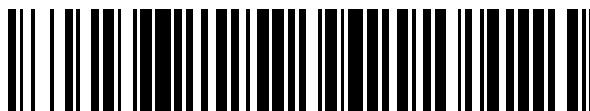


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 506**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

C23C 22/36 (2006.01)

C09D 5/12 (2006.01)

C23C 22/00 (2006.01)

C23C 22/83 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

B05D 7/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2005 E 10012642 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 2290131**

54 Título: **Proceso para producir un recubrimiento de reparación en una superficie metálica recubierta**

30 Prioridad:

10.11.2004 US 985652

04.04.2005 DE 102005015773

04.04.2005 DE 102005015576

04.04.2005 DE 102005015575

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.03.2020

73 Titular/es:

CHEMETALL GMBH (100.0%)

Trakehner Strasse 3

60487 Frankfurt, DE

72 Inventor/es:

ERIKSSON, MATS y

WALTER, MANFRED

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 748 506 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

Proceso para producir un recubrimiento de reparación en una superficie metálica recubierta

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un proceso para producir un recubrimiento de reparación en al menos una superficie metálica que ya está cubierta con un recubrimiento de protección contra la corrosión como un recubrimiento de imprimador, un recubrimiento de pintura o un recubrimiento rico en siloxano/polisiloxano o cualquier otra combinación de estos recubrimientos. Dicha reparación puede ser de interés específico en el campo de la producción de automóviles, por ejemplo después de la aplicación de un e-recubrimiento, en la reparación de una carrocería de automóvil cebada o pintada o en partes de ella, en la reparación de componentes de construcción, en
10 la reparación de fuselajes de naves aeroespaciales o carrocerías ferroviarias y otras superficies metálicas recubiertas.

Antecedentes de la invención

15 Durante la producción de carrocerías de automóviles y otros componentes metálicos recubiertos, especialmente de láminas metálicas recubiertas, más preferido para láminas metálicas conformadas en caliente, en tibio o en frío, hay una gran cantidad de puntos y áreas con fallas que se pueden ver después del acabado, por ejemplo del proceso de pintura con una capa múltiple de pinturas que pueden basarse, por ejemplo en un recubrimiento de imprimador como un primer recubrimiento de pintura electrorecubierta, una recubrimiento base y un recubrimiento transparente. El recubrimiento transparente se puede utilizar encima del sistema de pintura. Los defectos pueden ser causados por la presencia de partículas, fibras, trozos de pelusa y otros materiales que generan defectos con un diámetro o
20 espesor de al menos 10 μm o, rara vez, de al menos 4 μm de diámetro o espesor o, por ejemplo, por la aglomeración de al menos material predominantemente orgánico que se acumula en pequeñas, pero significativamente elevaciones visuales en el suelo o por ejemplo por grandes poros o cráteres. Dichos defectos pueden ocurrir después de cada etapa de pintura, por lo que las áreas a menudo se tratan eliminando al menos una parte del recubrimiento transparente o el e-recubrimiento o ambos, tal vez incluso todos los recubrimientos en un área en y alrededor de cada defecto de modo que, en la mitad del área, típicamente la superficie de la superficie metálica en blanco está sin cubrir y tal vez incluso se retira una parte delgada del material de la base metálica. Por otro lado, puede ser necesario quitar al menos un recubrimiento en un área que esté dañada o que muestre más o menos corrosión como cualquier forma de óxido. Entonces, por ejemplo el óxido tiene que ser eliminado. La
25 eliminación de los recubrimientos en dichas áreas puede ocurrir, por ejemplo mediante lijado, chorro de arena, esmerilado, pelando la pintura de los componentes metálicos recubiertos o por cualquier combinación de estos. El pelado de la pintura puede ocurrir con la ayuda de productos químicos. Esta eliminación determina el tamaño y la forma del área Z de eliminación.

30 El documento US 6,319,351 protege un proceso de mejora de la unión adhesiva de material con base en Al mediante desengrasado, mediante un recubrimiento de silano de dos pasos y mediante un proceso de recubrimiento con adhesivo epoxi. El documento WO 03/083171 A1 divulga una composición de recubrimiento de conversión para (electro)deposición de recubrimientos sustancialmente metálicos, por lo que se puede usar un agente de sellado de silano como una de las muchas sustancias contenidas. El documento US 4,659,394 se refiere a un proceso para la preparación de una placa de acero altamente anticorrosiva tratada en la superficie que tiene una capa de chapado con base en Zn/Al, una capa de cromato y una capa de un recubrimiento orgánico sobre la base de resina epoxi, sílice y silano. El documento DE 100 16 181 A1 describe un proceso para el recubrimiento electrolítico de partes de
40 acero que comprende los pasos de recubrimiento de zinc galvánico, fosfatación y recubrimiento con un recubrimiento transparente sobre la base de Ti/Zr y polisiloxano organofuncional. El documento US 5,053,081 menciona una composición y un proceso para recubrimientos secantes sobre la base de silano, así como también quelato de titanio, tetraalquiltitanato, beta-dicetona y alcanolamina. El documento EP 0 153 973 A1 se refiere a un proceso de tratamiento de superficies metálicas con una solución de organosilano reactivo que contiene fluoruro de Ti/Zr. El documento EP 0 492 306 A1 divulga un método para recubrir acero con los pasos del proceso de enjuagar la lámina de acero con un silicato y una sal metálica que contiene una solución acuosa alcalina, secar y enjuagar luego con una solución acuosa que contiene silano. El documento EP 0 687 715 A1 describe un material de aluminio recubierto con una composición acuosa sobre la base de resina sintética, polvo lubricante, partículas de sílice y agente de acoplamiento de silano. El documento WO 01/97984 A2 divulga un método para recubrir un sustrato metálico desnudo no tratado con una composición de recubrimiento de uretano de dos componentes directamente sobre el metal desnudo no tratado y lijar dicho sustrato metálico recubierto sin aplicar un pretratamiento. El documento EP 1 013 347 A2 se refiere a un método para restaurar la efectividad de liberación de suciedad de un área de recubrimiento de liberación de suciedad dañada sobre un sustrato metálico como el casco de un barco. El
55 documento CH 267 695 A se refiere a un proceso para mejorar la resistencia química de los artículos de aluminio con un tratamiento previo o un anodizado y con un recubrimiento mineralizado en la base de siliconas, resinas de silicona, pinturas de silicona o cauchos de silicona. El documento DE 199 56 383 A1 describe un proceso para la fosfatación y el enjuague posterior de superficies metálicas, en el que la fosfatación puede ser una fosfatación con hierro o zinc y en el que el enjuague posterior debe contener al menos un silano y opcionalmente iones de cobre. El documento US 6,794,046 B1 protege artículos que tienen superficies de magnesio o sus aleaciones y un recubrimiento de conversión en estos que comprenden contenidos de MgO, Mn₂O₃, MnO₂ y al menos un óxido de
60

vanadio, molibdeno y tungsteno; opcionalmente, hay un recubrimiento de polímero aplicado sobre el recubrimiento de conversión que comprende al menos un compuesto de alcoxisilano polimerizado o entrecruzado. El documento US 6,521,345 B1 enseña a usar una estructura en capas de un material de zinc, una segunda capa de un polímero termoestable de una pintura en polvo y un tercer recubrimiento de un polímero de epoxisiloxano en un espesor total de hasta 6 mils = 152 μm ; dichas estructuras deben usarse en artículos metálicos para prevenir la corrosión y el daño de los dispositivos al aire libre. El documento US 6,048,921 A describe un método para dispensar una composición de recubrimiento de conversión ácida de pH 1.5 a 4.5 con un aplicador de mano que tiene un puerto y una cámara de depósito para líquidos y sólidos fluidos, que se puede usar para retocar manualmente partes rayadas y para reparar manualmente. El documento US 6.010.263 enseña un aplicador para reparar manualmente un área dañada de un recubrimiento de conversión sobre una superficie metálica, el cual está diseñado para ser utilizado manualmente para aplicar una composición de recubrimiento de conversión ácida acuosa. El documento DE 101 49 148 A1 se refiere a un proceso de recubrimiento especialmente para tiras metálicas con una composición acuosa sobre la base de una mezcla de copolímeros orgánicos como constituyente principal, nanopartículas inorgánicas y cera. El documento WO 2005/011879 A1 describe un método para reparar un recubrimiento resistente a la erosión en una parte de manejo de fluidos, que comprende preparar una superficie de un área dañada limpiando la superficie de toda materia extraña; proporcionar una composición de recubrimiento que comprende un silano trifuncional, un fluido de silanol y un agente de relleno; aplicar la composición de recubrimiento a la superficie del área dañada; y curar la composición de recubrimiento en la parte de manejo de fluidos para formar el recubrimiento resistente a la erosión. El documento JP 2004 035947 A divulga un método de construcción de reparación que implica recubrir la pintura anticorrosiva que contiene silano en una región de reparación parcial de superficies de acero estructural.

