valor de pH entre 9 y 11 y posterior acidificación a pH 4

Proporción (de sólidos) componente \ variante	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Agua	48	53	59	54	65	61	64	72	75	68
Componente de silano										
Metacriloximetiltrióxidosilano					10					
N-[3-(Trimetoxisilil)propil] etilendiamina						5			7	15
3-Aminopropiltrióxidosilano		25								
Viniltrióxidosilano	30								2	
Viniltrimetoxisilano				23						
Metiltrimetoxisilano						1				
3-Mercaptopropiltrimetoxisilano								7		
CoatOSil MP 200			10							
3-Glicidiloxipropiltrimetoxisilano							10			
3-Aminopropilmetildietoxisilano								3		
N-(2-aminoetil)-3- aminopropilmetildimetoxisilano									1	
Componente de silicato										
Polisilicato de litio (al 23%)	21			19			23			15
Vidrio soluble de sosa (al 30%)		20				30			13	
Silicato coloidal (al 30%)			30		23			15		
Ácido										
Ácido cítrico				2						
Ácido oxálico										1
Ácido salicílico						2				
Ácido succínico								2		
HNO <sub>3</sub> al 65%	1									

ES 2 721 434 T3

Ácido sulfúrico al 95%.		1								
Ácido fosfórico al 85%							1			
Ácido fosfónico al 50%									1	
Inhibidores de corrosión										
Vanadato de sodio				1						
Vanadato de potasio									1	
Sulfato de vanadilo		1								
Wolframato de sodio							1			
Molibdato de sodio							1			
Molibdato de potasio								1		
Sustancias tensioactivas										
Ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico							1			
Ácido amino-tris(metilenfosfónico)										
Ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico)					2					
Ácido dietilentriaminopenta(metilenfosfónico)				1						
Ácido hexametildiaminotetra(metilenfosfónico)										
Ácido hidroxietilaminodi(metilenfosfónico)										1
Ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico			1							
Ácido bis(hexametilentriaminopenta(metilenfosfónico))										
Permanganato de sodio										
Suma										
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Propiedades de protección contra la corrosión										
	o	o	+	+	o	+	++	o	+	++

Tabla 1b Recetas para preparar silicatos modificados con silano, obtenidos por hidrólisis alcalina a un valor de pH entre 9 y 11 y posterior acidificación a pH 4

Proporción (de sólidos) componente \ variante	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Agua	94,8	67,5	96	96,9	97	93,9	93,5	93,5	59,9	77,9
Componente de silano										
Metacriloximetiltrietoxisilano										1
N-[3-(Trimetoxisilil)propil] etilendiamina		20			1		2			
3-Aminopropiltrietoxisilano										
Viniltrietoxisilano	2									
Viniltrimetoxisilano		1								
Metiltrimetoxisilano						0,1				0,1
3-Mercaptopropiltrimetoxisilano										
CoatOSII MP 200	2		1,5					2	15	5
3-Glicidioxipropiltrimetoxisilano				1						
3-Aminopropilmetildietoxisilano							2			
N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano										
Componente de silicato										

Polisilicato de litio (al 23%)		10	1	2	2,5	2	20	
Vidrio soluble de sosa (al 30%)								
Silicato coloidal (al 30%)		1,5	1				15	
Ácido								
Ácido cítrico								
Ácido oxálico							5	
Ácido salicílico								
Ácido succínico								
HNO <sub>3</sub> al 65%	1							
Ácido sulfúrico al 95%.				1				
Ácido fosfórico al 85%			1					
Ácido fosfónico al 50%		1,5	1		2	1,5		
Inhibidor de corrosión								
Vanadato de sodio								
Vanadato de potasio								
Sulfato de vanadio	0,1		0,1					
Wolframato de sodio								

Molibdato de sodio																				
Molibdato de potasio																				
Sustancias tensioactivas																				
Ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico	0,1								1							1				
Ácido amino-tris(metilenfosfónico)																				
Ácido etilendiaminotetra(metilenfosfónico)																				
Ácido dietiltriainopenta(metilenfosfónico)																				
Ácido hexametilendiaminotetra(metilenfosfónico)																				
Ácido hidroxietilaminodi(metilenfosfónico)																				
Ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico																				
Ácido bis(hexametiltriaminopenta(metilenfosfónico))																			1	
Permanganato de sodio																			0,1	
Suma																				
100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100																				
Propiedades de protección contra la corrosión																				
+ ++ 0 ++ 0 0 ++ 0 ++ 0 ++ 0 ++ 0 ++ 0 ++ 0 ++ 0 ++ 0 ++ 0																				

Tabla 1c Recetas para preparar silicatos modificados con silano, obtenidos por hidrólisis alcalina a un valor de pH entre 9 y 11 y posterior acidificación a pH 4

Proporción (de sólidos) componente \ variante	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	Referencia 1
Agua	95	85,5	84	76	74	67	83	34	57,3	64	79
Componente de silano											
Metacriloximetiltrietoxisilano			5								
N-[3-(Trimetoxisil)propil]etilendiamina		2,5						30			10
3-Aminopropiltrietoxisilano											
Vinitrietoxisilano				10							
Vinitrimetoxisilano											
Metilrimetoxisilano		1					1				
3-Mercaptopropiltrietoxisilano											
CoatOSII MP 200	1					5				10	10
3-Glicidioxipropiltrietoxisilano							5		10		
3-Aminopropilmetildietoxisilano					10						
N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano							1				
Componente de silicato											
Polisilicato de litio (al 23%)		5	5		10		5	30	25	15	

