

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 982**

51 Int. Cl.:  
**C23C 22/62** (2006.01)  
**C23C 22/60** (2006.01)  
**C09D 5/08** (2006.01)  
**C09D 4/00** (2006.01)  
**C23C 22/50** (2006.01)  
**C23C 22/53** (2006.01)  
**C23C 22/68** (2006.01)  
**C23C 22/74** (2006.01)  
**C23C 22/83** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04714305 .2**  
96 Fecha de presentación: **25.02.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1599615**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.11.2005**

54 Título: **Procedimiento para revestir superficies metálicas con una composición rica en silano**

30 Prioridad:  
**25.02.2003 DE 10308237**  
**17.07.2003 DE 10332744**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.08.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.08.2012**

73 Titular/es:  
**CHEMETALL GMBH**  
**TRAKEHNER STRASSE 3**  
**60487 FRANKFURT AM MAIN, DE**

72 Inventor/es:  
**DOMES, Heribert y**  
**SCHNEIDER, Julia**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 385 982 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

Procedimiento para revestir superficies metálicas con una composición rica en silano.

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para revestir superficies metálicas con una composición acuosa que contiene un silano y también quelato metálico y formador de película orgánico. La invención se refiere además a las correspondientes composiciones acuosas y al uso de los sustratos revestidos por el procedimiento de acuerdo con la invención.
- 10 El procedimiento más ampliamente utilizado hasta la fecha para el tratamiento o respectivamente pretratamiento superficiales antes del barnizado de metales, en particular de fleje metálico, se basa en el uso de compuestos de cromo(III) y/o de cromo(VI), junto con diversos aditivos. A causa de los riesgos toxicológicos y ecológicos asociados a tales procedimientos y debido además a las previsibles restricciones legales sobre el empleo de procedimientos que contengan cromo, desde hace bastante tiempo ya se buscan alternativas a estos procedimientos en todos los ámbitos del tratamiento de superficies metálicas.
- 15 El uso de silanos en composiciones acuosas para la preparación de revestimientos anticorrosivos ricos en siloxano es básicamente conocido. Sin embargo, aunque estos revestimientos están acreditados, el procedimiento de revestimiento con una composición acuosa que contenga predominantemente silano es a veces difícil de aplicar. No siempre se forma este revestimiento con propiedades óptimas. Además, puede resultar problemático el caracterizar suficientemente, a simple vista o con medios ópticos auxiliares, revestimientos silánicos transparentes muy delgados sobre el sustrato metálico, y sus lugares de defecto. La protección frente a la corrosión y la adherencia a barniz de los revestimientos ricos en siloxano formados son a menudo elevadas, pero no siempre es así, y a veces ni siquiera son lo suficientemente altas para determinadas aplicaciones, incluso aunque la aplicación haya sido la adecuada.
- 20 Al diseñar composiciones acuosas que contienen silano ha dado buen resultado, además, la adición de una cantidad pequeña o grande de al menos un componente seleccionado del grupo de monómeros, oligómeros y polímeros. En tales composiciones, el tipo y cantidad de la adición de silano tiene en parte una importancia decisiva para el éxito. Normalmente, sin embargo, las cantidades añadidas de silano son en este caso relativamente pequeñas, en general sólo hasta 5% en peso, y actúan entonces como "agente copulante", con lo que el efecto promotor de la adhesión, en particular entre el sustrato metálico y el barniz, y eventualmente entre pigmento y componentes orgánicos del barniz, debería predominar, pero también puede verse disminuido en parte el efecto reticulante. Principalmente se añaden aditivos de silano a sistemas de resina termoendurecibles.
- 25 Además, también son conocidas mezclas de resina en las cuales se mezclan resinas con ácidos inorgánicos, para de este modo conseguir también un ataque de decapado directamente sobre la superficie metálica y por lo tanto un mejor contacto de la capa de resina con la misma. Estas composiciones tienen el inconveniente de que debido al ataque de decapado durante el contacto del líquido (o dispersión) de tratamiento con el sustrato, se produce una contaminación. Ello conduce a la acumulación de metales en el líquido de tratamiento y, en consecuencia, a la alteración permanente de la composición química del líquido de tratamiento, con lo que la protección anticorrosiva queda significativamente afectada. Estos metales se disuelven por el ataque de decapado sobre la superficie metálica de los sustratos que han de ser tratados.
- 30 Un inconveniente adicional reside en el hecho de que, especialmente en el caso del aluminio o de aleaciones que contienen aluminio, las superficies pueden tomar un color oscuro, en algunas circunstancias de gris oscuro hasta color antracita. Las superficies metálicas que han adquirido un color oscuro no se pueden utilizar para aplicaciones decorativas, ya que la propia decoloración no es deseable por razones estéticas. El color oscuro puede verse con distinta intensidad dependiendo del espesor de la capa de revestimiento. Este efecto, denominado "darkening" u oscurecimiento, debe ser evitado en lo posible.
- 35 El documento DE-A 198 14 605 describe un agente sellante para superficies metálicas, que contiene, además de al menos un disolvente, al menos un derivado de silano y ácido silícico coloidal y/o silicato coloidal. En los ejemplos, el contenido de silano o silanos se sitúa en 20% en peso (aproximadamente 200 g/L), y el contenido de sol de sílice o silicato en el intervalo de 10 a 40% en peso. En los ejemplos no se ha utilizado ninguna adición mencionada de cera para reducir el coeficiente de fricción, ni de un agente aglutinante orgánico como un agente humectante, por ejemplo polipropileno, polietileno, poli(óxido de etileno) o polisiloxano modificado, ni agentes aglutinantes que no se detallan más por otras razones que no se mencionan. Los ejemplos no citan ninguna sustancia polímera, aparte de los silanos.
- 40 El documento DE-A1 -41 38 218 enseña una disolución que contiene polisiloxano organofuncional y éster de ácido tánico y/o quelato de titanio para uso como agente de post-inmersión de capas que contienen cinc, cromatadas o pasivadas, sobre piezas de acero.
- 45 El documento de EE.UU. 5,053,081 se refiere a un procedimiento para revestir una superficie metálica ya pretratada, por ejemplo con una capa de fosfato, con una disolución de post-lavado a base de un contenido de 3-aminopropiltriethoxisilano y un contenido, significativamente menor en comparación con éste, de quelato de titanio
- 50
- 55
- 60
- 65

preparado con tetraalquiltitanato, beta-dicetona y alcanolamina.

El documento DE-A1-101 49 148 describe composiciones para revestimiento acuosas a base de formador de película orgánico, finas partículas inorgánicas, y agente deslizante y/o inhibidor de la corrosión orgánico que, a pesar de la ausencia de compuestos de cromo, han proporcionado excelentes resultados de la resistencia a la corrosión, resistencia adhesiva y aptitud para la conformación, entre otros sobre chapas de acero Galvalume<sup>®</sup>, pero a pesar de ello todavía han mostrado una insuficiente resistencia a la corrosión de una película orgánica de espesor de capa aproximadamente 1 µm sobre flejes metálicos galvanizados en caliente, electrocincados, revestidos con Galvalume<sup>®</sup> o revestidos con Galfan<sup>®</sup>, es decir, sobre superficies metálicas que son difíciles de proteger contra la corrosión. Las composiciones, sus componentes y las propiedades de los materiales brutos y los revestimientos de esta publicación quedan incorporados expresamente en la presente solicitud.

El documento EP 1 130 132 A1 describe composiciones que, además de un silano y dióxido de silicio, contienen también un compuesto de circonio y/o titanio. Sin embargo, entre los compuestos de circonio o titanio allí mencionados no se encuentran quelatos, con la excepción del acetilacetato de circonio. Tampoco se infiere el efecto de una adición de acetilacetato de circonio.

El documento DE 31 51 115 A1 enseña chapas de acero que tienen una película de cromato y sobre ella, como segundo revestimiento, un revestimiento a base de SiO<sub>2</sub> coloidal, resina, silano y eventualmente quelato.

Es misión de la invención superar los inconvenientes del estado de la técnica y proponer en particular un procedimiento para revestir superficies metálicas, que sea adecuado tanto para el revestimiento de las superficies de objetos metálicos, por ejemplo mediante inmersión o rociado, como también para altas velocidades de revestimiento, tales como las que se utilizan para flejes metálicos, que sea aplicable de manera en gran parte o totalmente exenta de compuestos de cromo(VI) y cuyo empleo sea lo más simple posible. En particular, la misión consiste en incrementar la resistencia a la corrosión de revestimientos orgánicos exentos de cromato, de menos de 10 µm de espesor de película seca, y en especial de menos de 3 µm de espesor de película seca.

Sorprendentemente, se ha hallado que la adición de al menos un quelato, en especial de un quelato de titanio y/o de circonio, a una composición acuosa que contiene silano, mejora significativamente la resistencia a la corrosión y también la adherencia a barniz de la película formada a partir de la misma. En tal caso habitualmente se puede prescindir también de la adición de un inhibidor de la corrosión orgánico, salvo para el revestimiento de acero desnudo.

También se ha hallado, sorprendentemente, que la resistencia a la corrosión de la película formada a partir de la composición acuosa que contiene al menos un silano, pero ningún polímero orgánico, todavía puede mejorarse de manera muy significativa si se añade al menos un quelato, en especial un quelato de titanio y/o de circonio.

La misión se consigue con un procedimiento para revestir una superficie metálica, en especial de aluminio, hierro, cobre, magnesio, níquel, titanio, estaño, cinc o aleaciones que contienen aluminio, hierro, cobre, magnesio, níquel, titanio, estaño y/o cinc, con una composición acuosa que puede estar en gran parte o totalmente exenta de compuestos de cromo(VI), para el pretratamiento previo a un revestimiento adicional o para el tratamiento, en el cual el objeto a revestir, en especial un fleje, una sección de fleje o una pieza, es conformado después del revestimiento, que está caracterizado porque la composición contiene, además de agua

a) al menos un silano hidrolizable y/o al menos parcialmente hidrolizado de, en cada caso, al menos un aciloxisilano, un alcoxisilano, un silano que tiene al menos un grupo amino tal como un aminoalquilsilano, un silano que tiene al menos un grupo ácido succínico y/o grupo de anhídrido de ácido succínico, un bis-silil-silano, un silano con al menos un grupo epoxi tal como un glicidoxisilano, un (met)acrilato-silano, un multi-silil-silano, un ureidosilano, un vinilsilano y/o al menos un silanol y/o al menos un siloxano de composición químicamente correspondiente a los silanos antes mencionados,

b) al menos un quelato metálico seleccionado de complejos de quelato a base de acetilacetatos, acetoacetatos, acetatos, alquilendiaminas, aminas, lactatos, ácidos carboxílicos, citratos y/o glicoles,

c) al menos un formador de película orgánico, que tiene al menos un copolímero soluble en agua o dispersado en agua que tiene un índice de acidez en el intervalo de 3 a 250, en donde el contenido de formador de película orgánico referido al contenido de sólidos se sitúa en 10 a 45% en peso, y

d) eventualmente al menos un alcohol de cadena larga que tiene de 4 a 20 átomos de C seleccionado del grupo de dioles tales como copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, butanodiol, propanodiol y/o decanodiol, butilglicoles, butildiglicoles, éster-alcoholes, etilenglicoles, éteres de etilenglicol, éteres de glicol tales como di- y trietilenglicoles con sus mono y diéteres y dimetil-éteres, poliéteres, polietilenglicoles, éteres de polietilenglicol, poliglicoles, polipropilenglicoles, propilenglicoles, éteres de propilenglicol, éteres de polipropilenglicol, éteres de glicol, diisobutiratos de trimetilpentanodiol y sus derivados como coadyuvantes de formación de película,

en donde la relación en cantidades de a) con respecto a b), con inclusión en cada caso de los productos de reacción resultantes de los mismos, se sitúa en el intervalo de 0,3:1 a 7:1, en donde la superficie metálica limpia, decapada, purificada y/o pretratada es puesta en contacto con la composición acuosa y sobre la superficie metálica se forma una película, que a continuación es secada y eventualmente es adicionalmente endurecida, en donde la película secada y eventualmente también endurecida tiene un espesor de capa en el intervalo de 0,01 a 10  $\mu\text{m}$ , determinado desprendiendo una zona definida de la película curada y pesándola o bien por determinación del contenido de silicio del revestimiento, por ejemplo con análisis de fluorescencia de rayos X, y conversión correspondiente.

La misión se consigue además con una composición acuosa para el pretratamiento previo a un revestimiento adicional o para el tratamiento de aquella superficie, que está caracterizada porque la composición contiene, además de agua

a) al menos un silano hidrolizable y/o al menos parcialmente hidrolizado de, en cada caso, al menos un aciloxisilano, un alcoxisilano, un silano que tiene al menos un grupo amino tal como un aminoalquilsilano, un silano que tiene al menos un grupo ácido succínico y/o grupo de anhídrido de ácido succínico, un bis-silil-silano, un silano con al menos un grupo epoxi tal como un glicidoxisilano, un (met)acrilato-silano, un multi-silil-silano, un ureidosilano, un vinilsilano y/o al menos un silanol y/o al menos un siloxano de composición químicamente correspondiente a los silanos antes mencionados,

b) al menos un quelato metálico seleccionado de complejos de quelato a base de acetilacetatos, acetoacetatos, acetatos, alquilendiaminas, aminas, lactatos, ácidos carboxílicos, citratos y/o glicoles,

c) al menos un formador de película orgánico, que tiene al menos un copolímero soluble en agua o dispersado en agua que tiene un índice de acidez en el intervalo de 3 a 250, en donde el contenido de formador de película orgánico referido al contenido de sólidos se sitúa en 10 a 45% en peso, y

d) eventualmente al menos un alcohol de cadena larga que tiene de 4 a 20 átomos de C seleccionado del grupo de dioles tales como copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, butanodiolos, propanodiolos y/o decanodiolos, butilglicoles, butildiglicoles, éster-alcoholes, etilenglicoles, éteres de etilenglicol, éteres de glicol tales como di- y trietilenglicoles con sus mono y diéteres y dimetil-éteres, poliéteres, polietilenglicoles, éteres de polietilenglicol, poliglicoles, polipropilenglicoles, propilenglicoles, éteres de propilenglicol, éteres de polipropilenglicol, éteres de glicol, diisobutiratos de trimetilpentanodiol y sus derivados como coadyuvantes de formación de película, en donde la relación en cantidades de a) con respecto a b), con inclusión en cada caso de los productos de reacción resultantes de los mismos, se sitúa en el intervalo de 0,3:1 a 7:1.

Preferiblemente, la relación en cantidades de a) con respecto a b), con inclusión en cada caso de los productos de reacción resultantes de los mismos, se sitúa en aproximadamente 0,4:1, 0,6:1, 0,8:1, 1:1, 1,2:1, 1,6:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 ó 6:1.

