

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 328 537**

51 Int. Cl.:

C25D 5/48 (2006.01)

C09D 183/06 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C23C 22/83 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.1999 E 99916758 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **03.04.2013 EP 1070156**

54 Título: **Agente sellante para sustratos metálicos, especialmente constituidos por zinc o aleaciones de zinc**

30 Prioridad:

01.04.1998 DE 19814605

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

24.07.2013

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstrasse 20
10553 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**KUNZ, VOLKER;
DONSBACH, HERMANN y
FLAMME, BURKHARD**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 328 537 T5

DESCRIPCIÓN

Agente sellante para sustratos metálicos, especialmente constituidos por zinc o aleaciones de zinc

- 5 Es conocida la práctica de zincar, por ejemplo galvánica o mecánicamente, piezas férreas tales como tornillos, tuercas, muelles, grapas, etc., y también piezas de mayor tamaño tales como partes de estanterías, rejas de balcones, postes para vallados, o similares, para protegerlas de la corrosión. Para mejorar aún más la protección anticorrosiva es habitual cromar o pasivar tales objetos zincados o piezas constituidas por zinc o aleaciones de zinc. Puesto que los compuestos de cromo VI son carcinógenos y tóxicos y por razones de protección medioambiental ya no se pueden utilizar, en el pasado más reciente se ha cambiado frecuentemente a la pasivación con cromo trivalente. Sin embargo, también el empleo de compuestos de cromo III debe reducirse en el futuro.

- 15 A partir del documento DE-A-4 138 218 son conocidos agentes de segunda inmersión para el tratamiento ulterior de capas de zincado o capas de aleación de zinc cromadas o pasivadas, de piezas de acero, que contienen ésteres de ácido tánico y/o quelatos de titanio, así como polisiloxanos organofuncionales, en un disolvente orgánico. En especial, se utilizan como disolventes orgánicos alcoholes o hidrocarburos.

- 20 Se ha puesto de manifiesto que tales agentes de postratamiento acuosos no son estables durante largo tiempo, y adquieren un color rojo oscuro por la acción de la radiación UV. Además, no se pueden sobrepintar, lo que constituye un inconveniente considerable para muchos campos de aplicación. En el caso de piezas de gran tamaño, estos agentes de postratamiento conocidos proporcionan sólo una insuficiente protección contra la corrosión, y también resulta especialmente desventajoso el que en ellos haya que utilizar disolventes orgánicos.

- 25 El documento JP 52 50940 describe agentes sellantes para acero con 0,1 a 30% de vidrio soluble o silicatos de sodio, y un agente de acoplamiento silánico organo-funcional en una cantidad de 0,1 a 10%. Según D2, la relación en peso de silicato a silano abarca de 1:100 a 300:1. En el caso del agente sellante del documento JP 52 50940 pueden aparecer problemas, especialmente en el revestimiento de piezas pequeñas, a causa de desprendimientos de la película.

- 30 El documento WO 95/21277 describe un agente sellante que como componentes esenciales contiene un ácido polihidroxiarilcarboxílico y un derivado silánico como agente de acoplamiento, y como componente adicional un alcohol monohidroxílico miscible con agua, cationes metálicos divalentes o con valencia superior, y aniones aceleradores. La suma de los contenidos de ácido polihidroxiarilcarboxílico y derivado silánico en la composición debe ascender al menos a 1 hasta 50%. El agente no contiene ningún silicato.

- 35 El documento US 5 433 976 describe una disolución de tratamiento para metales que contiene un silicato inorgánico y/o un aluminato inorgánico, un silano organofuncional y un reticulante con dos o más grupos trialcóxilisilo.

- 40 El documento US 4 828 616 describe una composición con un silicato de metal alcalino, al menos 0,5% de aminoalcohol, una resina soluble en agua, que puede ser, por ejemplo, nailon, un polisacárido natural o una proteína natural, y un agente de acoplamiento silánico soluble en agua. La concentración de SiO₂ en la composición asciende a 0,1 hasta 10% en peso. El agente de tratamiento está previsto exclusivamente para superficies de aluminio. En cuanto a los derivados silánicos descritos, se trata sin excepción de derivados de amina.

- 45 La misión en la que se basa la invención consistía, por tanto, en conseguir agentes sellantes exentos de cromo VI para la protección anticorrosiva de sustratos metálicos, en particular constituidos por zinc o aleaciones de zinc, que estuviesen exentos de disolventes orgánicos y preferiblemente fueran adecuados para ser sobrepintados, y que presentasen propiedades de tratamiento mejoradas, en particular en el caso del revestimiento de piezas pequeñas.

- 50 Esta misión se ha resuelto mediante un agente sellante conforme a la reivindicación 1.

- 55 Estos agentes sellantes pueden estar exentos de disolventes orgánicos, tales como alcoholes o hidrocarburos, y proporcionan una excelente protección anticorrosiva de sustratos metálicos, constituidos por ejemplo por aluminio, zinc o aleaciones de zinc, sin emplear cromo VI. Además, estos agentes sellantes se pueden sobrepintar y proporcionan una buena adherencia a los barnices anticorrosión usuales, por lo cual son suficientes capas delgadas de barniz, lo cual resulta ventajoso en el caso de piezas pequeñas tales como tornillos, tuercas y similares, por ejemplo para conservar la estabilidad dimensional de las roscas.