Un objeto de la invención era proponer un proceso de recubrimiento de reparación que se puede usar en un proceso automatizado o se puede usar en un proceso más fácil, más barato o mejor que los procesos de reparación convencionales. Un objeto de la invención era proponer un proceso de reparación con una menor cantidad de imprimadores o pinturas para aplicar a la reparación que hoy en día se utilizan normalmente en la práctica. Otro objetivo de la invención era mejorar la resistencia a la corrosión y la adherencia de la pintura de tales recubrimientos generados durante un proceso de reparación.

Resumen de la invención

La presente invención se relaciona con un proceso para producir un recubrimiento de reparación en al menos una superficie metálica que está recubierta con al menos un recubrimiento A de protección contra la corrosión aplicado con al menos una composición seleccionada del grupo de

A1) composiciones de pretratamiento como composiciones de activación, composiciones de pasivación, composiciones de fosfatación, compuestos de titanio o compuestos de zirconio o ambos que contienen composiciones y composiciones para después del enjuague,

A2) composiciones orgánicas como imprimadores, imprimadores húmedos, imprimadores de soldadura, e-recubrimientos, recubrimiento en polvo, recubrimientos base y recubrimientos transparentes y de

A3) compuestos de silicio que contienen composiciones que son soluciones o dispersiones que contienen al menos un compuesto de silicio seleccionado de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos,

por lo que el al menos un recubrimiento A de protección contra la corrosión ha sido al menos eliminado parcialmente en el área Z mediante esmerilado, lijado, chorro de arena, pelado de pintura o cualquier combinación de ellos,

por lo que se aplica un recubrimiento B fino de protección contra la corrosión que contiene al menos un compuesto de silicio con una solución o dispersión (= "composición de siloxano") que contiene al menos un silano, al menos un silanol, al menos un siloxano o cualquier mezcla de estos en al menos una parte del área Z

usando una lata de atomización,

por lo que la composición de siloxano contiene un contenido de al menos un compuesto de organosilicio que tiene al menos un grupo seleccionado de grupos amino, grupos epoxi, grupos glicidoxi, grupos hidroxilo, grupos isocianato, grupos (met)acrilato y grupos ureido y al menos un compuesto de silicio multifuncional que tiene al menos dos grupos sililo por molécula y/o

contiene al menos un compuesto de silicio seleccionado de silanos, silanoles y siloxanos, así como un contenido de al menos un compuesto que contiene titanio, hafnio o circonio o incluso cualquier mezcla de estos. La composición puede ser una solución, una dispersión o al mismo tiempo una solución y una dispersión.

Descripción detallada de la invención

En la presente solicitud, el término "silano" o "siloxano" tendrá en muchas circunstancias el significado de "al menos un compuesto de silicio seleccionado de silanos, silanoles y siloxanos que tienen la química relacionada así como

sus productos de reacción y derivados" como hay en muchas situaciones la reacción continua de silanos a silanoles, de silanoles a siloxanos y cualquier combinación de estas reacciones.

5 Preferiblemente, el área Z de eliminación se prepara de tal manera donde está destinada a dejar abierto el material metálico en blanco de tal manera que solo un cierto porcentaje de esta área se abra, por ejemplo una superficie en el intervalo de 40 a 85% de esta área Z de eliminación. En tales casos, es más fácil recubrir por un lado el material metálico en blanco completamente con una película delgada B, mientras que se evita que una película B delgada se aplique fuera del área Z de eliminación. Después del recubrimiento de al menos una parte del área Z de eliminación con al menos una película delgada del recubrimiento B aplicando una composición de siloxano, se puede aplicar un recubrimiento C, preferiblemente solo dentro del área Z de eliminación o solo sobre el área Z de eliminación y en un borde pequeño fuera de ella. Dicho recubrimiento C puede prepararse preferiblemente mediante la aplicación de un imprimador de reparación, un imprimador de superficie, un recubrimiento base, un recubrimiento transparente o cualquier combinación de estos. Alternativamente, de manera especial si el recubrimiento A que se eliminó al menos parcialmente fue un recubrimiento A3 originalmente preparado con la ayuda de una composición de siloxano, entonces se prefiere más aplicar un recubrimiento C con la ayuda de una composición de siloxano que se aplica sobre el recubrimiento B aplicado antes con la ayuda de la misma u otra composición de siloxano. En muchos casos, se prefiere que la reparación de un área que se va a reparar no muestre o casi no muestre ninguna diferencia con el área recubierta circundante si se aplica al menos un recubrimiento C adicional que se aplica sobre la superficie total.

20 Una herramienta adecuada para aplicar el proceso de acuerdo con la invención, por lo que la herramienta que contiene y dispensa una composición que es una solución o dispersión que contiene al menos un compuesto de silicio seleccionado de silanos, silanoles y siloxanos es una lata de atomización que tiene una cámara de almacenamiento que contiene una composición que es una solución o dispersión que contiene al menos un compuesto de silicio seleccionado de silanos, silanoles y siloxanos.

Descripción detallada de la invención

25 La presente invención se refiere a un proceso de recubrimiento de reparación para la reparación de los recubrimientos de superficies metálicas recubiertas para generar recubrimientos que sean resistentes a la corrosión y que muestren una buena adherencia para un recubrimiento adicional que se aplique a continuación.

30 Los recubrimientos A, B, C protectores contra la corrosión o cualquier combinación de estos se preparan aplicando las composiciones respectivas, preferiblemente y típicamente en una etapa húmeda como una solución o dispersión o trabajando al mismo tiempo que una solución y como una dispersión, así como por secado. Las composiciones orgánicas pueden haberse aplicado opcionalmente de manera adicional calentando para provocar un entrecruzamiento. Los recubrimientos A2 orgánicos protectores contra la corrosión pueden ser opcionalmente recubrimientos de imprimadores o pinturas o composiciones orgánicas específicas como imprimadores de soldadura.

35 Los silanoles, así como los siloxanos, pueden ser monómeros, oligómeros, polímeros o cualquier mezcla de ellos. Por lo tanto, cualquiera de las composiciones de siloxano para los recubrimientos A, C o cualquier combinación de estos puede contener cualquier mezcla de compuestos seleccionados del grupo de los monómeros de silanos, silanoles y siloxanos, de oligómeros de silanoles y siloxanos y de polímeros de silanoles y siloxanos, por lo cual los últimos son los polisiloxanos. A continuación, la "composición de siloxano" para los recubrimientos A, C o cualquier combinación de estos indica una solución o una dispersión que contiene al menos un silano, al menos un silanol, al menos un siloxano, al menos un polisiloxano o cualquier mezcla de estos.