Son especialmente preferidas en cada caso cantidades de silano o silanos y quelato o quelatos, con inclusión en cada caso de los productos de reacción resultantes de los mismos, y de manera independiente entre sí, de 0,05 a 5% en peso basado en la película húmeda, de manera muy especialmente preferible y en cada caso de manera independiente entre sí cantidades de 0,08 a 4% en peso, en especial aproximadamente, y en cada caso de manera independiente entre sí, cantidades de 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,8, 1, 1,5, 2, 2,5, 3 ó 3,5% en peso.

Son especialmente preferidas en cada caso cantidades de silano o silanos y quelato o quelatos, con inclusión en cada caso de los productos de reacción resultantes de los mismos, y de manera independiente entre sí, de 0,2 a 15% en peso, referido al contenido de sólidos, de manera muy especialmente preferible y en cada caso de manera independiente entre sí cantidades de 0,3 a 11% en peso, en especial aproximadamente, y en cada caso de manera independiente entre sí, cantidades de 0,5, 0,8, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5, 8, 8,5, 9, 9,5, 10 ó 10,5% en peso.

Preferiblemente, se selecciona al menos un silano que sea compatible con agua, es decir, que el al menos un silano o eventualmente sus productos de hidrólisis y condensación puedan ser mezclados sin problema con los componentes de la composición acuosa y se puedan conservar durante varias semanas, y que sea posible formar una película húmeda y película seca sin imperfecciones, que en particular sea cerrada, uniforme y exenta de cráteres. En particular se selecciona al menos un silano que permita una elevada resistencia a la corrosión especialmente en combinación con el al menos un quelato seleccionado.

Preferiblemente, se selecciona al menos un quelato que se mantenga estable durante un período de varias semanas en dispersiones acuosas en presencia de los restantes componentes de la composición acuosa y que permita una elevada resistencia a la corrosión. Además, es ventajoso que tanto el al menos un silano, como también el al menos un quelato, por una parte puedan unirse químicamente a la superficie metálica prevista con la cual deben ser puestos en contacto, y eventualmente también puedan unirse químicamente al barniz que se aplicará

posteriormente. El al menos un quelato metálico es especialmente un quelato de Al, B, Ca, Fe, Hf, La, Mg, Mn, Si, Ti, Y, Zn, Zr y/o al menos un lantánido tal como Ce o como una mezcla de lantánidos que contenga Ce, de manera especialmente preferible seleccionado del grupo de Al, Hf, Mn, Si, Ti, Y y Zr.

5 Preferiblemente, los concentrados de las composiciones acuosas que contienen predominantemente silano y quelato, así como los sub-componentes como producto de partida para composiciones que contienen polímero, tienen un contenido de agua que se sitúa en el intervalo de 20 a 85% en peso, en especial de 30 a 80% en peso. Preferiblemente, los concentrados tienen el al menos un silano, con inclusión de los productos de reacción resultantes del mismo, en un contenido que se sitúa en el intervalo de 1 a 60% en peso, de manera especialmente preferible en el intervalo de 3 a 45% en peso, de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 6 a 45% en peso, sobre todo en el intervalo de 8 a 40, a 35 o a 32% en peso, en especial aproximadamente 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30 ó 32,5% en peso, y el al menos un quelato, eventualmente con inclusión de los productos de reacción resultantes del mismo, en el intervalo de 1 a 50% en peso, de manera especialmente preferible en el intervalo de 2 a 40% en peso, de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 3 a 30% en peso, sobre todo en el intervalo de 5 a 25% en peso, en especial aproximadamente 7,5, 10, 12, 14, 16, 18, 20 ó 22,5% en peso.

Preferiblemente, las composiciones de baño tienen el al menos un silano, con inclusión de los productos de reacción resultantes del mismo, en un contenido que se sitúa en el intervalo de 0,01 a 10% en peso, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,05 a 7% en peso, de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,1 a 5% en peso, sobre todo en el intervalo de 0,2 a 4% en peso, en especial aproximadamente 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2, 2,4, 2,6, 2,8, 3,0, 3,2, 3,4, 3,6 ó 3,8% en peso, y el al menos un quelato, con inclusión de los eventuales productos de reacción resultantes del mismo, en el intervalo de 0,01 a 10% en peso, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,05 a 7% en peso, de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,1 a 5% en peso, sobre todo en el intervalo de 0,2 a 4% en peso, en especial aproximadamente 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0, 2,2, 2,4, 2,6, 2,8, 3,0, 3,2, 3,4, 3,6 ó 3,8% en peso.

Preferiblemente, los contenidos del al menos un silano y del al menos un quelato, con inclusión en cada caso de los productos de reacción resultantes de los mismos, especialmente los quelatos de titanio, hafnio y/o circonio, constituyen al menos 20% en peso, en especial al menos 30% en peso, de manera especialmente preferible al menos 40% en peso, de manera muy especialmente preferible al menos 50% en peso, sobre todo al menos 60%, al menos 70% o al menos 80% en peso de los contenidos de sólidos de esta composición.

Aunque la proporción del al menos un silano, con inclusión de los productos de reacción resultantes del mismo, respecto al al menos un quelato, con eventual inclusión de los productos de reacción resultantes del mismo, pueda situarse preferiblemente en el intervalo de 0,8:1 a 1,2:1, se ha puesto de manifiesto, sorprendentemente, que esta proporción puede situarse también, en especial, en el intervalo de 2:1 a 5:1, ya que en determinadas situaciones puede presentar allí un óptimo.

El valor de pH de esta composición de baño puede situarse, en especial, en el intervalo de 3 a 9,5, preferiblemente en el intervalo de 3,5 a 9, en especial en el intervalo de 4 a 8,8. Para ajustar el valor de pH se puede añadir, por ejemplo, una adición de un ácido débil o de un ácido fuerte diluido, o bien una mezcla de ácidos. En especial, se puede utilizar al menos un ácido tal como ácidos carboxílicos o ácidos grasos tales como ácido acético y/o ácidos minerales y otras sustancias que influyen en el valor de pH tales como el amoníaco. A veces, se puede ajustar la composición de baño a valores de pH por debajo de aproximadamente 3,5 por adición de ácido, si el sistema químico tolera el valor de pH elegido y se mantiene estable. Sin embargo, si sólo se añade el ácido correspondiente para la neutralización, no tiene lugar decapado alguno, o casi ninguno. Preferiblemente, también se puede añadir un disolvente tal como un alcohol para estabilizar el silano.

Los revestimientos formados con estas composiciones de baño tienen típicamente un espesor de capa en el intervalo de 0,01 a 1  $\mu\text{m}$ , o bien hasta 0,6  $\mu\text{m}$ , la mayoría de las veces de 0,015 a 0,25  $\mu\text{m}$ .

La adición del al menos un silano a) ofrece la ventaja de que se crean puentes de adherencia entre el sustrato y la película protectora seca, y también con las capas de barniz y/o revestimientos de material sintético que posiblemente puedan ser aplicadas posteriormente, con lo cual también se consigue una adherencia mejorada del barniz. Otra ventaja reside en el hecho de que silanos o siloxanos adecuados producen uniones de reticulación semejantes a puentes de adherencia dentro de la película protectora seca, que mejoran la resistencia y/o la flexibilidad del conjunto de revestimiento, y también se mejora sustancialmente la adhesión al sustrato, consiguiéndose con ello en muchos sistemas de revestimiento una adherencia mejorada.

La composición acuosa contiene en cada caso al menos un silano que tiene al menos un grupo ácido succínico y/o grupo de anhídrido de ácido succínico, un bis-silil-silano, un silano que tiene al menos un grupo epoxi tal como un glicidoxisilano, un (met)acrilato-silano, un multi-silil-silano, un ureido silano y/o al menos un silanol y/o al menos un siloxano de composición químicamente correspondiente a los silanos antes mencionados. Los productos de reacción de los silanos son básicamente conocidos en dichos sistemas y por tanto no son mencionados individualmente. Por consiguiente, en lo que sigue tampoco se discutirán con mayor detalle, sino que se agruparán bajo el término de

"silano o silanos".

Por ejemplo, puede estar contenido al menos un silano en una mezcla que tenga un contenido de al menos un alcohol tal como etanol, metanol y/o propanol de, con frecuencia, hasta 8% en peso referido al contenido de silano, preferiblemente de hasta 5%, de manera especialmente preferible de hasta 1% en peso, de manera muy especialmente preferible de hasta 0,5% en peso. En especial, puede estar contenido en la mezcla por ejemplo al menos un silano seleccionado de al menos un vinilsilano y al menos un bis-silil-aminosilano o de al menos un bis-silil-poliázufre-silano y/o al menos un bis-silil-aminosilano o de al menos un aminosilano y al menos un silano con multifuncionalidad sililo. Se prefieren en especial aquellos silanos o siloxanos que tienen una longitud de cadena en el intervalo de 2 a 5 átomos y que tienen un grupo funcional que es adecuado para la reacción con polímeros.

Preferiblemente, la composición acuosa contiene al menos un silano seleccionado del grupo de

15 glicidoxialquiltrialcoxisilano,  
metacriloalquiltrialcoxisilano,  
(trialcoxisilil)alquil-ácido succínico-silano,  
aminoalquilaminoalquilalquidialcoxisilano,  
(epoxicicloalquil)alquiltrialcoxisilano,  
20 bis-(trialcoxisililalquil)amina,  
bis-(trialcoxisilil)etano,  
(epoxialquil)trialcoxisilano,  
aminoalquiltrialcoxisilano,  
ureidoalquiltrialcoxisilano,  
N-(trialcoxisililalquil)alquilendiamina,  
25 N-(aminoalquil)aminoalquiltrialcoxisilano,  
N-(trialcoxisililalquil)dialquilentriamina,  
poli(aminoalquil)alquidialcoxisilano,  
tris(trialcoxisilil)alquilisocianurato,  
ureidoalquiltrialcoxisilano y  
30 acetoxisilano.

Preferiblemente, la composición acuosa contiene al menos un silano seleccionado del grupo de

35 3-glicidoxipropiltriatoxisilano,  
3-glicidoxipropiltrimetoxisilano,  
3-metacriloalquilpropiltriatoxisilano,  
3-metacriloalquilpropiltrimetoxisilano,  
3-(triatoxisilil)propil-ácido succínico-silano,  
aminoetilaminopropilmetildietoxisilano,  
40 aminoetilaminopropilmetildimetoxisilano,  
beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriatoxisilano,  
beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano,  
beta-(3,4-epoxiciclohexil)metiltriatoxisilano,  
beta-(3,4-epoxiciclohexil)metiltrimetoxisilano,  
45 gamma-(3,4-epoxiciclohexil)propiltriatoxisilano,  
gamma-(3,4-epoxiciclohexil)propiltrimetoxisilano,  
bis(triatoxisililpropil)amina,  
bis(trimetoxisililpropil)amina,  
(3,4-epoxibutil)triatoxisilano,  
50 (3,4-epoxibutil)trimetoxisilano,  
gamma-aminopropiltriatoxisilano,  
gamma-aminopropiltrimetoxisilano,  
gamma-ureidopropiltrialcoxisilano,  
N-(3-(trimetoxisilil)propil)etilendiamina,  
55 N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltriatoxisilano,  
N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxisilano,  
N-(gamma-triatoxisililpropil)dietilentriamina,  
N-(gamma-trimetoxisililpropil)dietilentriamina,  
N-(gamma-triatoxisililpropil)dimetilentriamina,  
60 N-(gamma-trimetoxisililpropil)dimetilentriamina,  
poli(aminoalquil)etilalcoxisilano,  
poli(aminoalquil)metilalcoxisilano,  
tris(3-(triatoxisilil)propil)isocianurato,  
tris(3-(trimetoxisilil)propil)isocianurato y  
65 viniltriacetoxisilano.

Los silanos contenidos en la composición acuosa (concentrado o baño) son monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y/o productos de reacción con otros componentes, debido a reacciones de hidrólisis, reacciones de condensación y/u otras reacciones. Las reacciones tienen lugar principalmente en la solución, durante el secado o, en su caso, el curado del revestimiento. El término "silano" en el sentido de esta solicitud se utiliza aquí para silanos, silanoles, siloxanos, polisiloxanos y sus productos de reacción o derivados, que son a menudo mezclas de "silano". Debido a las reacciones químicas a menudo muy complejas que allí se producen, y a los muy complejos análisis y trabajos requeridos, no se especifican los respectivos otros silanos u otros productos de la reacción.

Sin embargo, en lugar de un contenido de al menos un silano exento de flúor en el contenido de silanos, este contenido puede tener solamente silanos que contengan flúor, como mínimo al menos un silano que contiene flúor en lugar de silanos exentos de flúor.

Así pues, en la composición acuosa está contenido preferiblemente al menos un silano seleccionado de los silanos que contienen flúor: de, en cada caso, al menos un aciloxisilano, un alcoxisilano, un silano que tiene al menos un grupo amino tal como un aminoalquilsilano, un silano que tiene al menos un grupo ácido succínico y/o grupo anhídrido de ácido succínico, un bis-silil-silano, un silano que tiene al menos un grupo epoxi tal como un glicidoxisilano, un (met)acrilato-silano, un multi-silil-silano, un ureidosilano, un vinilsilano y/o al menos un silanol y/o al menos un siloxano o polisiloxano de composición químicamente correspondiente a los silanos antes mencionados, que en cada caso contiene al menos un grupo con un o con al menos un átomo de flúor.

En especial, la composición acuosa contiene al menos un fluoralcóxialquilsilano, al menos un silano que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 ó 13 átomos de flúor por silano, al menos un silano perfluorado, al menos un monofluorosilano, al menos un fluorosilano a base de etoxisilano y/o a base de metoxisilano y/o al menos un fluorosilano que tiene al menos un grupo funcional tal como por ejemplo un grupo amino, en especial como co-condensado, tal como por ejemplo un fluoroalquildialcoxisilano, un fluoroaminoalquilpropiltrialcoxisilano, un fluormetansulfonato, un fluoropropilalquildialcoxisilano, un trifenilfluorosilano, un trialcoxifluorosilano, un trialquilfluorosilano y/o un tridecafluoro-octiltrialcoxisilano.

Así pues, de manera especialmente preferible la composición contiene al menos un silano que contiene flúor que contiene al menos dos grupos amino y al menos un grupo etilo y/o al menos un grupo metilo eventualmente fluorados.

Preferiblemente, el contenido de al menos un silano, con inclusión de los productos de reacción resultantes del mismo, en la composición acuosa asciende a 0,1 hasta 80 g/L, en especial 0,2 hasta 50 g/L, de manera especialmente preferible 0,3 hasta 35 g/L, de manera muy especialmente preferible 0,5 hasta 20 g/L, sobre todo 1 hasta 10 g/L.