- 60 Los agentes sellantes acuosos de acuerdo con la invención son estables durante meses y pueden elaborarse a temperaturas de 10 a 90°C, preferiblemente de 20 a 30°C o 40 a 50°C.

- 65 Preferiblemente, en la anterior fórmula I x e y son números enteros de 1 a 4, siendo x de manera especialmente preferible 1 e y de manera especialmente preferible 2 a 4, en particular 3. R significa preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. A es preferiblemente el grupo CH₂OH-CHOH-.

En el comercio están disponibles ácidos silícicos coloidales en forma de soles o geles, en especial en forma de

soles, por ejemplo bajo los nombres comerciales "Ludox" o "Levasil". Los ácidos silícicos coloidales son sales del ácido silícico, por ejemplo, y preferiblemente, sales de litio, que son conocidas también por la denominación de "polisilicatos de litio". En estas sales de litio de ácido silícico coloidales, la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ se sitúa convenientemente en el intervalo de 4,5 a 5,5, preferiblemente en el intervalo de 4,8 a 5,2.

Se puede recurrir a la sustancia coloidal (b) para ajustar el valor de pH, pudiéndose conseguir mediante las mezclas adecuadas cualquier valor de pH. Por ejemplo, el empleo de polisilicato de litio u otros polisilicatos aniónicos, soles o geles, proporciona un valor de pH alcalino en el intervalo de pH 9 a 11, mientras que el empleo de SiO_2 catiónico coloidal proporciona un valor de pH ácido. Mediante mezclas adecuadas de polisilicato de litio u otros polisilicatos aniónicos, soles o geles, y sol de sílice catiónico coloidal, se puede ajustar cualquier valor de pH intermedio.

La relación en peso b : a se sitúa en el intervalo de 1 : 3 a 3 : 1, en especial en aproximadamente 2:1. El contenido de agua de los agentes sellantes de acuerdo con la invención se sitúa en 20 a 90% en peso, en especial en 70 a 80% en peso.

Es especialmente ventajoso mejorar el coeficiente de fricción de las piezas tratadas, por ejemplo tornillos o tuercas, mediante la adición de dispersiones de cera o pigmentos céreos a los agentes de acuerdo con la invención. Esto es especialmente válido para agentes sellantes alcalinos, neutros o ácidos de acuerdo con la invención. Para ello se puede moler el agente sellante de acuerdo con la invención con la cera en cuestión, o bien se pueden añadir y mezclar dispersiones de cera aniónicas, catiónicas y/o no iónicas, pudiéndose emplear cualquier cera, y siendo posibles formulaciones con flúor o sin flúor.

En determinadas aplicaciones también es conveniente, con el fin de regular la humectación del sustrato, añadir agentes humectantes tales como poli(óxidos de propileno) o poli(óxidos de etileno) o siloxanos modificados. En caso necesario se pueden añadir dispersiones de agentes aglutinantes orgánicos.

Los agentes sellantes de acuerdo con la invención están constituidos totalmente por una base acuosa, sin que haya que añadir disolventes orgánicos. Es importante que los agentes de acuerdo con la invención no contengan nada de cromo VI.

En caso de revestimientos defectuosos, los agentes sellantes de acuerdo con la invención se pueden eliminar con ayuda de disoluciones alcalinas calientes o ácidos. La aplicación de los agentes sellantes se puede realizar con métodos habituales, tales como los procedimientos de inmersión, procedimientos de rociado con pistolas rociadoras y la aplicación centrífuga. El agente sellante se puede aplicar directamente sobre sustratos de zinc o de aleaciones de zinc, pero en caso necesario también sobre capas de zinc o de aleaciones de zinc cromadas, fosfatadas, pasivadas o teñidas. Como se ha indicado antes, los agentes sellantes de acuerdo con la invención, secos, pueden ser sobrepintados, pudiéndose emplear resinas orgánicas y resinas de silicona usuales. Se emplean preferiblemente sistemas acuosos. La solidez de la unión de los agentes de acuerdo con la invención a tales sobrepinturas es excelente. Prácticamente se evita la formación de burbujas de los barnices cubrientes orgánicos, que trabajan en el rango de las microcapas, por ejemplo de 8 a 20 μm . En especial, son adecuados para el sobrepintado barnices y sistemas de revestimiento miscibles con agua. Los agentes sellantes de acuerdo con la invención se pueden emplear en conexión con barnices de electroforesis, que se aplican por anaforesis o por cataforesis. Es sabido que los barnices de inmersión cataforéticos proporcionan mejores resultados en la protección anticorrosiva que los barnices de inmersión anaforéticos. Los agentes sellantes de acuerdo con la invención aumentan la protección anticorrosiva de los barnices de inmersión anaforéticos, y proporcionan sobre sustratos de zinc y aleaciones de zinc eventualmente fosfatados, cromados, pasivados o teñidos, resultados comparables a barnices de inmersión cataforéticos. Además, no existe diferencia en los resultados entre la aplicación en bastidor o el revestimiento en tambor.