40 Los recubrimientos A se han aplicado antes, a menudo durante los primeros recubrimientos para la producción de la parte recubierta. Después de eliminar al menos una parte del al menos un recubrimiento en esta parte que debe protegerse como un elemento de carrocería del automóvil o una carrocería del automóvil, se puede aplicar al menos una película B delgada en el área de eliminación y, opcionalmente, más adelante se puede aplicar al menos un recubrimiento C al menos en el área de eliminación recubierta. De acuerdo con el proceso de la invención, se aplica una película B delgada de la composición de siloxano que está preferiblemente sin partículas, fibras, trozos de pelusas y otros materiales que generan fallas que tienen un diámetro o espesor de no más de 10 μm , más preferidos de no más de 8 μm , lo más preferido de no más de 6 μm , especialmente de no más de 4 μm .

45 De acuerdo con el proceso de la invención, se aplica una película B delgada de la composición de siloxano que preferiblemente tiene un espesor de película húmeda en el intervalo de 0.005 a 40 μm , más preferido en el intervalo de 0.01 a 30 μm o de 0.02 a 22 μm , lo más preferido en el intervalo de 0.03 a 15 μm o de 0.05 a 10 μm .

50 Se aplica la película B delgada de la composición de siloxano que tiene preferiblemente un espesor de película seca en el intervalo de 0.001 a 3 μm , más preferido en el intervalo de 0.003 a 2 μm o de 0.005 a 1 μm , lo más preferido en el intervalo de 0.008 a 0.5 μm , a menudo en el intervalo de 0.01 a 0.2 μm . Si es necesario alcanzar el espesor de película requerido, la película B delgada se puede aplicar al menos dos veces una después de la otra.

55 De acuerdo con el proceso de la invención, se aplica una película B delgada de la composición de siloxano y esta película delgada luego se seca, por ejemplo a una temperatura en el intervalo de 5 a 300°C, más preferible luego se seca la película B delgada a una temperatura en el intervalo de 10 a 250°C, la más preferido luego se seca a una temperatura en el intervalo de 12 a 150°C, especialmente luego se seca a una temperatura en el intervalo de 14 a

125°C. En muchos casos, existe la relación adicional de que cuanto mayor sea la temperatura, menor será el tiempo de calentamiento y viceversa.

5 Esta película delgada B se aplica preferiblemente con la composición de siloxano y se seca por autosecado, por ejemplo aproximadamente a temperatura ambiente, por ejemplo, en el intervalo de 15°C a 36°C o a una temperatura en el intervalo de 5°C a 180°C, en el intervalo de 6°C a 95°C o en el intervalo de 8°C a aproximadamente 60°C, calentando el sustrato metálico recubierto, calentando con aire caliente, soplando o calentando con una corriente de gas caliente o mediante cualquier combinación de estos.

10 La película delgada B de la composición de siloxano se aplica atomizando la composición de siloxano con una lata de atomización como una lata de aerosol. Especialmente para un proceso de aspersión, puede ser útil cuidar una viscosidad adecuada de la composición de siloxano y que no se generen gotas.

15 De acuerdo con el proceso de la invención, la composición de siloxano tiene preferiblemente una viscosidad en el intervalo de 1 a 250 mPa·s, medida a 20°C. En algunas realizaciones, la viscosidad puede mostrar valores medidos de acuerdo con taza de 4 mm 53211 a 20°C en el intervalo de 5 a 45 s, especialmente en el intervalo de 10 a 40 s. Alternativamente, la solución o dispersión de la composición de siloxano puede tener una viscosidad de tal manera que sea una pasta.

20 De acuerdo con el proceso de la invención, la composición de siloxano se aplica a al menos una superficie metálica, preferiblemente de hierro, acero, acero recubierto de zinc o recubierto de aleación de zinc, aluminio, aleación de aluminio, aleación de magnesio, titanio, aleación de titanio o cualquier combinación de estos. Los recubrimientos metálicos que contienen zinc utilizados especialmente pueden ser: acero electrolgalvanizado, acero galvanizado por inmersión en caliente, galvalume®, galfan® y galvannealed®.

25 Hoy en día, muchos componentes, carrocerías de automóviles incluyendo las carrocerías, por ejemplo de los autobuses y camiones o cualquier parte metálica montada consiste en al menos dos materiales metálicos diferentes como materiales de superficie, que pueden ser recubrimientos metálicos, láminas metálicas, partes metálicas o elementos metálicos unidos. Por lo tanto, puede haber superficies metálicas una debajo de la otra o una parte después de la otra parte de diferentes materiales metálicos entre la primera y la siguiente parte, que pertenecen a diferentes aleaciones o incluso a materiales metálicos significativamente diferentes, por ejemplo como el acero, acero recubierto de zinc o aleaciones de aluminio. Los procesos para recubrir tales aplicaciones de "múltiples metales" deben ser capaces de recubrir los diferentes materiales metálicos con una calidad de recubrimiento adecuada, especialmente para la resistencia a la corrosión y la adhesión de la pintura, que a menudo no es autocomprensiva.

30 Se ha encontrado que muchas composiciones de siloxano, especialmente tales con dos compuestos de silicio químicamente diferentes, como mezclas que contienen al menos un organosiloxano con al menos un grupo seleccionado de grupos amino, grupos epoxi, grupos glicidoxi, grupos hidroxilo, grupos isocianato, grupos (met)acrilato y grupos ureido, y al menos un compuesto de silicio multifuncional que tiene al menos dos grupos sililo por molécula son especialmente adecuados para tales aplicaciones multimetálicas.

40 De acuerdo con el proceso de la invención, la composición de siloxano puede incluso aplicarse con éxito a al menos una superficie de al menos una parte que muestra al menos dos materiales diferentes en su superficie, que está hecha de al menos un material metálico, de al menos un material plástico como lámina, multicapa, hoja o componente de material plástico, de al menos un material de vidrio, de al menos un material cerámico, de al menos un material de madera o de cualquier mezcla de estos.

45 De acuerdo con el proceso de la invención, la composición de siloxano utilizada para el recubrimiento A, B, C o cualquier combinación de estos puede aplicarse a al menos una superficie metálica de al menos una lámina, a al menos una parte compleja formada, a al menos una parte masiva o cualquier mezcla de estos. La composición de siloxano se puede aplicar especialmente a al menos una superficie metálica de una bobina, de una lámina metálica, de una carrocería de automóvil que incluye carrocerías, por ejemplo de autobuses y camiones, de partes de un automóvil, de un fuselaje de una nave aeroespacial, de un barco, de equipos de alta mar, de un vagón o de cualquiera de sus partes, de partes o partes compuestas para la construcción, muebles, dispositivos, equipos o elementos específicos como lámparas -especialmente ya sea durante la producción o después de daños o después de un uso prolongado. Más adelante, el proceso de reparación no solo se puede aplicar para la reparación de componentes recién producidos durante la producción, sino también para una reparación, por ejemplo después de cualquier daño o al eliminar el óxido durante la vida útil de estos componentes. Por lo tanto, el proceso de reparación de acuerdo con la invención se puede usar incluso, por ejemplo en un taller para reparación de automóviles o en la reparación de elementos de construcción como puentes o de agregados de alta mar después de un uso prolongado.

55 De acuerdo con el proceso de la invención, el al menos un recubrimiento A de protección contra la corrosión se ha eliminado al menos parcialmente en el área Z mediante esmerilado, lijado, chorro de arena o pelado de pintura o cualquier combinación de ellos. Los recubrimientos A se eliminan parcialmente o pueden ser eliminados totalmente 1. retirando solo una parte de la parte superior del recubrimiento superior de los recubrimientos A de protección contra la corrosión, 2. retirando solo el recubrimiento A de protección contra la corrosión encima de al menos dos

recubrimientos A de protección contra la corrosión o 3. eliminando al menos dos o incluso todos los recubrimientos A de protección contra la corrosión o 4. eliminando todos los recubrimientos de protección contra la corrosión y parte de la superficie metálica, 5. tal vez incluso eliminando una capa intermedia adicional del tratamiento previo de las superficies metálicas. A menudo, habrá una combinación de estos tipos de eliminaciones 1. a 5. A menudo, solo hay un recubrimiento A de protección contra la corrosión en la parte superior de al menos dos recubrimientos A de protección contra la corrosión eliminados en el borde exterior del área Z de eliminación donde la eliminación de los recubrimientos A es menos fuerte. A menudo, el único recubrimiento A de protección contra la corrosión existente, respectivamente, todos los recubrimientos A de protección contra la corrosión, se eliminan totalmente en el centro de la zona Z de eliminación. Luego, a menudo, incluso se elimina la parte de la superficie de la superficie metálica en el medio del área Z de eliminación. A menudo, incluso los recubrimientos metálicos muy finos ricos en zinc se eliminan totalmente en el centro del área Z de eliminación.