Preferiblemente, las composiciones de baño más pobres en formador de película tienen los silanos, con inclusión de los productos de reacción eventualmente originados a partir de los mismos con otros componentes, en un contenido que se sitúa en el intervalo de 0,01 a 10% en peso, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,05 a 7% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 5% en peso, sobre todo en el intervalo de 0,2 a 4% en peso, en especial aproximadamente 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2, 2,4, 2,6, 2,8, 3,0, 3,2, 3,4, 3,6 ó 3,8% en peso, y el al menos un quelato, con inclusión de los productos de reacción eventualmente originados a partir del mismo, en el intervalo de 0,01 a 10% en peso, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,05 a 7% en peso, de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,1 a 5% en peso, sobre todo en el intervalo de 0,2 a 4% en peso, en especial aproximadamente 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,6, 1,8, 2,0, 2,2, 2,4, 2,6, 2,8, 3,0, 3,2, 3,4, 3,6 ó 3,8% en peso.

Preferiblemente, el contenido de al menos un quelato metálico b) eventualmente con inclusión de los productos de reacción resultantes del mismo, en la composición acuosa asciende a 0,05 hasta 80 g/L, en especial 0,1 hasta 50 g/L.

Preferiblemente, el al menos un quelato metálico está basado en

- acetilacetato,
- lactato alcalino,
- alcanolamina,
- acetoacetato de alquilo,
- alquilendiaminotetraacetato,
- lactato de amonio,
- cittrato,
- cittrato de dialquilo,
- éster-cittrato de dialquilo,
- dialquilentriammina,
- diisocoxi-bis(acetoacetato de alquilo),
- diisopropoxi-bis(acetoacetato de alquilo),

di-n-alcoxi-bis(acetoacetato de alquilo),  
hidroxialquilendiaminotriacetato,  
trialcanolamina y/o  
trialquilentetramina.

5

Estos quelatos metálicos se utilizan en particular para la estabilización del compuesto organometálico en agua y para la unión a la superficie metálica o bien al barniz o a un correspondiente revestimiento aplicado sobre la misma. Son especialmente adecuados si presentan en la composición acuosa sólo una baja reactividad y si se descomponen al menos parcialmente en las condiciones de proceso aplicadas, y quedan liberados los iones metálicos para la unión y/o la reacción química. Así pues, si fuesen demasiado reactivos, los compuestos organometálicos reaccionarían prematuramente con otros compuestos químicos tales como los silanos. Preferiblemente, los quelatos son hidrófilos, estables frente a la hidrólisis, estables en agua y/o que forman hidrolizados estables. Preferiblemente, se selecciona un silano o respectivamente un quelato que sea compatible con agua y además también con el formador de película orgánico seleccionado y que tenga las mismas propiedades que se han mencionado antes para el silano o respectivamente el quelato.

10

15

20

25

Preferiblemente, la relación en cantidades de a) con respecto a b), en cada caso con inclusión de los productos de reacción resultantes de los mismos, se sitúa aproximadamente en 0,4:1, 0,6:1, 0,8:1, 1:1, 1,2:1, 1,6:1,2: 1,9:1,4: 1,5:1 ó 6:1.

Son especialmente preferidas en cada caso cantidades de silano o silanos y quelato o quelatos, en cada caso con inclusión de los productos de reacción resultantes de los mismos, que contienen silano o silanos y quelato o quelatos, de manera independiente entre sí, en el intervalo de 0,05 a 5% en peso referidas a la película húmeda, de manera muy especialmente preferible en cada caso, de manera independiente entre sí, cantidades de 0,08 a 4% en peso, en especial aproximadamente, en cada caso de manera independiente entre sí, cantidades de 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 0,8, 1, 1,5, 2, 2,5, 3 ó 3,5% en peso.

30

Son especialmente preferidas en cada caso cantidades de silano o silanos y quelato o quelatos, en cada caso con inclusión de los productos de reacción resultantes de los mismos, que contienen silano o silanos y quelato o quelatos, de manera independiente entre sí, en el intervalo de 0,2 a 15% en peso referidas al contenido de materia seca, de manera muy especialmente preferible, en cada caso de manera independiente entre sí, cantidades de 0,3 a 11% en peso, en especial aproximadamente, en cada caso de manera independiente entre sí, cantidades de 0,5, 0,8, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5, 8, 8,5, 9, 9,5, 10 ó 10,5% en peso.

35

40

45

En especial, en las composiciones con una fracción relativamente elevada de formador de película, la proporción en cantidades entre los componentes [a) + b]):c) se sitúa, en cada caso con inclusión de los productos de reacción resultantes de los mismos y referida a la película húmeda, de manera especialmente preferible, de 2:70 a 20:70, de manera muy especialmente preferible en una proporción en cantidades de 3,5:70 a 17:70, en especial aproximadamente 5:70, 6:70, 7:70, 8:70, 9:70, 10:70, 11:70, 12:70 y 14:70. Puede ser preferible aquí que, o bien el componente a) con respecto al componente b), o viceversa, tome valores aproximadamente superiores en un factor de 1,2 a 4 en comparación con el contenido del otro componente. Es especialmente preferida una proporción en cantidades de los componentes [a) + b]):c), en cada caso con inclusión de los productos de reacción resultantes de los mismos y referida al contenido de sólidos, de 2:70 a 20:70, de manera muy especialmente preferible en una proporción en cantidades de 3,5:70 a 17:70, en especial aproximadamente 5:70, 6:70, 7:70, 8:70, 9:70, 10:70, 11:70, 12:70 y 14:70.

50

Sin embargo, en especial en el caso de las composiciones pobres en formador de película, la proporción en cantidades de los componentes [a) + b]):c), en cada caso con inclusión de los productos de reacción resultantes de los mismos y referida a la película húmeda, puede situarse preferiblemente en el intervalo de  $\geq 0,2:7$  o respectivamente hasta 20:7, de manera muy especialmente preferible en una proporción en cantidades de  $\geq 0,5:7$  o respectivamente hasta 12:7, o bien de  $\geq 1:7$  o respectivamente hasta 8:7, en especial aproximadamente en 0,4:7, 0,6:7, 0,8:7, 1,2:7, 1,5:7, 2:7, 3:7, 4:7, 5:7, 6:7, 7:7, 9:7, 10:7, 11:7, 13:7, 14:7 y 16:7. Puede ser preferible aquí que, o bien el componente a) con respecto al componente b), o viceversa, tome valores aproximadamente superiores en un factor de 1,2 a 4 en comparación con el contenido del otro componente.

55

60

De manera especialmente preferible, los contenidos de componente a), con inclusión de los productos de reacción resultantes de los mismos y referidos al contenido de sólidos, se sitúan en el intervalo de 0,4 a 10% en peso, de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,8 a 8% en peso, en especial aproximadamente en 1,2, 1,5, 1,8, 2,1, 2,4, 2,7, 3, 3,3, 3,6, 3,9, 4,2, 4,5, 4,8, 5,1, 5,5, 6, 6,5, 7 ó 7,5% en peso.

65

De manera especialmente preferible, los contenidos de componente b), con inclusión de los productos de reacción resultantes de los mismos y referidos al contenido de sólidos, se sitúan en el intervalo de 0,3 a 10% en peso, de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,8 a 8% en peso, en especial aproximadamente 1,2, 1,5, 1,8, 2,1, 2,4, 2,7, 3, 3,3, 3,6, 3,9, 4,2, 4,5, 4,8, 5,1, 5,5, 6, 6,5, 7 ó 7,5% en peso.

En especial en el caso de las composiciones con una proporción comparativamente alta de agente formador de



película, los contenidos de componente d) - al menos un alcohol de cadena larga - referido al contenido de sólidos se sitúan preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 2% en peso, de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,1 a 1% en peso, en especial aproximadamente en 0,12, 0,15, 0,18, 0,21, 0,24, 0,27, 0,30, 0,33, 0,36, 0,39, 0,42, 0,45, 0,48, 0,51, 0,55, 0,60, 0,65, 0,7, 0,75, 0,8, 0,9 ó 0,95% en peso.

5 En especial, el contenido de formador de película orgánico c), referido al contenido de sólidos de la composición, se sitúa en 10 a 45% en peso, preferiblemente en 10 a 40% en peso, de manera especialmente preferible en 10 a 35% en peso, en especial en 10 a 30, a 25 o a 20% en peso. El formador de película orgánica c) está contenido en la  
10 composición acuosa que puede servir como composición de baño y/o como concentrado, preferiblemente en un contenido de 0,1 a 980 g/L, de manera especialmente preferible en un intervalo de 2 a 600 g/L, de manera muy especialmente preferible de 50 a 550 g/L, en especial de 150 a 450 g/L. Preferiblemente, a 100 partes en peso de  
15 agua se añaden de 2 a 100 partes del formador de película orgánico, de manera especialmente preferible de 10 a 60 partes, de manera muy especialmente preferible de 15 a 45 partes. Sin embargo, en especial en el caso de las composiciones pobres en formador de película, el formador de película orgánico c) puede estar contenido en la composición acuosa que puede servir como composición de baño y/o como concentrado, preferiblemente en un  
contenido de  $\geq 0,01$  o respectivamente hasta 98 g/L, de manera especialmente preferible en un intervalo de  $\geq 0,1$  o respectivamente hasta 60 g/L, de manera muy especialmente preferible de  $\geq 0,5$  o respectivamente hasta 50 g/L, en especial de  $\geq 2$  o respectivamente hasta 45 g/L.

20 Los mayores contenidos de formador de película orgánico pueden presentarse, según las circunstancias, especialmente en sistemas de curado por UV sin componentes volátiles, o bien en sistemas con sólo un escaso contenido de componentes volátiles, tales como disolventes orgánicos y/o monómeros residuales. Son especialmente preferidos para el procedimiento de acuerdo con la invención los presentes revestimientos o bien  
25 todos los revestimientos en que se forma película al secar, o respectivamente revestimientos eventualmente endurecidos en parte de manera térmica o física. Preferiblemente, el término copolímeros abarca también, en el sentido de la presente solicitud, copolímeros de bloque y copolímeros de injerto.

El formador de película orgánica contiene preferiblemente al menos una proporción de al menos un polímero y/o al menos un copolímero con un índice de acidez en el intervalo de 3 a 120, de manera especialmente preferible en el  
30 intervalo de 3 a 80, de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 4 a 60.

El formador de película orgánica contiene preferiblemente al menos una proporción de al menos un polímero y / o al menos un copolímero que tiene una película temperatura mínima de formación de película (siglas inglesas MFT) en el intervalo de -10 a +99°C, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0 a 90°C, en especial de 5°C para  
35 arriba; es muy especialmente ventajoso que el formador de película orgánica contenga por lo menos dos polímeros y/o copolímeros, en especial termoplásticos, al menos en el estadio inicial - ya que los componentes termoplásticos pueden perder o ver reducidas al menos parcialmente sus propiedades termoplásticas en el tratamiento y reacción posteriores - que, en tanto que se pueda especificar una temperatura mínima de formación de película - tengan una temperatura mínima de formación de película en el intervalo de 5 a 95°C, en especial de al menos 10°C, en donde al  
40 menos uno de estos polímeros y/o copolímeros en comparación con al menos un segundo de estos polímeros y/o copolímeros A) tiene un temperatura mínima de formación de película que difiere como mínimo en 20°C de la del otro componente, B) tiene una temperatura de transición vítrea que difiere como mínimo en 20°C de la temperatura de transición vítrea del otro componente, y/o C) tiene un punto de fusión que difiere como mínimo en 20°C del punto de fusión del otro componente. Preferiblemente, el primero de estos al menos dos componentes tiene una  
45 temperatura de formación de película en el intervalo de 10 a 40°C y el otro tiene una temperatura de formación de película en el rango de 45 a 85°C. Los alcoholes de cadena larga pueden ayudar a disminuir temporalmente las temperaturas de transición vítrea y posiblemente también aproximarlas entre sí en cierta medida. Después de la aplicación, los alcoholes de cadena larga se pueden perder, y dejar así una película con una temperatura de transición vítrea más alta que durante la aplicación. De este modo, las películas secas no son demasiado blandas y  
50 demasiado pegajosas. A menudo, las temperaturas de transición vítrea o los puntos de fusión de estas resinas sintéticas se sitúan aproximadamente en el rango de la temperatura de formación de película, es decir, en la mayoría de los casos en el intervalo de 0 a 110°C.

En otra forma de realización preferida se puede utilizar una mezcla de formadores de película orgánicos, en la cual  
55 al menos una parte de los formadores de película tenga una temperatura de transición vítrea Tg de sustancialmente la misma Tg y/o similar. En este caso es especialmente preferible, que al menos una parte de los formadores de película orgánicos tenga una temperatura de transición vítrea Tg en el intervalo de 10 a 70°C, de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 15 a 65°C, en especial en el intervalo de 20 a 60°C. Así, el formador de película orgánica contiene preferiblemente al menos una proporción de al menos un polímero y/o al menos un  
60 copolímero que tienen una película temperatura mínima de formación de película MFT en el intervalo de -10 a +99°C, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0 a 90°C, en especial de 5°C para arriba o de 10°C para arriba. En este caso es especialmente preferible que al menos dos, cuando no todos los formadores de película orgánicos, tengan una temperatura mínima de formación de película en uno de estos intervalos de temperatura - en tanto que se pueda especificar una temperatura mínima de formación de película.

65 Resulta especialmente ventajoso que todos los formadores de película orgánicos formen película durante el secado.

Se prefiere especialmente que a la composición acuosa se añadan resinas sintéticas que tengan en al menos 80% en peso propiedades termoplásticas, en especial en al menos 90% en peso.

5 Preferiblemente, el formador de película orgánica está constituido por al menos un componente en forma de en cada caso al menos una disolución, dispersión, emulsión, microemulsión y/o suspensión, que se añaden a la composición acuosa. El término dispersión comprende en este caso los términos subordinados de emulsión, disolución, microemulsión y suspensión.

10 El índice de acidez de las resinas sintéticas se sitúa preferiblemente en 3 a 100, de manera especialmente preferible 3 a 60 o 4 a 50. En especial, se añaden a la composición acuosa copolímeros que tienen un índice de acidez en el intervalo de 3 a 50. Eventualmente, los componentes del formador de película orgánica a añadir ya están parcialmente neutralizados. Preferiblemente, el formador de película orgánica puede contener una proporción de al menos un copolímero que tenga un índice de acidez comprendido entre 3 y 80, en especial hasta al menos 50% en peso de las resinas sintéticas añadidas. En el caso de un rango alto del índice de acidez, normalmente no es necesario estabilizar catiónica, aniónica y/o estéricamente un formador de película. Sin embargo, con un índice de acidez bajo, a menudo se requiere dicha estabilización. Entonces resulta ventajoso utilizar resinas sintéticas ya (parcialmente) estabilizadas, o sus mezclas.

20 La composición acuosa contiene preferiblemente al menos una resina sintética tal como un polímero orgánico, copolímero orgánico y/o su mezcla, en especial una resina sintética basada en acrilato, etileno, poliéster, poliuretano, poliéster de silicona, epóxido, fenol, estireno, melamina-formaldehído, urea-formaldehído y/o vinilo. El formador de película orgánica puede ser preferiblemente una mezcla de resina sintética a base de al menos un polímero y/o al menos un copolímero, que en cada caso, de manera independiente entre sí, tiene un contenido de resina sintética a base de acrilato, epóxido, etileno, urea-formaldehído, fenol, poliéster, poliuretano, estireno, estireno-butadieno y/o vinilo. En este caso también se pueden tratar de una resina o polímero sintético estabilizado catiónica, aniónica y/o estéricamente y/o su dispersión o incluso su disolución. El término acrilato, en el sentido de esta solicitud, incluye ésteres de ácido acrílico, ácido poliacrílico, ácido metacrílico y metacrilato.