Vidrio soluble de sosa (al 30%)															2			
Silicato coloidal (al 30%)	2					10						22				3		
Ácido																		
Ácido cítrico												2						
Ácido oxálico											5							
Ácido salicílico												2						
Ácido succínico									5									
HNO <sub>3</sub> al 65%	1														5			
Ácido sulfúrico al 95%.																		
Ácido fosfórico al 85%					5			3							7,5			
Ácido fosfónico al 50%						5				5								5
Inhibidor de corrosión																		
Vanadato de sodio					0,5													
Vanadato de potasio																	1	
Sulfato de vanadilo																1		
Wolframato de sodio					0,5													
Molibdato de sodio																		
Molibdato de potasio																		

Sustancias tensioactivas												
Ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico	1											
Ácido amino-tris (metilfosfónico)		1										
Ácido etilendiamino-tetra(metilfosfónico)									1			
Ácido dietilendiamino-penta(metilfosfónico)					1							
Ácido hexametilendiamino-tetra(metilfosfónico)				1								
Ácido hidroxietilamino-dj(metilfosfónico)												
Ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico					1							
Ácido bis(hexametilentriamino-penta(metilfosfónico))									1			
Permanganato de sodio										0,2		
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Propiedades de protección contra la corrosión	0	+	++	0	+	0	+	0	+	++	0	++
Referencia 1 : hidrolizado alcalino de silano-silicato												



5 Según un ejemplo de realización alternativo, la composición de pasivación conforme a la invención se prepara mezclando en primer lugar, en una proporción de 1:1, GLYMO 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (Evonik) y DAMO N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (Evonik); en cada caso como sustancia al 100%, y agitando durante 24 horas a 30° C, con exclusión de la humedad atmosférica o eventualmente con adición de agua (1%). El oligómero o polímero a base de silanos así obtenido se añade, conforme a la invención, en una relación 30:70 de cantidades de oligómero:silicato, referida a los sólidos de silicato. Para el presente ejemplo de realización se emplea polisilicato de litio con 23% de sólidos. Se elimina por destilación el metanol formado en la hidrólisis o condensación, y después de completada la hidrólisis o condensación se ajusta conforme a la invención, mediante la adición de ácido o sales, un valor de pH de 4. Para el presente ejemplo de realización, se emplea HEDP (ácido 1-hidroxietano-(1,1-difosfónico)).

10

**REIVINDICACIONES**

1. Composición de pasivación para un sustrato metálico, que comprende en disolución acuosa ácida un compuesto de silicato modificado con silano en el rango alcalino de pH, que se puede obtener por
  - hidrólisis y/o condensación al menos parcial de al menos un silano en presencia de al menos un silicato a un valor de pH igual o mayor que 8, a continuación
  - ajuste de un valor de pH igual o menor que 7 por adición de ácido.
2. Composición de pasivación según la reivindicación 1, que comprende un ácido inorgánico o uno orgánico o una mezcla de ácidos.
3. Composición de pasivación según la reivindicación 1 o 2, que comprende un ácido orgánico o inorgánico que contiene fósforo, o una mezcla de tales ácidos que contienen fósforo.
4. Composición de pasivación según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición de pasivación está ajustada a un valor de pH entre 2 y 5.
5. Composición de pasivación según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en donde al menos 20% en peso del silano utilizado está unido covalentemente al silicato.
6. Composición de pasivación según al menos una de las reivindicaciones precedentes, que comprende como compuesto de silicato polisilicato de litio, un vidrio soluble de sodio, de potasio o de NH<sub>4</sub>, solos o en mezcla mutua o con otro silicato.
7. Composición de pasivación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 precedentes, caracterizada por que se emplea un silano que tiene al menos un enlace entre un átomo de silicio y un átomo de carbono (enlace Si-C).
8. Composición de pasivación según al menos una de las reivindicaciones precedentes, que comprende un silano con funcionalidad epoxi, uno con funcionalidad vinilo, uno con funcionalidad amino, uno con funcionalidad acrílico, uno con funcionalidad urea o uno con funcionalidad tiol, solos o en mezcla, al menos parcialmente en unión covalente con al menos un silicato.
9. Composición de pasivación según al menos una de las reivindicaciones precedentes, que comprende un compuesto de titanio o un compuesto de circonio o una mezcla de estos compuestos.
10. Composición de pasivación según la reivindicación 9, en donde el compuesto de titanio y/o el compuesto de circonio están unidos al menos parcialmente a un silano, estando el silano unido en unión covalente a un silicato.
11. Composición de pasivación según al menos una de las reivindicaciones precedentes, que comprende cationes metálicos de valencia 2, 3 o 4, solos o en mezcla.
12. Composición de pasivación según al menos una de las reivindicaciones precedentes, que comprende compuestos aniónicos de vanadio, molibdeno y wolframio, solos o en mezcla, en particular seleccionados del grupo que abarca vanadatos, molibdatos, wolframatos y sus policondensados.
13. Composición de pasivación según al menos una de las reivindicaciones precedentes, que comprende un contenido de alcohol inferior a 5% en peso, preferiblemente inferior a 0,3% en peso.
14. Procedimiento para preparar un silicato modificado con silano con los pasos de
  - hidrólisis y/o condensación al menos parcial de al menos un silano en presencia de al menos un silicato a un valor de pH igual o mayor que 8, a continuación
  - ajuste de un valor de pH igual o menor que 7 por adición de ácido.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que se continúa la hidrólisis y/o condensación del silano en presencia del silicato después del ajuste del valor de pH a igual o menor que 7.
16. Sustrato metálico revestido con una composición de pasivación que comprende un compuesto de silicato modificado con silano en el rango alcalino de pH, seco, que se ha aplicado en disolución acuosa ácida.
17. Sustrato metálico según la reivindicación 16, que tiene un grosor de capa del revestimiento de 1 nm a 550 nm.
18. Sustrato metálico según la reivindicación 16 o 17, que comprende al menos otro revestimiento, en particular una pasivación alcalina.