De acuerdo con el proceso de la invención, al menos un recubrimiento C de protección contra la corrosión puede aplicarse más allá de la película B delgada, por lo que el recubrimiento C se genera con una composición orgánica como un imprimador, un imprimador húmedo, un e-recubrimiento, un recubrimiento en polvo, un recubrimiento base o un recubrimiento transparente o con un recubrimiento con la misma o con otra composición de siloxano que para la película B delgada o con una composición intermedia entre la composición de una capa orgánica y una capa de siloxano/polisiloxano o con una sucesión de aplicaciones de tales composiciones, por lo que al menos un recubrimiento C puede aplicarse opcionalmente en una gran porción o en la superficie total de la parte metálica recubierta. En varios casos que se deben prever, se utilizará al menos una composición para la producción de al menos un recubrimiento C orgánico, como un imprimador, tal vez seguido de un recubrimiento base y tal vez incluso de un recubrimiento transparente. En otros casos, se utiliza al menos una composición para la producción de al menos un recubrimiento C orgánico como un recubrimiento base, tal vez seguido por un recubrimiento transparente. Por otra parte, en el futuro quizás se puedan usar métodos de reparación seleccionando una composición para un recubrimiento C que contiene al menos un compuesto de silicio seleccionado de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos, por lo que en muchos casos el contenido de al menos uno compuesto de silicio puede ser al menos 30 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición, en algunos casos al menos 40 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición, en varios casos al menos 50 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición o incluso al menos 60 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición, en pocos casos al menos 70 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición, al menos 80 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición o incluso al menos 90 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición, en muy pocos casos al menos 95 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición, incluso en casos singulares al menos 98 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición. En realizaciones específicas de esta invención, el recubrimiento C puede contener constituyentes como típicamente contenidos en recubrimientos orgánicos y al mismo tiempo puede contener constituyentes como típicamente contenidos en recubrimientos formados a partir de composiciones de siloxano. Dichos recubrimientos pueden ser más o menos intermedios en sus composiciones y en sus propiedades entre recubrimientos orgánicos y recubrimientos preparados a partir de composiciones de siloxano.

De acuerdo con el proceso de la invención, la composición para al menos un recubrimiento A que contiene al menos un compuesto de silicio seleccionado de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos en muchos casos, puede mostrar un contenido de al menos un compuesto de silicio de al menos 30 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición, en algunos casos al menos 40 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición, en varios casos al menos 50 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición o incluso al menos 60 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición, en pocos casos al menos 70 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición, al menos 80 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición o incluso al menos 90 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición, en muy pocos casos al menos 95 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición, incluso en casos singulares al menos 98 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición.

De acuerdo con el proceso de la invención, la composición para al menos un recubrimiento B que contiene al menos un compuesto de silicio seleccionado de silanos, silanoles, siloxanos o cualesquier mezclas de estos en muchos casos, muestra un contenido de al menos un compuesto de silicio que puede ser al menos 30 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición, en algunos casos al menos 40 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición, en varios casos al menos 50 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición o incluso al menos 60 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición, en pocos casos al menos 70 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición, al menos 80 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición o incluso al menos 90 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición, en muy pocos casos al menos 95 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición, incluso en casos singulares al menos 98 % en peso del total de sólidos en la solución o dispersión de esta composición.

De acuerdo con el proceso de la invención, la composición de siloxano para la generación de recubrimientos de protección contra la corrosión A, B, C o cualquier combinación de ellas son soluciones o dispersiones que contienen al menos un compuesto de silicio seleccionado del grupo de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos, los últimos solo para los recubrimientos A y C. Más preferiblemente, el contenido total del al menos un compuesto de silicio en el intervalo de 0.1 a 250 g/L, en el intervalo de 0.5 a 210 g/L o en el intervalo de 1 a 155 g/L, en muchos casos más preferido en el intervalo de 2 a 180 g/L, 3 a 130 g/L, 4 a 80 g/L, 5 a 60 g/L, 6 a 40 g/L, 7 a 25 g/L o 8 a 15 g/L, mucho más preferido en el intervalo de 10 a 120 g/L, por ejemplo cada uno de aproximadamente 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2, 2.5, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56, 58, 60, 62, 64, 66, 68, 70, 72, 74, 76, 78, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 92, 94, 96, 98, 100, 102, 104, 106, 108, 110, 112, 114, 116 o 118 g/L. En otro casos, el contenido del al menos un compuesto de silicio en el intervalo de 0.1 a 25 g/L, más preferido en el intervalo de 0.12 a 20 g/L, 0.15 a 15 g/L, 0.2 a 10 g/L, 0.25 a 8 g/L, 0.3 a 6 g/L, 0.35 a 4 g/L o 0.4 a 2 g/L. Especialmente, si la composición A, B, C o cualquier combinación de éstas muestra una adición de al menos un compuesto que contiene titanio, hafnio, circonio, o cualquier combinación de estos, pero también en otros casos, el contenido total de el al menos un compuesto de silicio seleccionado del grupo de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos, los últimos solo para los recubrimientos A y C, puede ser más bajo que el escrito anteriormente, preferiblemente en el intervalo de 0.05 a 10 g/L o de 0.08 a 6 g/L, a menudo en el intervalo de 0.1 a 2.5 g/L o incluso de 0.15 a 0.5 g/L. Se ha encontrado ahora que las composiciones que contienen al menos un compuesto de silicio y al menos un compuesto que contiene titanio, hafnio, circonio, o cualquier combinación de estos se pueden aplicar en recubrimientos significativamente más delgados húmedos, respectivamente secos, que las composiciones solo sobre la base de al menos un compuesto de siloxano -a menudo sin perder la alta calidad de la resistencia a la corrosión y la adherencia de la pintura. Preferiblemente, se elige al menos un silano, al menos un silanol, al menos un siloxano, o cualquiera de estas mezclas que sea compatible con el agua, es decir, que el al menos un compuesto de silicio y, cuando corresponda, sus productos de hidrólisis, sus productos de condensación y sus productos de reacción son miscibles con los componentes de la composición acuosa sin problemas y son estables por al menos varias semanas. Preferiblemente, permite la formación de una película húmeda libre de defectos y una película seca que, en particular, está esencialmente cerrada, esencialmente uniforme y libre de cráteres. En particular, se elige al menos un silano, al menos un silanol, al menos un siloxano, sus derivados, cualquiera de sus productos de reacción o cualquiera de sus mezclas, lo que hace posible una alta resistencia a la corrosión y una alta adhesión al recubrimiento C. Dicha reacción química puede ocurrir entre cualquier constituyente presente en la solución o dispersión, incluso con componentes adicionales agregados o presentes como aditivos o impurezas.

La composición de siloxano puede más preferiblemente contener predominantemente al menos un silano, al menos un silanol, al menos un polisiloxano, sus derivados, sus productos de reacción o cualquiera de sus mezclas en una solución o dispersión acuosa o en una solución o dispersión que contiene agua y opcionalmente al menos un solvente orgánico. La presencia de al menos un silano, al menos un silanol, al menos un siloxano, sus derivados, sus productos de reacción o cualquiera de sus mezclas ofrece la ventaja de que se forman enlaces químicos como enlaces covalentes o enlaces iónicos entre el sustrato y la película protectora seca y las capas de imprimador/pintura o de otros recubrimientos orgánicos o de siloxano/polisiloxano, posiblemente aplicados posteriormente, como resultado de lo cual también se logra una mejor adhesión de "pintura". Una ventaja adicional es que los silanos/silanoles/siloxanos adecuados generan entrecruzamientos como enlaces químicos dentro de la película protectora seca, que a menudo mejoran considerablemente la resistencia y la adhesión al sustrato, como un resultado de lo cual se logra una mejor adhesión en muchos sistemas de pintura.