30 El formador de película orgánica puede contener, preferiblemente, al menos un componente a base de copolímero de acrílico-poliéster-poliuretano, copolímero de acrílico-poliéster-poliuretano-estireno, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico-ésteres de ácido metacrílico, eventualmente con ácidos libres y/o acrilonitrilo, 35 mezcla de etileno-acrílico, copolímero de etileno-acrílico, copolímero de etileno-acrílico-poliéster, copolímero de etileno-acrílico-poliuretano, copolímero de etileno-acrílico-poliéster-poliuretano, 40 copolímero de etileno-acrílico-poliéster-poliuretano-estireno, copolímero de etileno-acrílico-estireno, resinas de poliéster con grupos carboxilo libres combinadas con resinas de melamina-formaldehído, una mezcla de resina sintética y/o copolímero a base de acrilato y estireno, una mezcla de resina sintética y/o copolímero a base de estireno-butadieno, 45 una mezcla de resina sintética y/o copolímero de acrilato y epóxido, a base de un poliéster que contiene grupos ácido carboxílico modificado con acrílico junto con melamina-formaldehído y copolímero de etileno-acrílico, policarbonato-poliuretano, poliéster-poliuretano, 50 estireno, estireno-acetato de vinilo, acetato de vinilo, ésteres de vinilo y/o éteres de vinilo.

55 No obstante, el formador de película orgánica puede contener también preferiblemente como resina sintética un contenido de polímero orgánico, copolímero orgánico y/o sus mezclas a base de polietilenimina, poli(alcohol vinílico), poli(vinilfenol), poli(vinilpirrolidona) y/o poli(ácido aspártico), en especial copolímeros con un compuesto vinílico que contiene fósforo. Preferiblemente, a la composición acuosa también se le añade un polímero conductor.

60 Es muy especialmente preferible una resina sintética a base de acrilato o a base de etileno-ácido acrílico que tenga un punto de fusión en el intervalo de 60 a 95°C o una resina sintética que tenga un punto de fusión en el intervalo de 20 a 160°C, en especial en el intervalo de 60 a 120°C.

65 Preferiblemente, al menos 30% en peso del formador de película orgánica añadido puede estar constituido por resinas termoplásticas formadoras de película, de manera especialmente preferible al menos 50% en peso, de

manera muy especialmente preferible al menos 70% en peso, sobre todo al menos 90% en peso o bien hasta al menos 95% en peso. Además, el formador de película orgánico puede contener además de esto contenidos, según las circunstancias contenidos residuales, en cada caso de al menos un monómero, oligómero, emulsionante, otro aditivo para dispersiones, un endurecedor, fotoiniciador y/o una sustancia catiónicamente polimerizable. La cantidad de monómero, oligómero, emulsionante y otros aditivo para dispersiones se sitúa la mayoría de las veces en menos de 5% en peso, a menudo menos de 2% en peso, eventualmente menos de 1% en peso. La composición de endurecedores y en consecuencia también de materiales reticulables eventualmente también añadidos y las correspondientes medidas apropiadas para ello son básicamente conocidas.

Preferiblemente, los pesos moleculares de las resinas sintéticas añadidas pueden situarse en el intervalo de al menos 1000 u, de manera especialmente preferible al menos 5000 u, de manera muy especialmente preferible de 20.000 a 200.000 u. Preferiblemente, los componentes termoplásticos individuales del formador de película orgánico, que se añaden a la composición acuosa, tienen pesos moleculares en el intervalo de 20.000 a 200.000 u, en especial en el intervalo de 50.000 a 150.000 u.

Preferiblemente, el formador de película orgánico puede estar constituido en al menos 40% en peso por polímeros de alto peso molecular, de manera especialmente preferible en al menos 55% en peso, de manera muy especialmente preferible en al menos 70% en peso, sobre todo en al menos 85% en peso, en especial en al menos 95% en peso. Especialmente cuando al menos 85% en peso de formador de película orgánico está constituido por polímeros de alto peso molecular, la mayoría de las veces no es necesario añadir endurecedores, tales como isocianatos o fotoiniciadores tales como benzofenona para la reticulación térmica o radical y resinas sintéticas reticulables correspondientes, para alcanzar las excelentes propiedades del revestimiento de acuerdo con la invención. En ese caso se consigue formar por medio de la formación de película una película cerrada, resistente, de alta calidad, sin realizar ninguna reticulación.

Durante la formación de película, que especialmente se lleva a cabo durante el secado, cuando la elección de los polímeros y coadyuvantes de formación de película es adecuada y se trabaja en condiciones adecuadas las micropartículas orgánicas se depositan una sobre otra y se compactan para formar una película cerrada y sin poros. El experto está básicamente familiarizado con estas clases de sustancias y condiciones de trabajo. Los ejemplos de realización demuestran que esta película, a pesar de un espesor de capa tan pequeño, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 3  $\mu\text{m}$ , puede presentar propiedades de calidad extraordinariamente elevada. Al saber del solicitante, no se había descrito hasta la fecha ningún revestimiento sustancialmente orgánico, exento de cromato, con un espesor de capa inferior a 4  $\mu\text{m}$  de película seca, para el revestimiento de flejes metálicas con una adherencia de barniz y resistencia a la corrosión tan elevadas, que contuviese predominantemente polímeros en forma de película. El revestimiento de acuerdo con la invención es por lo menos equivalente a un revestimiento orgánico que contenga cromato.

El secado final puede durar en tales películas varios días, mientras que el secado principal puede completarse en tan sólo unos segundos. En algunas circunstancias, el endurecimiento puede prolongarse varias semanas, hasta que se alcanza el estado de secado y endurecimiento final, en el cual ya no se produce más reticulación térmica o radicálica. En caso necesario, se puede acelerar y/o reforzar adicionalmente el endurecimiento por irradiación, por ejemplo con irradiación UV o por calentamiento, como consecuencia de la reticulación, y/o en pequeña medida por la adición de, por ejemplo, compuestos que contienen grupos NCO libres, y su reacción con los grupos hidroxilo de los polímeros que contienen grupos hidroxilo.

Preferiblemente, el revestimiento llega a endurecerse en gran parte o totalmente por el secado y formación de película. Sin embargo, como alternativa se puede hacer que el revestimiento endurezca o cure en parte por el secado y formación de película, y en parte por irradiación actínica, polimerización catiónica y/o reticulación térmica. En este caso, a la composición acuosa se le añade eventualmente al menos un fotoiniciador y/o al menos un endurecedor y resinas reticulables correspondientes.

El valor de pH del formador de película orgánico en una preparación acuosa se sitúa habitualmente, sin adición de otros compuestos, en el intervalo de 0,5 a 12. El valor de pH de la composición acuosa, que contiene como contenidos de sólido principalmente resinas sintéticas y también silano y quelato, se sitúa preferiblemente en el intervalo de 1 a 6 o respectivamente de 6 a 10,5 - dependiendo de si se trabaja en el rango ácido o en el rango básico, de manera especialmente preferible en el intervalo de 6,5 a 9,5, y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 7 a 9,2.

En una variante de realización, el formador de película orgánico contiene preferiblemente sólo resinas sintéticas solubles en agua, en especial aquellas que son estables en disoluciones con valores de  $\text{pH} \leq 9$ , y/o bien el formador de película orgánico contiene al menos una resina sintética que tiene grupos hidroxilo. Sin embargo, si el valor del pH hubiera disminuido a causa del almacenamiento de las resinas sintéticas o de las mezclas, puede ser útil llevar de nuevo al rango alcalino el pH de la dispersión, en lo demás lista para su uso, mediante la adición de solución de hidróxido sódico. También la composición de los formadores de película orgánicos puede ser tal que contengan - y eventualmente contengan sólo - resina sintética soluble en agua, especialmente la que es estable en disoluciones con valores de  $\text{pH} \leq 5$ .

Preferiblemente, los grupos ácidos de las resinas sintéticas están neutralizados y/o se neutralizan con amoníaco, con aminas o respectivamente alcanolaminas, tales como por ejemplo morfolina, dimetilanolamina, dietilanolamina o trietanolamina y/o con compuestos de metal alcalino tales como por ejemplo hidróxido sódico. Estas sustancias aditivas actúan entonces como estabilizantes.

Se entiende por formación de película la formación de una película a base de un material con elevada proporción orgánica, tal como una dispersión de polímero, en la cual sobre todo partículas pasan, a temperatura ambiente o a temperatura ligeramente elevada, a formar una película homogénea. A menudo se habla en este caso de la fusión de las partículas de polímero de tamaño comparativamente grande. En este caso, la formación de película tiene lugar desde un medio acuoso en el secado y, eventualmente, con plastificación de las partículas de polímero formador de película a causa de los coadyuvantes de formación de película remanentes. La formación de película se puede mejorar mediante el empleo de polímeros o copolímeros termoplásticos y/o mediante la adición de sustancias que sirven como plastificantes temporales. Los coadyuvantes de formación de película actúan como disolventes específicos para ablandar la superficie de las partículas de polímero y posibilitar así su apilamiento. En este caso es ventajoso que, por un lado, estos plastificantes permanezcan en la composición acuosa un tiempo lo suficientemente largo como para poder actuar prolongadamente sobre las partículas de polímero, y después se evaporan y escapan así de la película. Además, es ventajoso que durante el proceso de secado esté también presente, durante un tiempo suficientemente largo, un contenido de agua residual. En una formación de película adecuada se forma una película transparente, pero no una película de color blanco lechoso o incluso una película pulverulenta, lo cual es indicativo de una formación de la película alterada. Para conseguir una formación de película lo más perfecta posible, la temperatura de la película húmeda aplicada sobre una superficie debe estar por encima de la temperatura mínima de formación de película (MFT). Sólo entonces las partículas de polímero son lo suficientemente blandas como para coalescer. En este caso es especialmente ventajoso que estos plastificantes no modifiquen en absoluto, o casi nada, el pH de la composición acuosa. Por tanto, la elección de los coadyuvantes de formación de película adecuados no es sencilla, y a menudo se requiere una mezcla de al menos dos coadyuvantes de formación de película. Son especialmente ventajosos como coadyuvantes de formación de película los denominados alcoholes de cadena larga, en especial aquellos que tienen de 4 a 20 átomos de C, tales como un butanodiol, un butilglicol, un butildiglicol, un éter de etilenglicol tal como etilenglicol monobutiléter, etilenglicol monoetiléter, etilenglicol monometiléter, etilglicolpropiléter, etilenglicolhexiléter, dietilenglicol metiléter, dietilenglicol etiléter, dietilenglicol butiléter, dietilenglicolglicol hexiléter o un éter de polipropilenglicol tal como propilenglicol monometiléter, dipropilenglicol monometiléter, tripropilenglicol monometiléter, propilenglicol monobutiléter, dipropilenglicol monobutiléter, tripropilenglicol monobutiléter, propilenglicol monopropiléter, dipropilenglicol monopropiléter, tripropilenglicolmonopropiléter, propilenglicol feniléter, isobutirato de trimetilpentanodiol, un politetrahidrofurano, un poliéter-poliol y/o un poliéster-poliol. A diferencia de lo necesario para la formación de película, para los revestimientos orgánicos termoendurecibles normalmente se requieren para la reticulación temperaturas de al menos 120°C.

En el procedimiento de la invención, que se refiere a composiciones que predominantemente contienen quelato y silano, o bien predominantemente contienen resina sintética y además quelato y silano, en la composición acuosa puede estar contenido al menos un componente e) seleccionado del grupo de

e<sub>1</sub>) al menos un compuesto inorgánico en forma de partículas con un diámetro medio de partícula, medido en un microscopio electrónico de barrido, en el intervalo de 0,005 a 0,3 µm de diámetro,

e<sub>2</sub>) al menos un agente deslizante,

e<sub>3</sub>) al menos un inhibidor de la corrosión orgánico,

e<sub>4</sub>) al menos un pigmento protector frente a la corrosión,

e<sub>5</sub>) al menos un agente para la neutralización y/o para la estabilización estérica de la resina sintética,

e<sub>6</sub>) al menos un disolvente orgánico,

e<sub>7</sub>) al menos un siloxano y

e<sub>8</sub>) al menos un compuesto de cromo(VI).

Preferiblemente, como compuesto inorgánico en forma de partículas e<sub>1</sub>) se añade un polvo finamente dividido, una dispersión o una suspensión tal como, por ejemplo, un carbonato, óxido, silicato o sulfato, en especial partículas coloidales y/o amorfas. Preferiblemente, como compuesto inorgánico en forma de partículas se añaden partículas a base de al menos un compuesto de aluminio, bario, cerio, calcio, lantano, silicio, titanio, itrio, cinc y/o circonio. Preferiblemente, como compuesto inorgánico en forma de partículas se añaden partículas a base de óxido de aluminio, sulfato de bario, dióxido de cerio, dióxido de silicio, silicato, óxido de titanio, óxido de itrio, óxido de cinc y/u óxido de circonio.

Preferiblemente, como compuesto inorgánico en forma de partículas se emplean partículas que tienen un tamaño medio de partícula en el intervalo de 6 a 200 nm, de manera especialmente preferible en el intervalo de 7 a 150 nm, de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 8 a 90 nm, aún más preferiblemente en el intervalo de 8 a 60 nm, sobre todo preferiblemente en el intervalo de 10 a 25 nm. Estas partículas también pueden estar presentes en forma de un gel o de un sol. Las partículas pueden estar estabilizadas, por ejemplo, alcalinamente, para lograr una mejor dispersión. No fue necesaria ninguna adición de boro para dispersar el compuesto inorgánico en forma de

partículas, y tampoco se utiliza en los ejemplos. Se prefiere que las partículas más grandes tengan una forma de grano más bien en forma de placas o alargada.

5 El al menos un compuesto inorgánico en forma de partículas está contenido en la composición acuosa que puede servir como composición de baño y/o como concentrado, preferiblemente en un contenido de 0,1 a 500 g/L, de manera especialmente preferible en un intervalo de 10 a 200 g/L, de manera muy especialmente preferible de 30 a 100 g/L, sobre todo en el intervalo de 3 a 60 g/L. Preferiblemente, a 100 partes en peso de agua se añaden de 0,1 a 50 partes del al menos un compuesto inorgánico en forma de partículas, de manera especialmente preferible de 0,5 a 20 partes, de manera muy especialmente preferible de 0,8 a 10 partes. Entre los compuestos inorgánicos en forma  
10 de partículas son especialmente preferidos aquellos que mantienen la transparencia del revestimiento, es decir, que son incoloros o blancos, tales como por ejemplo óxido de aluminio, sulfato de bario, silicato, dióxido de silicio, dióxido de silicio coloidal, óxido de cinc y/u óxido de circonio, para mantener visible e inalterado en lo posible el carácter visual de la superficie metálica.