Otra ventaja reside en el hecho de que se pueden pasivar o teñir de negro y sellar capas de zinc o aleaciones de zinc, tales como zinc-cobalto, zinc-hierro, zinc-estaño o zinc-níquel trivalente, o bien se puede aplicar el sellado sin pasivación, directamente sobre el sustrato que después se ha de barnizar. Los sustratos sellados, en combinación con las capas de barniz posteriores, muestran tiempos de protección anticorrosiva muy buenos, en el intervalo de 500 - 1500 horas en el ensayo de rociado salino según la norma DIN 50021-SS, y están exentos de cromo IV. Las capas de barniz se pueden aplicar mediante electroforesis, procedimientos de inmersión centrífuga, rociado convencional, inmersión convencional, etc.

La estructura de sustrato metálico, en especial zinc o aleación de zinc, más sellante más barniz, descrita en lo que antecede, ofrece excelentes propiedades aislantes, y sirve para evitar la corrosión por contacto en elementos constructivos de acero, que pueden ser empleados en conexión con magnesio o aluminio. Mediante el método de aplicación, el sellado produce una denominada barrera de vapor en las capas metálicas, en especial de zinc o aleaciones de zinc. Si se produce un deterioro de la capa de barniz (capa cubriente o "topcoat"), sigue existiendo la necesaria protección contra la corrosión por contacto gracias al sellado.

Ejemplo 1

3-glicidiloxipropiltrialcoxisilano hidrolizado usual en el comercio	20% en peso
Polisilicato de litio	40% en peso
Agua	40% en peso

5 **Ejemplo 2**

3-glicidiloxipropiltrialcoxisilano hidrolizado como en el Ejemplo 1	20% en peso
Sol de sílice catiónico, de ácido a neutro	40% en peso
Agua	40% en peso

10

Ejemplo 3

3-glicidiloxipropiltrialcoxisilano hidrolizado como en el Ejemplo 1	
Polisilicato de litio	20% en peso
Sol de sílice catiónico, de ácido a neutro	20% en peso
Agua	40% en peso

15

20

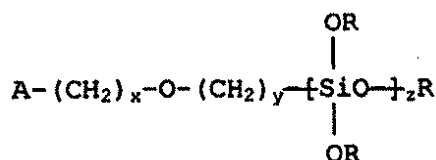
El valor de pH de las composiciones 1 y 3 se sitúa en el intervalo de 9 a 11, y el de la composición 2 en el intervalo de 3 a 5. Mediante una mezcla cualquiera se pueden ajustar valores de pH situados entre éstos, por ejemplo un valor de pH neutro.

REIVINDICACIONES

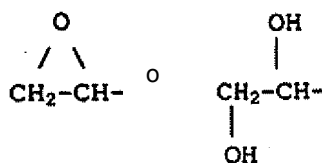
1. Agente sellante para sustratos metálicos, especialmente constituidos por zinc o aleaciones de zinc, que se compone de una dispersión acuosa, exenta de disolventes orgánicos, de

a) al menos un derivado silánico de fórmula general I

I.



en donde A significa uno de los radicales



x significa un número entero de 1 a 6 e y significa 0 o un número entero de 1 a 6, los grupos R son entre sí iguales o diferentes y significan H o alquilo C₁₋₆, y z significa de 1 a 4,

b) sol de ácido silícico o sol de polisilicato coloidal aniónico, alcalino y, eventualmente, sol de ácido silícico coloidal catiónico, catiónico, de carácter ácido o neutro, y

c) opcionalmente de manera adicional, cera dispersada y opcionalmente de manera adicional un agente aglutinante orgánico dispersado,

en donde el agente sellante tiene un contenido de agua de 20 a 90% en peso y la relación en peso de sol de ácido silícico o sol de polisilicato aniónico, alcalino y, eventualmente, sol de ácido silícico coloidal catiónico, de carácter ácido o neutro respecto al derivado silánico asciende a 1:3 hasta 3:1.

2. Agente sellante según la reivindicación 1, **caracterizado por que** A significa el grupo CH₂OH-CHOH-.

3. Agente sellante según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** x significa de 1 a 4, preferiblemente 1, e y significa de 1 a 4, preferiblemente 3.

4. Agente sellante según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** R significa H o metilo.

5. Agente sellante según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el derivado silánico es un producto de hidrólisis de 3-glicidiloxipropiltrialcoxisilano y/o glicidiloxitrimetoxisilano.

6. Agente sellante según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** como componente (b) contiene sol de polisilicato y, eventualmente, un sol de ácido silícico catiónico, de carácter ácido o neutro.

7. Uso de un agente sellante según una de las reivindicaciones 1 a 6 para el revestimiento directo de sustratos metálicos sin cromado de los mismos.

8. Uso según la reivindicación 7 en conexión con la aplicación de un barniz cubriente.