Preferiblemente, la composición de siloxano adecuada para los recubrimientos A, B, C o cualquier combinación de estos contiene al menos un aciloxisilano, un alcoxisilano, un silano con al menos un grupo amino tal como un aminoalquilsilano, un silano con al menos un grupo de ácido succínico o grupo anhídrido de ácido succínico para recubrimientos A y C, un bis-silil-silano, un silano con al menos un grupo epoxi, como un glicidoxisilano, un (met)acrilato-silano, un multi-silil-silano, un ureidosilano, un vinilsilano para recubrimientos A y C, al menos uno de sus silanoles, al menos uno de sus siloxanos para recubrimientos A y C, al menos uno de sus polisiloxanos, al menos uno de sus derivados, al menos uno de sus productos de reacción o cualquiera de sus mezclas. Los productos de reacción de los silanos son conocidos en principio en tales sistemas y, por lo tanto, no se mencionan individualmente. Por lo tanto, tampoco se mencionan a continuación.

La composición de siloxano puede contener, por ejemplo al menos un silano mezclado con un contenido de al menos un alcohol, tal como etanol, metanol o propanol o cualquier mezcla de ellos, por ejemplo de hasta 8% en peso, con base en el contenido de silano, preferiblemente hasta 5% en peso, particularmente preferiblemente hasta 1% en peso, muy particularmente preferiblemente hasta 0.5% en peso, estando a menudo en el intervalo de 0.01% en peso a 7% en peso o en el intervalo de 0.1 a 4% en peso, en particular en una mezcla a) de al menos un aminosilano, tal como por ejemplo bis-amino-silano o mono-amino-silano, con al menos un alcoxisilano, tal como por ejemplo trialcóxisililpropil-tetrasulfano, o b) un vinilsilano y un bis-silil-aminosilano o un bis-silil-polisulfursilano o un bis-silil-aminosilano o c) un aminosilano y un multi-silil-funcional (= multifuncional) silano como por ejemplo bis-silil-alcano o cualquiera de sus correspondientes silanoles, siloxanos, polisiloxanos, sus derivados, sus productos de reacción o cualquiera de sus mezclas. En general, se prefieren en particular aquellos silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos que tienen un grupo alquilo especialmente con una longitud de cadena en el

intervalo de 1 a 8 átomos de carbono y que contienen un grupo funcional que es adecuado para la reacción con un polímero.

La composición de siloxano contiene preferiblemente al menos un compuesto de silicio elegido del grupo que consiste en:

- 5 3-glicidoxialquiltrialcoxisilano,
3-metacriloxialquiltrialcoxisilano,
3-(trialcoxisilil)alquil-ácido succínico-silano,
aminoalquilaminoalquilalquildialcoxisilano,
beta-(3,4-epoxicicloalquil)alquiltrialcoxisilano,
- 10 (3,4-epoxicicloalquil)alquiltrialcoxisilano,
bis(trialcoxisililalquil)amina,
bis(trialcoxisilil)etano,
(3,4-epoxialquil)trialcoxisilano,
gamma-aminoalquiltrialcoxisilano,
- 15 gamma-metacriloxialquiltrialcoxisilano,
gamma-ureidoalquiltrialcoxisilano,
glicidoxialquiltrialcoxisilano,
N-2-Aminoalquil-3-aminopropiltrialcoxisilano,
N-(3-trialcoxisilil)alquilalquilediamina,
- 20 N-beta-(aminoalquil)-gamma-aminoalquiltrialcoxisilano,
N-(gamma-trialcoxisililalquil)dialquilentriamina,
poliaminoalquilalquildialcoxisilano,
tris(3-trialcoxisilil)alquilisocianurato,
ueidopropiltrialcoxi)silano,
- 25 viniltriacetoxisilano

y cualquiera de sus correspondientes silanoles, siloxanos, polisiloxanos, sus derivados y productos de reacción.

La composición de siloxano contiene preferiblemente al menos un compuesto de silicio elegido del grupo que consiste en:

- 3-aminopropil)silanotriol,
- 30 3-glicidoxipropiltriatoxisilano,
3-glicidoxipropiltrimetoxisilano,
3-glicidiloxipropiltrialcoxisilano,
3-metacriloxipropiltriatoxisilano,
3-metacriloxipropiltrimetoxisilano,
- 35 3-(triatoxisilil)propil-ácido succínico-silano,
aminoetilaminopropilmetildietoxisilano,
aminoetilaminopropilmetildimetoxisilano,

- aminopropiltrialcoxisilano,
- beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriatoxisilano,
- beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano,
- beta-(3,4-epoxiciclohexil)metiltriatoxisilano,
- 5 beta-(3,4-epoxiciclohexil)metiltrimetoxisilano,
- bis-1,2-(triatoxisilil)etano,
- bis-1,2-(trimetoxisilil)etano,
- (3,4-epoxiciclohexil)propiltriatoxisilano,
- (3,4-epoxiciclohexil)propiltrimetoxisilano,
- 10 bis(triatoxisililpropil)amina,
- bis(trimetoxisilil propil)amina,
- (3,4-epoxibutil)triatoxisilano,
- (3,4-epoxibutil)trimetoxisilano,
- gamma-aminopropiltriatoxisilano,
- 15 gamma-aminopropiltrimetoxisilano,
- gamma-metacriloxipropiltriatoxisilano,
- gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano,
- gamma-ureidopropiltrialcoxisilano,
- N-2-Aminoetil-3-aminopropiltriatoxisilano,
- 20 N-2-Aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano,
- N-2-Aminometil-3-aminopropiltriatoxisilano,
- N-2-Aminometil-3-aminopropiltrimetoxisilano,
- N-(3-(trimetoxisilil)propil)etilenediamina,
- N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltriatoxisilano,
- 25 N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxisilano,
- N-(gamma-triatoxisililpropil)dietilenediamina,
- N-(gamma-trimetoxisililpropil)dietilenediamina,
- N-(gamma-triatoxisililpropil)dimetilenediamina,
- N-(gamma-trimetoxisililpropil)dimetilenediamina,
- 30 poliaminoalquiletildialcoxisilano,
- poliaminoalquilmetildialcoxisilano,
- tris(3-(triatoxisilil)propil) isocianurato,
- tris(3-(trimetoxisilil)propil) isocianurato,
- viniltriatoxisilano
- 35 y cualquiera de sus correspondientes silanoles, siloxanos, polisiloxanos, sus derivados y productos de reacción.

De acuerdo con el proceso de la invención, las composiciones de siloxano para la generación de los recubrimientos A, C de protección contra la corrosión o cualquier combinación de ellas son soluciones o dispersiones o al mismo

tiempo soluciones y dispersiones que contienen un contenido de al menos un silano parcialmente hidrolizado, de al menos uno silano totalmente hidrolizado, de al menos un siloxano oligomérico, de al menos un siloxano polimérico, de al menos un polisiloxano o de cualquier mezcla de estos. Mas preferiblemente, estas composiciones contienen un contenido de al menos un siloxano oligomérico y de al menos un siloxano polimérico. Si existe la necesidad de una viscosidad más alta, se puede agregar al menos un compuesto seleccionado del grupo de monómeros orgánicos, oligómeros orgánicos, polímeros orgánicos, al menos un agente espesante como un silicato cristalino fino como cualquier arcilla o material similar a arcilla como bentonita, arcilla refractaria, caolinita y zeolita, cualquier borato, cualquier óxido, por ejemplo, como el nanocrystalino SiO₂, cualquier sustancia orgánica o cualquier mezcla que contenga sustancia orgánica, por ejemplo seleccionada del grupo de materiales orgánicos sobre la base de celulosa, (met)acrilato, (poli)sacárido, almidón y polisiloxano.