15 Las partículas con una conductividad eléctrica superior o elevada, que eventualmente se añaden también, tales como las de óxido de hierro, fosfuro de hierro, tungsteno, cinc y aleaciones de cinc, también se pueden seleccionar de modo que tengan un tamaño medio de partícula tal que eventualmente sobresalgan algo más de la capa de acuerdo con la invención, para el uso en la soldadura.

20 La proporción de los contenidos de formador de película orgánico con respecto a los contenidos de compuestos inorgánicos en forma de partículas en la composición acuosa puede variar dentro de amplios márgenes, en especial puede situarse en  $\leq 25:1$ . Preferiblemente, esta relación se sitúa en un intervalo de  $\geq 0,05:1$  o respectivamente hasta 15:1, de manera especialmente preferible en un intervalo de  $\geq 0,2:1$  o respectivamente hasta 12:1, de manera muy especialmente preferible en un intervalo de  $\geq 0,5:1$  o respectivamente hasta 10:1, en especial en un intervalo de  
25  $\geq 1:1$  o respectivamente hasta 8:1.

La relación de los contenidos de al menos un silano con respecto a los contenidos de compuestos inorgánicos en forma de partículas en la composición acuosa puede variar así mismo dentro de amplios márgenes; en especial, se puede situar en  $\leq 25:1$ . Preferiblemente, esta relación se sitúa en un intervalo de  $\geq 0,01:1$  o respectivamente hasta  
30 15:1, de manera especialmente preferible en un intervalo de  $\geq 0,05:1$  o respectivamente hasta 8:1, de manera muy especialmente preferible en un intervalo de  $\geq 0,08:1$  o respectivamente hasta 4:1, en especial en un intervalo de  $\geq 0,1:1$  o respectivamente hasta 2:1.

35 Como agente deslizante e<sub>2</sub>) se utiliza preferiblemente al menos una cera seleccionada del grupo de las parafinas, polietilenos y polipropilenos, en especial una cera oxidada, en donde el contenido de ceras en la composición acuosa se sitúa preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 5% en peso, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,02 a 3,5% en peso, de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,05 a 2% en peso. Preferiblemente, el punto de fusión de la cera utilizada como agente deslizante se sitúa en el intervalo de 40 a 165°C, de manera especialmente preferible en el intervalo de 50 a 160°C, en especial en el intervalo de 120 a 150°C. Es especialmente ventajoso, además de un agente deslizante con un punto de fusión en el intervalo de 120 a 165°C, añadir un agente deslizante que tenga un punto de fusión en el intervalo de 45 a 95°C, o que tenga una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -20 a +60°C, en especial en cantidades de 2 a 30% en peso, preferiblemente de 5 a 20% en peso, del contenido total de sólidos. Ventajosamente, este último también se puede  
40 utilizar solo.

45 Resulta especialmente ventajoso emplear la cera como dispersión acuosa o respectivamente como dispersión estabilizada catiónica, aniónica y/o estéricamente, porque entonces se puede mantener con facilidad distribuida homogéneamente en la composición acuosa. Preferiblemente, el al menos un agente deslizante, que eventualmente también puede ser un agente de conformado, está incluido en la composición acuosa en un contenido que se sitúa  
50 en el intervalo de 0,1 a 25 g/L, y de manera especialmente preferible en un contenido que se sitúa en el intervalo de de 1 a 15 g/L. No obstante, en la mayoría de los casos el contenido de cera sólo es beneficioso si el revestimiento de acuerdo con la invención es una capa de tratamiento, ya que el contenido de cera en una capa de pretratamiento puede ser inconveniente para el barnizado. Se puede añadir un agente deslizante y/o agente de conformación para reducir el coeficiente de fricción del revestimiento, en especial durante el conformado. Se recomiendan para ello,  
55 entre otros, parafina, polietileno o polietileno oxidado.

Se utiliza preferiblemente como agente deslizante al menos una cera junto con una mezcla de polímeros y/o copolímero que contenga etileno y ácido acrílico, tal como copolímero de etileno y ácido acrílico, en donde opcionalmente se añade al menos otra resina sintética, en especial en una relación en cantidades de cera con  
60 respecto al copolímero que contiene etileno y ácido acrílico de 0,02:1 a 2:1, de manera especialmente preferible de 0,05:1 a 1:1, de manera muy especialmente preferible de 0,1:1 a 0,5:1.

La relación de los contenidos de formador de película orgánico con respecto a los contenidos de agente deslizante en la composición acuosa (composición de baño) puede variar dentro de amplios márgenes, en especial se puede  
65 situar en  $\geq 1$ . Preferiblemente, esta relación se sitúa en un intervalo de 3:1 a 50:1, de manera especialmente preferible en un intervalo de 10:1 a 20:1.

Preferiblemente, la composición acuosa comprende al menos un inhibidor de la corrosión orgánico e<sub>3</sub>), en especial a base de amina o aminas, preferiblemente al menos una alcanolamina - preferiblemente una alcanolamina de cadena larga, al menos un complejo de TPA-amina tal como el aducto ácido-4-oxo-4-p-tolil-butirato-4-etilmorfolina, al menos una sal de cinc de aminocarboxilato, de ácido 5-nitro-isoftálico o de ácido cianico, al menos una sal de amonio polímera con ácido graso, al menos una sal metálica de un ácido sulfónico tal como ácido dodecilnaftalenosulfónico, al menos un complejo de amino y metal de transición del ácido toluenopropiónico, ácido 2-mercapto-benzotiazolil-succínico o al menos una de sus sales de amina, al menos un polímero conductor y/o al menos un tiol, en donde el contenido de inhibidores de corrosión orgánicos en la composición acuosa puede situarse preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 5% en peso, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,02 a 3% en peso, de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,05 a 1,5% en peso.

Preferiblemente, el al menos un inhibidor de la corrosión orgánico no es muy volátil a temperatura ambiente. Además, puede ser ventajoso que sea fácilmente soluble en agua y/o fácilmente dispersable en agua, en especial con más de 20 g/L. Son especialmente preferidos, entre otros, alquilaminoetanoles tales como dimetilaminoetanol o respectivamente complejos a base de una TPA-amina tal como complejo de N-etilmorfolina con ácido 4-metil-γ-oxo-bencenobutanoico. Este inhibidor de la corrosión se puede añadir con el fin de producir una inhibición más intensa de la corrosión o para reforzarla aún más. La adición del al menos un inhibidor de la corrosión orgánico es por lo general necesaria sólo en el caso de las superficies metálicas muy difícil para proteger, tales como superficies de acero desnudo, debido al muy elevado efecto inhibidor de la corrosión de las composiciones de acuerdo con la invención. Resulta ventajoso cuando deben revestirse superficies de acero sin galvanizar, en especial acero laminado en frío (siglas inglesas CRS).

La relación de los contenidos de formador de película orgánico con respecto a los contenidos de al menos un inhibidor de la corrosión orgánico en la composición acuosa (composición del baño) puede variar dentro de amplios márgenes, en especial, se puede situar en  $\leq 500:1$ . Esta relación se sitúa preferiblemente en un intervalo de 5:1 a 400:1, de manera especialmente preferible en un intervalo de 10:1 a 100:1.

Preferiblemente, la composición acuosa contiene de 0,1 a 80 g/L del al menos un pigmento protector frente a la corrosión e<sub>4</sub>). Se trata, en particular, de distintos silicatos a base de aluminio, alumosilicatos, silicatos aluminocalcínicos y silicatos alcalinotérreos. Los pigmentos protectores frente a la corrosión tienen preferiblemente un diámetro medio de partícula, medido con un microscopio electrónico de barrido, en el intervalo de 0,01 a 0,5  $\mu\text{m}$  de diámetro, en especial en el intervalo de 0,02 a 0,3  $\mu\text{m}$ . Los diversos tipos de pigmentos protectores frente a la corrosión son básicamente conocidos. Sin embargo, la adición de al menos uno de estos pigmentos no se presenta en principio necesaria, sino que permite variantes de realización alternativas.

Los agentes para la neutralización y/o para la estabilización estérica de los grupos ácidos de las resinas sintéticas que tienen un índice de acidez en especial en el intervalo de 5 a 50 e<sub>5</sub>) pueden ser, entre otros, alcanolaminas volátiles a largo plazo e hidróxidos tales como disolución de hidróxido de sodio y disolución de hidróxido de potasio, pero preferiblemente alcanolaminas rápidamente volátiles, amoníaco y compuestos a base de morfolina y alcanolaminas. Estos agentes hacen las resinas sintéticas neutralizadas sean miscibles con agua o bien sean solubles en agua incluso con un índice de acidez de aproximadamente 150 para arriba.

En el procedimiento de la invención se puede añadir además, eventualmente, al menos un disolvente orgánico e<sub>6</sub>). Como disolvente orgánico para los polímeros orgánicos se puede utilizar al menos un alcohol miscible con agua y/o soluble en agua, un éter de glicol o respectivamente N-metilpirrolidona y/o agua, y en caso de utilizar una mezcla de disolventes, en especial una mezcla de al menos un alcohol de cadena larga, tal como por ejemplo propilenglicol, un éster de alcohol, un éter de glicol y/o butanodiol con agua. Sin embargo, preferiblemente en muchos casos sólo se añade agua sin ningún tipo de disolvente orgánico. Cuando se utiliza disolvente orgánico, el contenido del mismo es preferiblemente de 0,1 a 10% en peso, en especial de 0,25 a 5% en peso, de manera muy especialmente preferible de 0,4 a 3% en peso. Para la producción de fleje más bien se prefiere utilizar sólo agua, y ningún o casi ningún disolvente orgánico, eventualmente aparte de pequeñas cantidades de alcohol.

Además, resulta ventajoso añadir al menos un agente humectante e<sub>7</sub>) para poder aplicar la película húmeda de manera uniforme en la extensión plana y en el espesor de la capa, y densamente y sin huecos. En principio, son adecuados para este propósito muchos agentes humectantes, preferiblemente acrilatos, silanos, polisiloxanos, alcoholes de cadena larga, que reducen la tensión superficial de la composición acuosa.

Los revestimientos de acuerdo con la invención pueden estar en gran parte o totalmente libres no sólo de compuestos de cromo(VI), sino también de compuestos de cromo(III), sin ninguna pérdida de calidad por ello. No obstante, aunque no está prevista normalmente en el marco de la invención la adición de compuestos de cromo ambientalmente peligrosos e<sub>8</sub>) y especialmente los de  $\text{Cr}^{6+}$ , ésta puede preverse en casos raros y a petición del cliente. La composición acuosa, que preferiblemente está exenta o sustancialmente exenta de compuestos de cromo(VI), presenta sobre superficies metálicas exentas de cromo sólo un contenido de cromo de hasta 0,05% en peso, y sobre superficies metálicas que contienen cromo un contenido de cromo de hasta 0,2% en peso.

Los contenidos de cromo que aparecen en el baño pueden haberse disueltos de la superficie metálica por el decapado, estar originados por contenidos de impurezas en cantidades traza, o bien ser arrastrados desde baños aguas arriba o de depósitos y tuberías. Preferiblemente, a la composición acuosa no se le añade intencionalmente nada de cromo.

5 No obstante, el procedimiento de acuerdo con la invención también puede utilizarse ventajosamente con un contenido de al menos un compuesto que contenga cromo, cuando se deba mantener la protección anticorrosiva en una gran amplitud y con alta seguridad, especialmente en desperfectos de la capa protectora que puedan ser causados por exigencias mecánicas durante el transporte, almacenamiento y montaje de los sustratos tratados en la superficie del sustrato con el líquido de tratamiento de acuerdo con la invención. En este caso se pueden añadir, por ejemplo, dicromato de sodio, dicromato de potasio y/o dicromato de amonio. El contenido de compuestos de cromo(VI) se sitúa entonces preferentemente en 0,01 a 100 g/L, de manera especialmente preferible 0,1 a 30 g/L.

15 Preferiblemente, la composición acuosa puede contener también al menos un agente reticulante básico a base de titanio, hafnio y/o zirconio como catión y/o a base de carbonato o carbonato de amonio como anión, en donde el contenido de tales agentes reticulantes en la composición acuosa se sitúa preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 3% en peso, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,02 a 1,8% en peso, de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,05 a 1% en peso.

20 Preferiblemente, la composición acuosa contiene al menos un aditivo, en particular al menos un aditivo seleccionado del grupo de al menos un biocida, al menos un antiespumante y/o al menos un agente humectante.

25 Preferiblemente, la composición acuosa no contiene ácidos, en particular ningún ácido inorgánico y/o ácido carboxílico orgánico añadido - en algunas circunstancias con la excepción trazas de ácido ocultamente contenidas en las materias primas. En especial, está exenta o sustancialmente exenta de ácidos inorgánicos y/o ácidos carboxílicos orgánicos, sobre todo exenta de ácidos inorgánicos.

30 La composición acuosa de acuerdo con la invención está preferiblemente exenta de aditivos de fluoruro libre, de fluoruro complejo tal como, por ejemplo, ácido hexafluorotitanico o hexafluorocirconico y/o de fluoruro enlazado de otro modo.

35 Preferiblemente, la composición acuosa está exenta o sustancialmente exenta de metales pesados. En particular, los contenidos de cadmio, níquel, cobalto y/o cobre deben mantenerse extremadamente bajos y no deben añadirse. Sin embargo, para las composiciones de acuerdo con la invención el ataque de decapado es normalmente tan bajo que no son extraídos por disolución de la superficie del acero afinadores del acero, tales como por ejemplo cromo y níquel.

40 Las composiciones de acuerdo con la invención especialmente ventajosas se componen esencialmente de, entre otros, al menos un copolímero por ejemplo a base de acrílico-poliéster-poliuretano, estireno, estireno-acrilato y/o etileno-acrílico como formador de película, al menos un silano, al menos un quelato, al menos un coadyuvante de formador de película a base de un alcohol de cadena larga, al menos un compuesto inorgánico en forma de partículas, en particular a base de óxido de aluminio, fosforo de aluminio, óxido de hierro, fosforo de hierro, mica, óxido de lantánido u óxidos de lantánidos, por ejemplo a base de óxido de cerio, sulfuro de molibdeno, grafito, negro de carbono, silicato, dióxido de silicio, dióxido de silicio coloidal, óxido de cinc y/u óxido de circonio, eventualmente al menos un agente deslizante tal como cera, eventualmente al menos un agente humectante tal como polisiloxanos, eventualmente al menos un inhibidor de la corrosión orgánico y eventualmente otros aditivos tales como, entre otros, un antiespumante.

50 Preferiblemente, la superficie metálica se encuentra en un estado recién preparado, limpio, o bien purificado. La expresión "superficie metálica limpia" significa aquí una superficie metálica no purificada, por ejemplo recién galvanizada, en la cual no es necesaria ninguna limpieza, o bien una superficie recién purificada.

55 Preferiblemente, la composición acuosa se aplica directamente a la superficie metálica, sin aplicar primero una composición de pre-tratamiento. Sin embargo, para algunas aplicaciones puede ser ventajoso aplicar previamente al menos un pretratamiento, por ejemplo a base de una fosfatación alcalina, una fosfatación que contenga cinc, un pretratamiento que contenga tierras raras tales como cerio y/o de al menos un silano.

60 Para preparar la composición de baño a partir de un concentrado, principalmente por dilución con agua o respectivamente para una solución de reposición destinada a ajustar la composición del baño durante un funcionamiento prolongada de un baño, se utilizan preferiblemente composiciones acuosas, que contienen la mayoría o casi todos los componentes de la composición del baño, pero por regla general no contienen el al menos un compuesto inorgánico en forma de partículas, que se mantiene preferiblemente por separado y se añade por separado. Además, los aceleradores de la reacción y el secado, tales como por ejemplo la sal de morfolina del ácido paratoluensulfónico pueden ser añadidos ventajosamente por separado. El concentrado o la solución de reposición tienen preferiblemente una concentración que, comparada con la composición del baño, está enriquecida en un factor de cinco a diez veces con respecto a los componentes individuales. En algunos casos, sin embargo, también

65

se puede trabajar directamente con el "concentrado" como composición de baño, eventualmente después de una ligera dilución de 5 a 30%, por ejemplo.

5 En el caso del procedimiento de la invención, la composición acuosa se puede aplicar sobre la superficie metálica preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 5 a 50°C, de manera especialmente preferible en el intervalo de 10 a 40°C, de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 18 a 25°C o de 30 a 95°C. En el procedimiento de la invención se puede mantener la superficie metálica durante la aplicación del revestimiento, preferiblemente, a temperaturas en el intervalo de 5 a 60°C, de manera especialmente preferible en el intervalo de 10 a 55°C, y de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 18 a 25°C, o bien, en ciertas circunstancias, también en el intervalo de 50° a 120°C. En el procedimiento de acuerdo con la invención, la superficie metálica revestida se seca preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 20 a 400°C de temperatura del aire recirculado, preferiblemente en el intervalo de 40 a 120°C o respectivamente en el intervalo de 140 a 350°C, de manera muy especialmente preferible de 60 a 100°C o respectivamente de 160 a 300°C PMT (temperatura pico de metal) - dependiendo de la composición química del formador de película orgánico. El tiempo de residencia necesario para el secado es sustancialmente inversamente proporcional a la temperatura de secado: por ejemplo, en el caso de material en forma de cinta, de 1 a 3 segundos a 100°C o respectivamente de 1 a 20 segundos a 250°C dependiendo de la composición química de las resinas sintéticas o los polímeros, o bien 30 minutos a 20°C, mientras que las resinas de poliéster que tienen grupos hidroxilo libres en combinación con resinas de melamina-formaldehído no pueden secarse a temperaturas inferiores a 120°C. Por otro lado, las piezas moldeadas revestidas deben ser secadas durante tiempos mucho más largos, entre otras cosas en función del grosor de pared. Para el secado son adecuados, en especial, dispositivos de secado a base de convección de aire, inducción, infrarrojos y/o microondas. En el procedimiento de la invención, los flejes revestidos son preferiblemente arrollados para formar una bobina, eventualmente después de haber sido enfriados a una temperatura en el intervalo de 40 a 70°C.

25 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la composición acuosa es aplicada mediante aplicación por rodillo, inundación, aplicación con cuchilla, nebulización, rociado, aplicación con brocha o por inmersión, y eventualmente con posterior recogida por presión con un rodillo.

30 El espesor de capa del revestimiento de acuerdo con la invención se sitúa preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 6 µm, de manera especialmente preferible en el intervalo de 0,2 a 5 µm, de manera muy especialmente preferible en el intervalo de 0,25 a 4 µm, en especial en el intervalo de 0,3 a 2,5 µm.

35 Las propiedades de dureza al péndulo y flexibilidad del revestimiento, la mayoría de las veces sólo tienen importancia para revestimientos que son ricos en polímero/copolímero orgánico. La prueba de plegado en T es importante principalmente cuando al revestimiento de acuerdo con la invención se le provee después de al menos un barniz o de al menos un revestimiento similar a un barniz.

40 La película seca y eventualmente también endurecida tiene preferiblemente una dureza al péndulo de 30 a 190 segundos, preferiblemente de 50 a 180 segundos, medida con un comprobador de dureza al péndulo según König, de acuerdo con la norma DIN 53157. Sin embargo, en algunos casos la dureza al péndulo según König se sitúa preferiblemente en el intervalo de 60 a 150 segundos, de manera especialmente preferible en el intervalo de 80 a 120 segundos. En el caso de revestimientos que se reticular con UV, a menudo se producen valores de dureza al péndulo que se sitúan en el intervalo de 100 a 150 segundos, mientras que en el caso de revestimientos no reticulables por UV o, por ejemplo, basados en dispersiones de polímeros que se reticular poco nada químicamente, pueden presentarse preferiblemente valores de dureza al péndulo en el intervalo de 40 a 80 segundos. Las capas producidas de acuerdo con la invención deben ser ensayadas solamente sobre probetas con capas químicamente similares pero suficientemente gruesas, pero no en capas delgadas en el rango de hasta 10 µm de espesor.

50 La película seca y eventualmente también endurecida tiene preferiblemente una flexibilidad tal que, cuando se dobla sobre un mandril cónico en un ensayo de plegado sobre mandril, en gran medida según la norma DIN ISO 6860 para un mandril de 3,2 mm a 38 mm de diámetro - pero sin desgarrar la zona de ensayo - no se producen grietas de longitud superior a 2 mm, que durante la humectación posterior con sulfato de cobre son reconocibles por el cambio de color debido a la deposición de cobre sobre la superficie metálica agrietada. El término "en gran medida" significa en este caso que generalmente se caracterizan películas más gruesas, por lo que aquí se realiza después un ensayo con sulfato de cobre que permite hacer visibles defectos que de otro modo no lo serían en algunas circunstancias. La prueba de la flexibilidad mediante la aplicación del ensayo de plegado sobre mandril y posterior inmersión de las zonas así deformadas en una solución de sulfato de cobre para la detección de defectos garantiza un resultado del ensayo reproducible, y tiene la ventaja de que para ello no son necesarias costosas ensayos de corrosión, que duran por ejemplo 240 horas, y que pueden conducir a resultados diferentes dependiendo en parte de la composición química y la rugosidad de la superficie metálica, y que, por lo tanto, sólo pueden compararse limitadamente con los demás. Para esta prueba, en el caso de superficies metálicas menos nobles, tales como las aleaciones de aluminio, es necesario limpiar una vez por decapado, para eliminar en la mayor medida posible la capa de óxido, antes de revestir la superficie metálica.

65 Preferiblemente, las fracciones de superficie de las zonas exfoliadas en la prueba de plegadura en T en las piezas conformadas (flejes) revestidas de acuerdo con la invención y después con barniz para revestimiento de bobina



asciende sólo hasta 8%, y de manera especialmente preferible hasta 5%, de manera muy especialmente preferible hasta 2%, pero los mejores valores se sitúan en aproximadamente 0%, de manera tal que habitualmente entonces sólo se producen grietas. Para ello se puede emplear preferiblemente un barniz de revestimiento de bobina a base de silicona-poliéster, especialmente para ensayos comparativos en pruebas típicas para bobinas revestidas. Sin embargo, también aquí la ausencia de grietas o el tamaño de las grietas dependen significativamente de la naturaleza del barniz utilizado.

En el procedimiento de la invención sobre la película seca y eventualmente también endurecida se puede aplicar preferiblemente en cada caso al menos un revestimiento a base de tintas de imprenta, láminas, barniz, material semejante a barniz, barniz en polvo, adhesivo y/o soporte de adhesivo.

Sobre la película parcialmente o completamente secada o respectivamente endurecida se puede aplicar en cada caso al menos un revestimiento de barniz, polímero, tintes de barniz, revestimientos plásticos funcionales, adhesivo y/o soporte de adhesivo tal como por ejemplo una lámina auto-adhesiva, en particular un barniz húmedo, un barniz en polvo, un revestimiento de material sintético, un adhesivo, entre otras cosas, para el revestimiento con lámina. Las piezas metálicas revestidas con la composición acuosa de acuerdo con la invención, en particular flejes o porciones de fleje pueden ser conformadas, barnizadas, revestidas con polímeros tales como por ejemplo PVC, impresas, pegadas, soldadas por aportación en caliente, soldadas por fusión y/o unidas entre sí o con otros elementos por remachado u otras técnicas de unión. Estos procedimientos son básicamente conocidos para el revestimiento de fleje metálica para aplicaciones arquitectónicas. Como regla general, primeramente se barniza o se reviste de otro modo, y después se conforma. Cuando el revestimiento de acuerdo con la invención está barnizado o revestido con material sintético, en la mayoría de los casos ya no se pueden producir uniones soldadas por aportación o soldadas por fusión sin eliminar, al menos localmente, los revestimientos salvo que en la película de acuerdo con la invención se haya incorporado para la soldadura eléctrica una elevada proporción de partículas conductoras y/o de polímero conductor y el subsiguiente revestimiento sea extremadamente delgado.

Los sustratos revestidos de acuerdo con la invención pueden utilizarse preferiblemente en forma de alambre, fleje, chapa o pieza para un devanado de alambre, una malla de alambre, un fleje de acero, una chapa, una envoltura, una pantalla, una carrocería o parte de una carrocería, una pieza de un automóvil, remolque, autocaravana o aeronave, una cubierta, una vivienda, una lámpara, una luminaria, un elemento de señalización, una pieza de mobiliario o elemento de mobiliario, un elemento de un aparato electrodoméstico, un marco, un perfil, una pieza con forma de geometría complicada, un elemento de raíl de protección, de radiador o de vallado, un parachoques, una pieza de un tubo o con al menos un tubo y/o un perfil, un marco de ventana, puerta o de bicicleta, o una pieza pequeña tal como un tornillo, tuerca, brida, muelle o una montura de gafas.

El método de la invención representa una alternativa, por un lado a los mencionados procedimientos ricos en cromato y exentos de ácido, y respectivamente por otro lado a procedimientos que contiene ácidos, en especial en el campo del pretratamiento superficial de fleje metálico antes del barnizado, y en comparación con los mismos proporciona resultados comparativamente buenos, en términos de protección contra la corrosión y adherencia del barniz. Además, es posible utilizar el procedimiento de la invención para el tratamiento de la superficie metálica sometida a limpieza convencional sin un post-tratamiento a continuación de la misma, tal como aclarado con agua o con una disolución de enjuague adecuada. El procedimiento de la invención es especialmente adecuado para la aplicación de la solución de tratamiento por medio de rodillos exprimidores o por medio de un denominado revestidor para rollos, en el cual la disolución de tratamiento puede ser secada inmediatamente después de la aplicación sin pasos adicionales intercalados entre éstos (la tecnología denominada "secado in situ"). De este modo el procedimiento queda considerablemente simplificado por ejemplo en comparación con procedimientos de rociado o de inmersión convencionales, especialmente aquellos con pasadas posteriores de aclarado, por ejemplo un cromatado o fosfatado con cinc, y se necesitan solamente cantidades muy pequeñas de agua de enjuague para la limpieza de la instalación después del final del trabajo, ya que no se necesita ningún proceso de aclarado después de la aplicación, lo que también representa una ventaja frente a los procedimientos sin cromo ya establecidos, que trabajan por procedimientos de rociado con soluciones de aclarado posterior. Esta agua de lavado se puede volver a añadir a una nueva preparación de la composición de baño.

De este modo es perfectamente posible emplear el revestimiento polímero de la invención, eventualmente exento de cromato, sin aplicación previa de una capa de pre-tratamiento adicional, de manera que es posible una excelente protección duradera de las superficies metálicas y en especial sobre aleaciones de AlSi, ZnAl tales como Galfan<sup>®</sup>, de AlZn tales como Galvalume<sup>®</sup>, de ZnFe, ZnNi tales como Galvanneal<sup>®</sup> y otras aleaciones de Zn como revestimientos metálicos o revestimientos de Al y Zn, que se puede lograr mediante la aplicación de un revestimiento que contiene polímero. Además, el revestimiento de acuerdo con la invención se ha acreditado también en el caso de superficies metálicas más propensas a la corrosión, tales como aleaciones de hierro y acero, en especial en el caso del acero laminado en frío, siendo así ventajoso añadir al menos un inhibidor de la corrosión a la composición acuosa. De este modo se puede evitar la formación de óxido superficial durante el secado del líquido de tratamiento sobre acero laminado en frío (CRS).

Así, se puede conseguir una protección anticorrosiva económicamente rentable y favorable para el medio ambiente, que tampoco requiere un costoso endurecimiento mediante UV, sino que es suficientemente endurecible sólo con el

secado y la formación de película o eventualmente complementados con el endurecimiento "químico habitual", al que a menudo se hace referencia como a "reticulación térmica" es suficientemente curable. Sin embargo, en algunos casos puede ser interesante obtener rápidamente en un paso de proceso determinado un revestimiento más duro. En ese caso puede resultar ventajoso que se añada al menos un fotoiniciador y se elija al menos un componente polímero endurecible por UV, para lograr una reticulación parcial por medio de radiación actínica, en especial radiación UV. Así, el revestimiento de acuerdo con la invención se puede llevar al endurecimiento en parte por la irradiación actínica y en parte por el secado y la formación de película o bien por reticulación térmica. Esto puede ser importante, en particular, en la aplicación en instalaciones de cinta que discurren a velocidad elevada o para la primera reticulación (= endurecimiento). La proporción de los denominados reticulación por UV puede ascender en este caso a 0 a 50% del endurecimiento total posible, preferiblemente de 10 a 40%.

El revestimiento polímero de la invención y en gran parte o totalmente exento de cromo tiene además la ventaja de que - en particular con un espesor de capa en el intervalo de 0,5 a 3  $\mu\text{m}$  - es transparente y brillante, de modo que a través del revestimiento es reconocible de manera exacta e inalterada o casi inalterada el carácter metálico y la estructura típica, por ejemplo, de una superficie galvanizada o respectivamente de una superficie de Galvalume®. Además, dichos revestimientos delgados todavía se pueden soldar por fusión sin problemas.

El revestimiento polímero de acuerdo con la invención es además muy fácilmente conformable, ya que se puede ajustar de manera tal que permanezca en un estado relativamente plástico después del revestimiento, secado y eventual endurecimiento, así como eventualmente también de manera prolongada, y no se encuentre en un estado duro y quebradizo.