De acuerdo con el proceso de la invención, las composiciones de siloxano para la generación de los recubrimientos A, B, C de protección contra la corrosión o cualquier combinación de ellas son soluciones o dispersiones o al mismo tiempo soluciones y dispersiones que contienen un contenido de al menos un compuesto de organosilicio que tiene al menos un grupo, seleccionado de grupos amino, grupos epoxi, grupos glicidoxi, grupos hidroxilo, grupos isocianato, grupos (met)acrilato, y grupos ureido, al menos un compuesto de silicio multifuncional que tiene al menos dos grupos sililo por molécula. Más preferiblemente, estas composiciones son soluciones o dispersiones acuosas que muestran a) un contenido de al menos un compuesto de organosilicio que tiene al menos un grupo, por ejemplo seleccionado de grupos amino, grupos epoxi, grupos glicidoxi, grupos hidroxilo, grupos isocianato, grupos (met)acrilato, y grupos ureido, en un contenido en el intervalo de 0.1 a 120 g/L, más preferiblemente en el intervalo de 0.12 a 0.5 a 80 g/L, mucho más preferiblemente en el intervalo de 0.15 a 50 g/L o de 1 a 50 g/L o de 0.2 a 5 g/L o de 0.5 a 1.5 g/L, por ejemplo cada uno de aproximadamente 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2, 2.5, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56, 58, 60, 62, 64, 66, 68, 70, 72, 74, 76, 78, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 92, 94, 96, 98, 100, 102, 104, 106, 108, 110, 112, 114, 116 o 118 g/L, y b) un contenido de al menos un compuesto de silicio multifuncional que tiene al menos dos grupos sililo en el intervalo de 0.1 a 120 g/L, más preferido en el intervalo de 0.12 a 80 g/L o en el intervalo de 0.5 a 80 g/L, mucho más preferido en el intervalo de 0.15 a 50 g/L o de 1 a 50 g/L o de 0.2 a 5 g/L o de 0.5 a 1.5 g/L, por ejemplo cada uno de aproximadamente 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2, 2.5, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56, 58, 60, 62, 64, 66, 68, 70, 72, 74, 76, 78, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 92, 94, 96, 98, 100, 102, 104, 106, 108, 110, 112, 114, 116 o 118 g/L.

De acuerdo con el proceso de la invención, las composiciones de siloxano para la generación de los recubrimientos A, B, C de protección contra la corrosión o cualquier combinación de ellas son soluciones o dispersiones que contienen al menos un compuesto de silicio seleccionado de silanos, silanoles, siloxanos y para recubrimientos A o C así como un contenido de al menos un compuesto que contiene titanio, hafnio, circonio, aluminio o boro, o incluso cualquier mezcla de estos. Más preferiblemente, hay una adición de al menos un compuesto seleccionado de compuestos de fluoruros complejos o carbonatos o nitratos o compuestos orgánicos de titanio, hafnio, circonio, o cualquier mezcla de estos. Preferiblemente, estas composiciones son soluciones o dispersiones acuosas que muestran un contenido de al menos un compuesto que contiene titanio, hafnio, circonio, o incluso cualquier mezcla de estos en el intervalo de 0.01 a 100 g/L o de 0.03 a 70 g/L, más preferido en el intervalo de 0.05 a 50 g/L o de 0.08 a 30 g/L o de 0.1 a 15 g/L o de 0.2 to 5 g/L, por ejemplo cada uno de aproximadamente 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2, 2.5, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46 o 48 g/L. La proporción en peso de los silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos a la suma de compuestos que contienen titanio, hafnio, circonio puede estar preferiblemente en el intervalo de 0.01 : 1 a 6 : 1, preferiblemente en el intervalo de 0.05 : 1 a 4.5 : 1, más preferido en el intervalo de 0.1 : 1 a 2.8 : 1, lo más preferido en el intervalo de 0.2 : 1 a 2.5 : 1, especialmente en el intervalo de aproximadamente 0.3 : 1, aproximadamente 0.4 : 1, aproximadamente 0.5 : 1, aproximadamente 0.6 : 1, aproximadamente 0.7 : 1, aproximadamente 0.8 : 1, aproximadamente 0.9 : 1, aproximadamente 1 : 1, aproximadamente 1.1 : 1, aproximadamente 1.2 : 1, aproximadamente 1.3 : 1, aproximadamente 1.4 : 1, aproximadamente 1.5 : 1, aproximadamente 1.6 : 1, aproximadamente 1.7 : 1, aproximadamente 1.8 : 1, aproximadamente 1.9 : 1, aproximadamente 2.0 : 1, aproximadamente 2.1 : 1, aproximadamente 2.2 : 1, aproximadamente 2.3 : 1 o aproximadamente 2.4 : 1. En algunas realizaciones, puede haber al menos un fluoruro, al menos un fluoruro complejo o ambos pueden agregarse a tales mezclas.

De acuerdo con el proceso de la invención, las composiciones de siloxano para la generación de los recubrimientos A, C de protección contra la corrosión o cualquier combinación de estos son soluciones o dispersiones que contienen al menos un compuesto de silicio seleccionado de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos así como un contenido de al menos un agente que contiene nitrógeno como nitrato, nitrito o un compuesto de guanidina como nitroguanidina. Dicho agente que contiene nitrógeno puede contener al menos un grupo que contiene nitrógeno o puede liberar dichos grupos. Más preferiblemente, estas composiciones son soluciones o dispersiones acuosas que muestran un contenido de al menos un agente. en el intervalo de 0.01 a 60 g/L, más preferido en el intervalo de 0.05 a 40 g/L o de 0.1 a 20 g/L o de 0.2 a 10 g/L o de 0.5 a 5 g/L, por ejemplo cada uno de aproximadamente 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2, 2.5, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36 o 38 g/L.

Una herramienta adecuada para aplicar un proceso de acuerdo con la invención es una lata de atomización, que tiene una cámara de almacenamiento que contiene una composición que es una solución o dispersión que contiene al menos un compuesto de silicio seleccionado de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos. Más preferiblemente, la herramienta contiene una composición que contiene predominantemente al menos un compuesto de silicio.

5 Estas herramientas pueden contener la composición de siloxano en una concentración adecuada para el recubrimiento del área Z de eliminación. Preferiblemente, esta concentración es adecuada para generar una película húmeda y una película seca con un espesor de película húmeda adecuado y un espesor de película seca adecuado. La protección contra la corrosión y la adhesión requeridas pueden obtenerse durante el secado o durante el secado y el entrecruzamiento o durante el secado y la reacción química.

10 Con el proceso de la invención, es posible usar las siguientes sucesiones del proceso de reparación:

A) Primero, la composición de siloxano se puede aplicar en el área Z de eliminación al menos parcialmente. Luego, un recubrimiento C puede aplicarse más o menos en la región del área Z de eliminación con una composición como un imprimador de reparación o un imprimador de superficie o una composición adicional de siloxano o cualquier mezcla entre una composición orgánica y una composición de siloxano. A veces puede ser necesario nivelar esta
 15 área recubierta con el recubrimiento C, por ejemplo por esmerilado o lapeado, especialmente para que no se vean bordes en la frontera de estos recubrimientos, incluso quizás bajo un recubrimiento de pintura adicional. Se encontró que un sistema de este tipo con un imprimador como recubrimiento C muestra una resistencia a la corrosión sorprendentemente alta y una mejor adhesión de la pintura que el sistema que se usa típicamente sin ninguna composición de siloxano.