El revestimiento que contiene polímero de acuerdo con la invención puede ser sobrebarnizado satisfactoriamente con la mayoría de los barnices o materiales sintéticos. El revestimiento que contiene polímero de acuerdo con la invención puede ser barnizado después o revestido con material sintético tal como PVC por métodos de aplicación tales como, por ejemplo, barnizado con polvo, barnizado en húmedo, inundación, aplicación con rodillo, aplicación con brocha o por inmersión. En la mayoría de los casos los revestimientos endurecidos así producidos que se aplican sobre el revestimiento que contiene polímero de acuerdo con la invención, en donde a menudo también se pueden aplicar dos o tres capas de barniz o de material sintético, tienen un espesor total de capa en el intervalo de 5 a 1500  $\mu\text{m}$ .

Al revestimiento polímero de acuerdo con la invención también se le puede dotar fácilmente de espuma por el reverso, por ejemplo con espuma aislante de poliuretano, para preparar de elementos tipo sandwich de dos hojas o bien se puede pegar adecuadamente con adhesivos de construcción habituales, tales como los que se utilizan por ejemplo en la construcción de vehículos.

Los revestimientos de acuerdo con la invención se pueden utilizar sobre todo como capas de imprimación. Son extraordinariamente adecuados tanto sin al menos una capa de pretratamiento previamente aplicada como con ella. Esta capa de pretratamiento puede ser, entre otros, un revestimiento a base de fosfato, en particular fosfato de ZnMnNi, o a base de fosfonato, silano y/o una mezcla a base de complejo de fluoruro, inhibidor de la corrosión, fosfato, polímero y/o partículas finamente divididas.

Con los revestimientos de la invención se consiguen capas de pretratamiento o respectivamente capas de imprimación, que junto con el barniz posteriormente aplicado, proporcionan un sistema de revestimiento que es equivalente a los mejores sistemas de revestimiento que contengan cromo.

Comparado con los procedimientos descritos y/o puestos en práctica hasta la fecha, el procedimiento de acuerdo con la invención tiene además la ventaja de que no produce ninguna coloración oscura de la superficie del sustrato sobre sustratos ricos en aluminio o respectivamente sobre un sustrato revestido con una aleación que contiene aluminio - en particular en el caso de un sustrato de acero - y tampoco ninguna opacificación de color blanco lechoso de la superficie del sustrato, y por lo tanto se puede utilizar para la ejecución decorativa de edificios y/o partes de edificios sin barnizado adicional que proporcione color. La estética de la superficie del metal se mantiene inalterada.

Los revestimientos de acuerdo con la invención son extremadamente económicos, respetuosos con el medio ambiente, y se pueden emplear satisfactoriamente a escala industrial.

Ha resultado sorprendente que con un revestimiento de resina sintética de acuerdo con la invención se pudiera preparar, a pesar de un grosor de capa de sólo alrededor de 0,5 a 2  $\mu\text{m}$ , una película exenta de cromo de calidad extraordinariamente valiosa.

Ha resultado muy sorprendente que mediante la adición de quelato metálico a la composición acuosa se pudiera conseguir un aumento significativo de la protección anticorrosiva, y también de la adherencia a barniz de la película formada a partir de la misma - tanto en el caso de composiciones acuosas que contienen principalmente quelato y silano, como también en el caso de aquellas que contienen principalmente resina sintética y además quelato y silano.

El efecto promotor de la adhesión de los silanos o sus productos de reacción, en particular entre el sustrato metálico y el barniz y eventualmente entre pigmento y componentes orgánicos del barniz debería predominar también incluso en el caso de composiciones tales como las que se describen aquí en los ejemplos de realización, o incluso aparecer de manera exclusiva, siempre que no estén presentes de forma simultánea polímeros y quelatos.

5 No era de esperar que mediante la adición de quelato se lograra una clara mejora de las propiedades de película en el caso de elevados contenidos de polímeros y copolímeros de alto peso molecular sin la presencia de fracciones orgánicas de bajo peso molecular. Los polímeros y copolímeros de alto peso molecular se reticularon en la posible mediante la presencia de quelato, que es especialmente ventajosa, en particular para tales sistemas formadores de película que no tienen ninguna proporción de endurecedor y fotoiniciador. De este modo pueden ser evitadas

10 mayores cargas de temperatura, tales como las que de otra manera serían utilizadas para la reticulación térmica, y la irradiación radicalica, que representa un costoso paso de proceso adicional.

#### Ejemplos y ejemplos comparativos

15 Los Ejemplos que se describen a continuación deben explicar con más detalle el objeto de la invención.

#### A) Composiciones sustancialmente a base de quelato, silano y copolímero:

20 Para preparar concentrados acuosos se envejeció durante al menos dos semanas al menos un silano parcialmente hidrolizado, y eventualmente también se hidrolizó con ello. Después se añadió un quelato metálico de acuerdo con la Tabla 1. A continuación se diluyeron con agua los concentrados y eventualmente se mezclaron con un agente ajustador del pH tal como amoníaco, para obtener líquidos de tratamiento listos para el uso. Entonces se pusieron en contacto con el líquido de tratamiento correspondiente al menos 3 hojas de acero galvanizado en caliente o de chapa de acero Galvalume<sup>®</sup>, mediante aplicación con rodillo y eliminación del líquido a 25°C. Después se secaron a

25 una PMT de 90°C las hojas así tratadas, y se las sometió a ensayos de protección contra la corrosión.

Los ejemplos comparativos VB 1 hasta VB 7 y el Ejemplo B 8 muestran el efecto de la adición de quelato o respectivamente de quelato y mezcla de copolímeros. En los ejemplos B 9 hasta B 12 y B 13 hasta B 17 se incrementaron las cantidades de silano y quelato y al mismo tiempo se disminuyó la adición de partículas inorgánicas, con lo que estas dos series se diferencian por las distintas cantidades de adición de mezcla de

30 polímeros. Por último, en el caso de los Ejemplos B 9 y B 18 hasta B 20 se variaron los espesores de capa.

Tabla 1: Composiciones a base de quelato y silano, así como en parte también a base de partículas inorgánicas, datos en % en peso para concentrados y g/L para los baños de tratamiento

Ejemplos/Ejemplo comparativo	VB 1	VB 2	VB 3	VB 4	VB 5	VB 6	VB 7	B 8	B 9	B 10	B 11	B 12	B 13	B 14	B 15	B 16	B 17	B 18	B 19	B 20	
Concentrados																					
Silano organofuncional A	15	15	15	30	-	15	15	3,3	1,7	5,1	7,5	11,6	2	1,2	3,3	5,1	7,8	1,7	1,7	1,7	
Silano organofuncional B	-	-	-	-	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Quelato de titanio D	17,5	17,5	17,5	-	-	-	-	3,9	2	5,9	8,8	13,7	3,1	1,3	3,9	5,9	9,1	2	2	2	
Quelato de circonio E	-	-	-	-	17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Quelato de circonio F	-	-	-	-	-	17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Quelato de titanio G	-	-	-	-	-	-	17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Partícula de SiO <sub>2</sub> <0,2 μm	-	-	-	-	-	-	-	11	13	9	6	-	7	9	6	4	-	13	13	13	
Etanol/Metanol	no añadido, se forma eventualmente																				
pequeñas cantidades añadidas para ajustar el valor de pH a 8,3																					
Amoniaco:																					
Mezcla de copolímeros	-	-	-	-	-	-	-	7	7	7	7	7	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	7	7	7	
Agua	67,5	67,5	67,5	70	67,5	67,5	67,5	74,8	76,3	73	70,7	67,7	83,4	84	82,3	80,5	78,6	76,3	76,3	76,3	
Suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
Preparaciones para los baños de tratamiento																					
Concentrado	10	20	30	20	20	20	20	53	53	63	53	53	53	53	53	53	53	40	27	13	
Agua	99	80	70	80	80	80	80	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	60	73	87	
Ejemplos/Ejemplo comparativo	VB 1	VB 2	VB 3	VB 4	VB 5	VB 6	VB 7	B 8	B 9	B 10	B 11	B 12	B 13	B 14	B 15	B 16	B 17	B 18	B 19	B 20	
Baños de tratamiento																					
Agua	968	936	904	936	936	936	936	866,6	874,5	857,0	844,8	828,9	912,2	915,3	906,3	896,8	886,7	905,1	936,1	969,3	
Compuesto organometálico	17	34	51	-	34	34	34	20,7	10,6	31,3	46,6	72,6	16,4	6,9	20,7	31,3	48,2	8,0	5,4	2,6	
Silano	15	30	45	64	30	30	30	17,5	9,0	27,0	39,8	61,5	10,6	6,4	17,5	27,0	41,3	6,8	4,6	2,2	
Copolímero de acrílico-poliéster-poliuretano	-	-	-	-	-	-	-	15	15	15	15	15	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	11,4	7,7	3,7	
Copolímero de estireno-acrilato	-	-	-	-	-	-	-	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	12,6	8,4	4,1	
SiO <sub>2</sub> coloidal	-	-	-	-	-	-	-	58,3	68,9	47,7	31,8	-	37,1	47,7	31,8	21,2	-	52	35,1	16,9	
Polisiloxano	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1	1	1	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,8	0,5	0,2	
Antiespumante	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1	1	1	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,8	0,5	0,2	

(continuación)

Ejemplos/Ejemplo comparativo	VB 1	VB 2	VB 3	VB 4	VB 5	VB 6	VB 7	B 8	B 9	B 10	B 11	B 12	B 13	B 14	B 15	B 16	B 17	B 18	B 19	B 20
Alcohol de cadena larga	-	-	-	-	-	-	-	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,5	1,7	0,8
Valor de pH	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3
Propiedades de película																				
Peso de capa, g/m <sup>2</sup>	0,2	0,4	0,6	0,2	0,4	0,4	0,4	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,4	0,2
Prueba de nebulización salina ASTM B117-73: Corrosión superficial en % después de	48 h	10	<2	0	30	<2	<2	0	0	0	20	30	0	0	0	30	40	0	0	0
	96 h	20	10	<2	60	10	14	0	0	0	30	40	0	0	0	40	60	0	0	<2
	120h h	40	20	5	90	20	20	<2	0	<2	50	60	0	0	0	50	80	0	<2	5
	240 h	60	40	10	100	40	40	10	0	10	70	80	10	<2	10	70	100	<2	5	10
360 h	100	60	30	100	60	60	60	20	<2	30	100	100	20	5	30	100	100	5	10	30

La película así formada era transparente, uniforme y cerrada. Las películas no mostraban ninguna coloración y tampoco se observó oscurecimiento alguno de la superficie metálica subyacente ("darkening"). Esto es especialmente ventajoso para poder ver a través el revestimiento la estructura, el brillo y el color de la superficie metálica prácticamente inalterados. La combinación de quelato y silano proporcionó una mejora muy significativa de la protección frente a la corrosión incluso con grosores de capa muy bajos en comparación con una composición que está exenta de compuestos organometálicos. Además, otros ejemplos mostraron que, en particular, una mayor adición de partículas inorgánicas, en este caso a base de  $\text{SiO}_2$  con un tamaño medio de partícula en el intervalo de 10 a 20 nm, ha proporcionado otra contribución adicional a la mejora de la resistencia frente a la corrosión. En este caso ha sido sorprendente que, aparte de pequeñas adiciones de semejantes partículas, un incremento de la proporción de partículas inorgánicas haya permitido también un aumento significativo en la protección frente a la corrosión. Sorprendentemente, a pesar del contenido en parte elevado de partículas inorgánicas era posible, después de la formación de película en el revestimiento, una película cerrada y a pesar de ello flexible, resistente a las influencias mecánicas. El peso de capa dividido por aproximadamente 1,1 proporciona el espesor de la capa en  $\mu\text{m}$ . Las fracciones en área de la corrosión se estimaron visualmente. Debido a las proporciones relativamente pequeñas de resina o resinas sintéticas, esta película delgada tiene las propiedades de una pasivación, que puede ser conformada, en lugar de las de un revestimiento orgánico delgado. La película de aproximadamente  $0,75 \mu\text{m}$  de espesor del Ejemplo 9 es ciertamente más gruesa que una pasivación inorgánica rica en cromato típica, pero muestra al menos la misma resistencia frente a la corrosión y además, contrariamente a la capa rica en cromato, tiene una buena conformabilidad.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para revestir una superficie metálica con una composición acuosa que puede estar en gran parte o totalmente exenta de compuestos de cromo(VI), para el pretratamiento previo a un revestimiento adicional o para el tratamiento, **caracterizado porque** la composición contiene, además de agua
- 5 a) al menos un silano hidrolizable y/o al menos parcialmente hidrolizado de, en cada caso, al menos un aciloxisilano, un alcoxisilano, un silano que tiene al menos un grupo amino tal como un aminoalquilsilano, un silano que tiene al menos un grupo ácido succínico y/o grupo de anhídrido de ácido succínico, un bis-silil-silano, un silano con al menos un grupo epoxi tal como un glicidoxisilano, un (met)acrilato-silano, un multi-silil-silano, un ureidosilano, un vinilsilano y/o al menos un silanol y/o al menos un siloxano de composición químicamente correspondiente a los silanos antes mencionados,
- 10 b) al menos un quelato metálico seleccionado de complejos de quelato a base de acetilacetatos, acetoacetatos, acetatos, alquilendiaminas, aminas, lactatos, ácidos carboxílicos, citratos y/o glicoles,
- 15 c) al menos un formador de película orgánico, que tiene al menos un copolímero soluble en agua o dispersado en agua que tiene un índice de acidez en el intervalo de 3 a 250, en donde el contenido de formador de película orgánico referido al contenido de sólidos se sitúa en 10 a 45% en peso, y
- 20 d) eventualmente al menos un alcohol de cadena larga que tiene de 4 a 20 átomos de C seleccionado del grupo de dioles tales como copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, butanodiol, propanodiol y/o decanodiol, butilglicoles, butildiglicoles, éster-alcoholes, etilenglicoles, éteres de etilenglicol, éteres de glicol tales como di- y trietilenglicoles con sus mono- y di-éteres y dimetil-éteres, poliéteres, polietilenglicoles, éteres de polietilenglicol, poliglicoles, polipropilenglicoles, propilenglicoles, éteres de propilenglicol, éteres de polipropilenglicol, éteres de glicol, diisobutiratos de trimetilpentanodiol y sus derivados como coadyuvantes de formación de película,
- 25 en donde la relación en cantidades de a) con respecto a b), con inclusión en cada caso de los productos de reacción resultantes de los mismos, se sitúa en el intervalo de 0,3:1 a 7:1, en donde la superficie metálica limpia, decapada, purificada y/o pretratada es puesta en contacto con la composición acuosa y sobre la superficie metálica se forma una película, que a continuación es secada y eventualmente es adicionalmente endurecida.
- 30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la composición acuosa al menos un componente e) está seleccionado del grupo de
- e<sub>1</sub>) al menos un compuesto inorgánico en forma de partículas con un diámetro medio de partícula, medido en un microscopio electrónico de barrido, en el intervalo de 0,005 a 0,3 µm de diámetro,
- 35 e<sub>2</sub>) al menos un agente deslizante,
- e<sub>3</sub>) al menos un inhibidor de la corrosión orgánico,
- e<sub>4</sub>) al menos un pigmento protector frente a la corrosión,
- e<sub>5</sub>) al menos un agente para la neutralización y/o para la estabilización estérica de la resina sintética,
- e<sub>6</sub>) al menos un disolvente orgánico,
- 40 e<sub>7</sub>) al menos un siloxano y
- e<sub>8</sub>) al menos un compuesto de cromo(VI).
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** el formador de película orgánico es una mezcla de resina sintética a base de al menos un polímero y/o al menos un copolímero, que tiene un contenido de resina sintética a base de acrilato, epóxido, etileno, urea-formaldehído, fenol, poliéster, poliuretano, estireno, estireno-butadieno y/o vinilo.
- 45 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el formador de película orgánico contiene como resina sintética también un contenido de polímero orgánico, copolímero orgánico y/o sus mezclas a base de polietilenimina, poli(alcohol vinílico), poli(vinilfenol), poli(vinilpirrolidona) y/o poli(ácido aspártico), en especial copolímeros con un compuesto vinílico que contiene fósforo.
- 50 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el formador de película orgánico contiene una proporción de al menos un copolímero con un índice de acidez en el intervalo de 3 a 80, en especial en al menos 50% en peso de las resinas sintéticas añadidas.
- 55 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el formador de película contiene al menos un componente a base de
- copolímero de acrílico-poliéster-poliuretano,
- 60 copolímero de acrílico-poliéster-poliuretano-estireno,
- ésteres de ácido acrílico,
- ésteres de ácido acrílico-ésteres de ácido metacrílico, eventualmente con ácidos libres y/o acrilonitrilo,
- mezcla de etileno-acrílico,
- copolímero de etileno-acrílico,
- copolímero de etileno-acrílico-poliéster,
- 65 copolímero de etileno-acrílico-poliuretano,
- copolímero de etileno-acrílico-poliéster-poliuretano,