B) Alternativamente, primero, la composición de siloxano se aplicó en el área Z de eliminación al menos parcialmente. Luego, no se usó ningún recubrimiento C como un imprimador de reparación o un imprimador de superficie en la región del área Z de eliminación. En lugar de esto, se aplicó un recubrimiento adicional en toda la parte, respectivamente de lámina metálica, cubriendo en la zona de reparación incluso el recubrimiento B preparado con la composición de siloxano. Luego, existe la posibilidad, pero no es necesario, de igualar la profundidad
 25 generada en el área Z de eliminación como se mencionó anteriormente en A), por ejemplo aplicando un mayor espesor de recubrimiento de este recubrimiento que se puede aplicar, por ejemplo por un recubrimiento base o un recubrimiento transparente o una combinación de estos. Esto tiene la ventaja de ahorrar el paso del proceso de aplicar el imprimador de reparación, respectivamente imprimador de superficie e incluso para nivelar esta área, por ejemplo por esmerilado o lapeado. Sin embargo, la resistencia a la corrosión de este sistema de múltiples capas parece ser un poco mejor que el sistema de pintura normal sin reparar justo debajo. Para la reparación de material metálico recubierto, por ejemplo de construcciones como puentes, muebles, dispositivos y equipos, en las áreas reparadas, los recubrimientos C de imprimador y quizás incluso el siguiente recubrimiento de imprimador pueden ser
 30 más delgados de lo normal, por lo que los costes podrían reducirse aún más.

Fue sorprendente que fuera posible, - solo mediante atomización- aplicar una composición de siloxano con el fin de
 35 generar una película B delgada sin ningún problema práctico y sin ninguna pérdida de calidad de recubrimiento, aunque hubo una aplicación manual que su manejo estaba solo parcialmente controlado. Incluso para una aplicación mediante manipulación manual de una solución acuosa que contenga siloxano, donde quizás pueda ocurrir un recubrimiento espeso no homogéneo o parcialmente insuficiente, no se produjo ningún problema que muestre indicaciones de un área no recubierta y, por lo tanto, no protegida contra la corrosión o áreas recubiertas demasiado
 40 delgadas o demasiado gruesas. Por lo tanto, parece que, incluso para el manejo manual de una herramienta, no se produce ninguna situación fácilmente donde permanezcan áreas del recubrimiento B que no estén suficientemente protegidas. Esto significa que el proceso de aplicación manual parece ser un proceso robusto.

Además, fue sorprendente que se pueda desarrollar un proceso que se pueda aplicar en línea -especialmente durante la preparación de la carrocería del automóvil en la producción de automóviles. Hasta ahora, una reparación
 45 de carrocerías de automóviles pintadas con al menos un área de reparación por carrocería de automóviles, que es necesaria para un cierto porcentaje, a veces incluso muy elevado, de las carrocerías de automóviles, se realiza típicamente separando dichas carrocerías de automóviles y reparándolas en áreas separadas. Debido a la posibilidad de una aplicación más fácil y más rápida de la composición de siloxano que de los recubrimientos realmente utilizados, el proceso de reparación puede proceder de inmediato y en línea.

Además, fue sorprendente que una composición de siloxano de acuerdo con la invención muestre una buena resistencia a la corrosión y adherencia de la pintura cuando esta composición se aplica sin un paso de limpieza
 50 previa y sin aplicar como un recubrimiento adicional un e-recubrimiento, un imprimador de reparación, otro tipo de imprimador o pintura o cualquier combinación de estos, por ejemplo, en al menos dos recubrimientos. Este resultado fue tan sobresaliente, ya que se aplicó al menos un recubrimiento B con la ayuda de una composición de siloxano que típicamente permite la generación de un espesor de película seca en el intervalo de 0.01 a 0.1 μm del recubrimiento B y como por ejemplo la resistencia a la corrosión es fuertemente una función del espesor del recubrimiento. Típicamente, un recubrimiento de imprimador o pintura simple muestra un espesor de película seca en el intervalo de 10 a 50 μm . Típicamente, el sistema de pintura como múltiples capas de, en su mayoría, al menos tres recubrimientos, uno encima del otro, de al menos un imprimador o e-recubrimiento y de al menos una pintura

tiene un espesor en estado seco en el intervalo de 30 a 150 μm . Para tales espesores de película seca, no es un problema generar una buena resistencia a la corrosión.

Ejemplos específicos y ejemplos de comparación

5 Las siguientes secciones describen ejemplos específicos y ejemplos de comparación con el objetivo de mostrar algunas de las posibles variedades de proceso, variedades de composición y los efectos relacionados con el mismo detalladamente y no para limitar la invención.

Sección 1: Preparación de las láminas de metal recubiertas y aplicación del recubrimiento B de reparación

10 Para cada prueba, se tomaron quince láminas de metal de acero galvanizado por inmersión en caliente que tenían un recubrimiento de fosfato de zinc y un e-recubrimiento electrorecubierto sobre el recubrimiento de fosfato de zinc. El espesor del recubrimiento de fosfato de zinc fue aproximadamente 6 μm , el espesor del e-recubrimiento fue aproximadamente 20 μm . En el medio de cada una de estas láminas metálicas recubiertas, estos recubrimientos se lijaron de modo que la lámina metálica en blanco se pudiera ver allí en el medio de la lámina, de la cual también se eliminó una superficie metálica delgada mediante lijado. Luego, inmediatamente después del lijado, se impregnó con agua pura una toallita limpia que no desprendía fibras ni trozos de pelusa, por lo que estaba húmeda. Esta toallita limpia húmeda se usó para limpiar a lo largo de todas las áreas Z de eliminación para limpiarlas completamente del polvo y de otras partes finas que quedaron del lijado. Luego, estas áreas se secaron con una toallita limpia adicional para que no quedara nada o solo quedara una película de agua muy fina. Luego, inmediatamente después de la limpieza, la composición de siloxano se aplicó a las áreas Z de eliminación para generar un recubrimiento B en las áreas de eliminación recién preparadas y limpias.

20 Luego, en el Ensayo 1, esta superficie metálica, así como pequeños bordes de la misma, se recubrieron con una composición acuosa de siloxano de una mezcla de silanos/silanoles/siloxanos con un alto contenido de grupos amino y de hexafluoruro de titanio en una proporción en peso de 1:3. Esta composición de siloxano se atomizó sobre el centro del área Z de eliminación de tal manera que se generó una película seca en toda la superficie metálica en blanco, así como en un pequeño borde adyacente del área recubierta donde el recubrimiento B se redujo en espesor mediante lijado. Estas partes del área Z de eliminación, pero no todas las partes lijadas del área Z de eliminación, se recubrieron con este recubrimiento B. No se atomizó una película B delgada sobre las partes no lijadas fuera del área Z de eliminación. Los recubrimientos B generados se recubrieron totalmente y obviamente de manera homogénea con un espesor de película seca de aproximadamente 25 a aproximadamente 80 μm de espesor, dependiendo de y proporcional a la concentración de todas estas adiciones juntas en agua de 5, 10 respectivamente 30 15% en peso. Se tomó además el cuidado de que no se produjeran gotas de la solución acuosa que contenía silano/silanol/siloxano y que la película húmeda de la composición de siloxano fuera aproximadamente de manera homogénea y de aproximadamente el mismo espesor. Esta película B delgada húmeda se secó con aire caliente a 80°C durante 5 minutos para generar un recubrimiento B. Luego se probó la resistencia a la corrosión y la adhesión de la pintura.

35 En el Ensayo 2, se realizó el mismo procedimiento, pero adicionalmente, en el área Z de eliminación recubierta con siloxano, se aplicó un imprimador de reparación con un espesor de aproximadamente 20 μm , se secó y se calentó a la temperatura de entrecruzamiento. Luego, el área del imprimador de reparación se molió finamente para eliminar las diferencias de espesor en sus bordes. Finalmente, se aplicó un recubrimiento transparente y se entrecruza térmicamente. Luego se probó la resistencia a la corrosión, así como la adherencia de la pintura.

40 En Las pruebas 3 y 4, se utilizaron los mismos procedimientos que en las Pruebas 1 y 2, pero con la diferencia de que, como composición acuosa de siloxano, se aplicó una composición acuosa de silano/silanol/siloxano que contenía una mezcla de alcoxisilanos/alcoxisilanoles/alcoxisiloxanos que tienen grupos amino y una mezcla de silanos/silanoles/siloxanos que tienen predominantemente dos grupos sililo en una proporción en peso de 1: 1. Los resultados de la prueba de VDA después de 10 respectivamente 20 ciclos con 5 días por ciclo, fueron 45 asombrosamente excelentes (datos para la fuga del escribano en mm).

En las pruebas adicionales, se usaron los mismos procedimientos que en las Pruebas 3 y 4, pero con la diferencia de que se aplicaron las composiciones de acuerdo con la Tabla 1, B 3 a B 7, de que se usaron paneles de acero fosfatado y recubierto con e-zinc para aplicaciones automotrices, de que se usó un cojín relleno con la composición de siloxano B que podía transmitirse a la superficie que se iba a recubrir a través de un lado del cojín y de que se aplicó un sistema completo de pintura para automóviles sobre toda la superficie de los paneles recubiertos con fosfatado y e-zinc que se lijaron en el área Z y luego se recubrieron con la composición B en el área Z, antes de que se aplicara el sistema de pintura completo. Los resultados de la prueba del ciclo VDA se compararon con los resultados de paneles similares que tienen un fosfatado para automóvil de ZnMnNi de alta calidad típico, luego se postenjuagaron con una solución que contenía fluoruro de circonio (ambos recubrimientos en lugar de un recubrimiento B de acuerdo con la invención) y finalmente se recubrieron con el mismo sistema completo de pintura de automóviles. El Ejemplo B5 en la Tabla 1 es un ejemplo de referencia, que no es parte de la invención.

ES 2 748 506 T3

Tabla 1: Composiciones de las diferentes soluciones B acuosas para el recubrimiento de silano/siloxano de acuerdo con la invención, sobre láminas de acero recubiertas con e-zinc de calidad de acero para automóvil lijadas hasta llegar al acero

Contenido en g/L	B 1 – Prueba 2	B 2 - Prueba 4	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	Fosfatado
Aminosilano 1	0.8	0.5	5.0	0.2		0.4	0.4	
Aminosilano 2					0.2			
Bis-silil-silano 1		1.0				0.8	0.8	
H ₂ TiF ₆ como Ti	0.4		0.5				0.4	
H ₂ ZrF ₆ como Zr				0.2				
F-calculado			1.2	0.48				
Ácido acético		0.15						
Etil alcohol		1.5						
Polímero orgánico						0.5	0.5	
pH	3.5	6	4.2	4.2	10	5.5	4	
ZnMnNi fosfatado, H ₂ ZrF ₆ postenjuagado								X

5

Tabla 2: Resultados de las pruebas VDA 621-415 para los recubrimientos preparados con las composiciones de la Tabla 1 después de la aplicación de los recubrimientos de pintura C

Contenido en g/L	B 1 - Prueba 2	B 1 - Prueba 2	B 2 - Prueba 4	B 2 - Prueba 4	B 3	B 4	B 5	Fosfatado
Prueba de atomización de sal de VDA	U<1-1	U1.5-1.8	U<1-1	U1.5-1.8	U1-1.3	U1-1.3	U1-1.3	U1.5
No. de ciclos de VDA	10	20	10	20	2	2	2	10
Espesor total de la pintura de pinturas posteriores aplicadas, μm	170	170	170	170	123	123	123	125

Todos los resultados de VDA para paneles tratados de acuerdo con la invención son significativamente mejores que tales sin el recubrimiento de silano/siloxano.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un recubrimiento de reparación sobre al menos una superficie metálica que se recubre con al menos un recubrimiento A de protección contra la corrosión aplicado con al menos una composición seleccionada del grupo de
- 5 A1) composiciones de pretratamiento como composiciones de activación, composiciones de pasivación, composiciones de fosfatación, compuestos de titanio o compuestos de zirconio o ambos que contienen composiciones y composiciones para después del enjuague,
- A2) composiciones orgánicas como imprimadores, imprimadores húmedos, imprimadores de soldadura, e-recubrimientos, recubrimientos en polvo, recubrimientos base y recubrimientos transparentes y de
- 10 A3) compuestos de silicio que contienen composiciones que son soluciones o dispersiones que contienen al menos un compuesto de silicio seleccionado de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos,
- por lo que el al menos un recubrimiento A de protección contra la corrosión se ha eliminado al menos parcialmente en el área Z mediante esmerilado, lijado, chorro con arena, pelado de pintura o cualquier combinación de ellos,
- 15 por lo que se aplica un recubrimiento B delgado de protección contra la corrosión que contiene al menos un compuesto de silicio con una solución, dispersión (= "composición de siloxano") que contiene al menos un silano, al menos un silanol, al menos un siloxano o cualquier mezcla de estos en al menos una parte del área Z
- usando una lata de atomización
- por lo que la composición de siloxano contiene un contenido de al menos un compuesto de organosilicio que tiene al menos un grupo seleccionado de grupos amino, grupos epoxi, grupos glicidoxi, grupos hidroxilo, grupos isocianato,
- 20 grupos (met)acrilato y grupos ureido y al menos un compuesto de silicio multifuncional que tiene al menos dos grupos sililo por molécula y/o
- contiene al menos un compuesto de silicio seleccionado de silanos, silanoles y siloxanos, así como un contenido de al menos un compuesto que contiene titanio, hafnio o circonio o incluso cualquier mezcla de estos.
- 25 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se aplica una película B delgada de la composición de siloxano que está sin partículas, fibras, trozos de pelusa y otros materiales que generan fallas que tienen un diámetro o espesor de no más de 10 µm.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se aplica una película B delgada de la composición de siloxano que tiene un espesor de película húmeda en el intervalo de 0.005 a 40 µm.
- 30 4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se aplica una película B delgada de la composición de siloxano que tiene un espesor de película seca en el intervalo de 0.001 a 3 µm.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se aplica una película B delgada de la composición de siloxano y la película delgada se seca.
- 35 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se aplica una película B delgada con la composición de siloxano y se seca mediante secado automático, calentando el sustrato metálico recubierto, calentando con aire caliente, soplando o calentando con una corriente de gas caliente o por cualquier combinación de estos.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de siloxano tiene una viscosidad en el intervalo de 1 a 250 mPa·s, medida a 20°C.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de siloxano es una pasta.
- 40 9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de siloxano se aplica a al menos una superficie metálica de hierro, acero, acero recubierto de zinc o recubierto con aleación de zinc, aluminio, aleación de aluminio, aleación de magnesio, titanio, aleación de titanio o a cualquier mezcla de estos.
- 45 10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de siloxano se aplica a al menos una superficie de al menos una parte que muestra al menos dos materiales diferentes en sus superficies, que está hecha de al menos un material metálico, de al menos un material plástico como lámina, múltiples capas, hoja o componente de plástico, de al menos un material de vidrio, de al menos un material de cerámica, de al menos un material de madera o de cualquier mezcla de estos.
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de siloxano se aplica a al menos una superficie metálica de al menos una lámina, a al menos una parte formada compleja, a al menos una parte masiva o cualquier mezcla de estas.

- 5 12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de siloxano se aplica a al menos una superficie metálica de una bobina, de lámina metálica, de una carrocería de automóvil, de partes de un automóvil, de un fuselaje de una nave aeroespacial, de un barco, de equipos en alta mar, de un vagón o de cualquiera de sus partes, de partes o partes compuestas para construcción, muebles, dispositivos o equipos -ya sea durante la producción o después de un daño o después de un uso a largo plazo.
- 10 13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos un recubrimiento C de protección contra la corrosión se aplica sobre la película B delgada, por lo que el recubrimiento C se genera con una composición orgánica como un imprimador, un imprimador húmedo, un e-recubrimiento, un recubrimiento en polvo, un recubrimiento base o un recubrimiento transparente o con un recubrimiento con la misma composición de siloxano o con otra que para la película B delgada o con una sucesión de aplicaciones de tales composiciones.