- copolímero de etileno-acrílico-poliéster-poliuretano-estireno,  
 copolímero de etileno-acrílico-estireno,  
 resinas de poliéster con grupos carboxilo libres combinadas con resinas de melamina-formaldehído,  
 una mezcla de resina sintética y/o copolímero a base de acrilato y estireno,  
 5 una mezcla de resina sintética y/o copolímero a base de estireno-butadieno,  
 una mezcla de resina sintética y/o copolímero de acrilato y epóxido,  
 a base de un poliéster que contiene grupos ácido carboxílico modificado con acrílico junto con melamina-  
 -formaldehído y copolímero de etileno-acrílico,  
 10 policarbonato-poliuretano,  
 poliéster-poliuretano,  
 estireno,  
 estireno-acetato de vinilo,  
 acetato de vinilo,  
 ésteres de vinilo y/o  
 15 éteres de vinilo.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** al menos 30% en peso del formador de película orgánica añadido está constituido por resinas termoplásticas formadoras de película.
- 20 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** los pesos moleculares de las resinas sintéticas añadidas se sitúan en el intervalo de al menos 1000 u.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el formador de película orgánico añadido está constituido en al menos 40% en peso por polímeros de alto peso molecular.
- 25 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** los grupos ácidos de las resinas sintéticas están estabilizados con amoníaco, con aminas tales como por ejemplo morfolina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina o trietanolamina y/o con compuestos de metal alcalino tales como por ejemplo hidróxido sódico.
- 30 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la composición acuosa contiene de 0,1 a 980 g/L del formador de película orgánico.
- 35 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** está contenido al menos un silano seleccionado del grupo de  
 glicidoxialquiltrialcoxisilano,  
 metacriloxialquiltrialcoxisilano,  
 (trialcoxisilil)alquil-ácido succínico-silano,  
 aminoalquilaminoalquilalquildialcoxisilano,  
 40 (epoxicicloalquil)alquiltrialcoxisilano,  
 bis-(trialcoxisililalquil)amina,  
 bis-(trialcoxisilil)etano,  
 (epoxialquil)trialcoxisilano,  
 aminoalquiltrialcoxisilano,  
 45 ureidoalquiltrialcoxisilano,  
 N-(trialcoxisililalquil)alquilendiamina,  
 N-(aminoalquil)aminoalquiltrialcoxisilano,  
 N-(trialcoxisililalquil)dialquilentriamina,  
 poli(aminoalquil)alquildialcoxisilano,  
 50 tris(trialcoxisilil)alquilisocianurato,  
 ureidoalquiltrialcoxisilano y  
 acetoxisilano.
- 55 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** está contenido al menos un silano seleccionado del grupo de  
 3-glicidoxipropiltriatoxisilano,  
 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano,  
 3-metacriloxipropiltriatoxisilano,  
 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano,  
 60 3-(triatoxisilil)propil-ácido succínico-silano,  
 aminoetilaminopropilmetildietoxisilano,  
 aminoetilaminopropilmetildimetoxisilano,  
 beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriatoxisilano,  
 beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano,  
 65 beta-(3,4-epoxiciclohexil)metiltriatoxisilano,  
 beta-(3,4-epoxiciclohexil)metiltrimetoxisilano,



- 5 gamma-(3,4-epoxiciclohexil)propiltriatoxisilano,  
 gamma-(3,4-epoxiciclohexil)propiltrimetoxisilano,  
 bis(trietoxisililpropil)amina,  
 bis(trimetoxisililpropil)amina,  
 (3,4-epoxibutil)triatoxisilano,  
 (3,4-epoxibutil)trimetoxisilano,  
 gamma-aminopropiltriatoxisilano,  
 gamma-aminopropiltrimetoxisilano,  
 gamma-ureidopropiltriatoxisilano,  
 10 N-(3-(trimetoxisilil)propil)etilendiamina,  
 N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltriatoxisilano,  
 N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxisilano,  
 N-(gamma-trietoxisililpropil)dietilentriamina,  
 N-(gamma-trimetoxisililpropil)dietilentriamina,  
 15 N-(gamma-trietoxisililpropil)dimetilentriamina,  
 N-(gamma-trimetoxisililpropil)dimetilentriamina,  
 poli(aminoalquil)etil dialcoxisilano,  
 poli(aminoalquil)metil dialcoxisilano,  
 tris(3-(trietoxisilil)propil)isocianurato,  
 20 tris(3-(trimetoxisilil)propil)isocianurato y  
 viniltriatoxisilano.
- 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el contenido de al menos un silano en la composición acuosa, con inclusión de los productos de reacción resultantes del mismo, asciende a 0,1 hasta 50 g/L.
- 25 15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el contenido de al menos un quelato en la composición acuosa, con inclusión de los productos de reacción eventualmente resultantes del mismo, asciende a 0,1 hasta 80 g/L.
- 30 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el al menos un quelato metálico está basado en  
 acetilacetato,  
 lactato alcalino,  
 35 alcanolamina,  
 acetoacetato de alquilo,  
 alquilendiaminotetraacetato,  
 lactato de amonio,  
 citrato,  
 40 citrato de dialquilo,  
 éster-citrato de dialquilo,  
 dialquilentriamina,  
 diisoxalcoxi-bis(acetoacetato de alquilo),  
 diisopropoxi-bis(acetoacetato de alquilo),  
 45 di-n-alcoxi-bis(acetoacetato de alquilo),  
 hidroxialquilendiaminotriacetato,  
 trialcanolamina y/o  
 trialquilentetramina.
- 50 17.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** como compuesto inorgánico en forma de partículas se añade un polvo finamente dividido, una dispersión o una suspensión tal como, por ejemplo, un carbonato, óxido, silicato o sulfato, en especial partículas coloidales y/o amorfas.
- 55 18.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** como compuesto inorgánico en forma de partículas se añaden partículas a base de al menos un compuesto de aluminio, bario, cerio, calcio, lantano, silicio, titanio, itrio, cinc y/o circonio.
- 60 19.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** como compuesto inorgánico en forma de partículas se añaden partículas a base de óxido de aluminio, sulfato de bario, dióxido de cerio, dióxido de silicio, silicato, óxido de titanio, óxido de itrio, óxido de cinc y/u óxido de circonio.
- 20.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la composición acuosa contiene de 0,1 a 500 g/L del al menos un compuesto inorgánico en forma de partículas.
- 65 21.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la composición acuosa contiene al menos un inhibidor de la corrosión orgánico, en especial a base de amina o aminas, preferiblemente al

- 5 menos una alcanolamina - preferiblemente una alcanolamina de cadena larga, al menos un complejo de TPA-amina tal como el aducto ácido-4-oxo-4-p-tolil-butirato-4-etilmorfolina, al menos un alquilaminoetanol, al menos una sal de cinc de aminocarboxilato, de ácido 5-nitro-isoftálico o de ácido cianico, al menos una sal de amonio polímera con ácido graso, al menos una sal metálica de un ácido sulfónico tal como ácido dodecilnaftalenosulfónico, al menos un complejo de amino y metal de transición del ácido toluenopropiónico, ácido 2-mercapto-benzotiazolil-succínico o al menos una de sus sales de amonio, al menos un polímero conductor y/o al menos un tiol, en donde el contenido de inhibidores de corrosión orgánicos en la composición acuosa se sitúa en el intervalo de 0,01 a 5% en peso.
- 10 22.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la composición acuosa contiene al menos un agente reticulante básico a base de titanio, hafnio y/o zirconio como catión y/o a base de carbonato o carbonato de amonio como anión, en donde el contenido de tales agentes reticulantes en la composición acuosa se sitúa en el intervalo de 0,01 a 3% en peso.
- 15 23.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** a la composición acuosa no se añade ningún ácido inorgánico y/o ácido carboxílico orgánico.
- 20 24.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** como coadyuvante de formación de película está contenido en la composición acuosa un alcohol de cadena larga con un contenido en el intervalo de 0,1 a 10% en peso.
- 25 25.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** como agente deslizante se utiliza al menos una cera seleccionada del grupo de las parafinas, polietilenos y polipropilenos, en especial una cera oxidada, en donde el contenido de ceras en la composición acuosa se sitúa en el intervalo de 0,01 a 5% en peso.
- 30 26.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** como agente deslizante se utiliza al menos una cera junto con una mezcla de polímeros y/o copolímero que contiene etileno y ácido acrílico.
- 35 27.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el revestimiento se puede llevar al endurecimiento en parte por secado y formación de película y en parte por irradiación actínica, polimerización catiónica, y/o reticulación térmica.
- 40 28.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la composición acuosa contiene al menos un aditivo, en especial al menos un aditivo seleccionado del grupo de al menos un biocida, al menos un antiespumante y/o al menos un agente humectante.
- 45 29.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la composición acuosa se aplica sobre la superficie metálica a una temperatura en el intervalo de 5 a 50°C.
- 50 30.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** se mantiene la superficie metálica durante la aplicación del revestimiento a temperaturas en el intervalo de 5 a 60°C.
- 55 31.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la superficie metálica revestida se seca a una temperatura en el intervalo de 20 a 400°C de temperatura del aire recirculado.
- 60 32.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** los flejes revestidos son arrollados para formar una bobina, eventualmente después de haber sido enfriados a una temperatura en el intervalo de 40 a 70°C.
- 65 33.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la composición acuosa es aplicada mediante aplicación por rodillo, inundación, aplicación con cuchilla, nebulización, rociado, aplicación con brocha o por inmersión, y eventualmente con posterior recogida por presión con un rodillo.
- 34.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la película seca y eventualmente también endurecida tiene una dureza al péndulo de 30 a 190 segundos, medida con un comprobador de dureza al péndulo según König, de acuerdo con la norma DIN 53157.
- 35.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la película seca y eventualmente también endurecida tiene una flexibilidad tal que, cuando se dobla sobre un mandril cónico en un ensayo de plegado sobre mandril, en gran medida según la norma DIN ISO 6860 para un mandril de 3,2 mm a 38 mm de diámetro - pero sin desgarrar la zona de ensayo - no se producen grietas de longitud superior a 2 mm, que durante la humectación posterior con sulfato de cobre son reconocibles por el cambio de color debido a la deposición de cobre sobre la superficie metálica agrietada.
- 36.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** sobre la película seca y eventualmente también endurecida se aplica en cada caso al menos un revestimiento a base de tintas de imprenta,

láminas, barniz, material semejante a barniz, barniz en polvo, adhesivo y/o soporte de adhesivo.

37.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** las piezas metálicas, flejes o porciones de fleje revestidas son conformadas, barnizadas, revestidas con polímeros tales como por ejemplo PVC, impresas, pegadas, soldadas por aportación en caliente, soldadas por fusión y/o unidas entre sí o con otros elementos por remachado u otras técnicas de unión.

38.- Composición acuosa para el pretratamiento de una superficie metálica previo a un revestimiento adicional o para el tratamiento de aquella superficie, **caracterizada porque** la composición contiene, además de agua

a) al menos un silano hidrolizable y/o al menos parcialmente hidrolizado de, en cada caso, al menos un aciloxisilano, un alcoxisilano, un silano que tiene al menos un grupo amino tal como un aminoalquilsilano, un silano que tiene al menos un grupo ácido succínico y/o grupo de anhídrido de ácido succínico, un bis-silil-silano, un silano con al menos un grupo epoxi tal como un glicidoxisilano, un (met)acrilato-silano, un multi-silil-silano, un ureidosilano, un vinilsilano y/o al menos un silanol y/o al menos un siloxano de composición químicamente correspondiente a los silanos antes mencionados,

b) al menos un quelato metálico seleccionado de complejos de quelato a base de acetilacetatos, acetoacetatos, acetatos, alquilendiaminas, aminas, lactatos, ácidos carboxílicos, citratos y/o glicoles,

c) al menos un formador de película orgánico, que tiene al menos un copolímero soluble en agua o dispersado en agua que tiene un índice de acidez en el intervalo de 3 a 250, en donde el contenido de formador de película orgánico referido al contenido de sólidos se sitúa en 10 a 45% en peso, y

d) eventualmente al menos un alcohol de cadena larga que tiene de 4 a 20 átomos de C seleccionado del grupo de dioles tales como copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, butanodiol, propanodiol y/o decanodiol, butilglicoles, butildiglicoles, éster-alcoholes, etilenglicoles, éteres de etilenglicol, éteres de glicol tales como di- y trietilenglicoles con sus mono y diéteres y dimetil-éteres, poliéteres, polietilenglicoles, éteres de polietilenglicol, poliglicoles, polipropilenglicoles, propilenglicoles, éteres de propilenglicol, éteres de polipropilenglicol, éteres de glicol, diisobutiratos de trimetilpentanodiol y sus derivados como coadyuvantes de formación de película,

en donde la relación en cantidades de a) con respecto a b), con inclusión en cada caso de los productos de reacción resultantes de los mismos, se sitúa en el intervalo de 0,3:1 a 7:1.

39.- Composición acuosa según la reivindicación 38, **caracterizada porque** la composición contiene también al menos un compuesto inorgánico en forma de partículas.

40.- Uso de los sustratos revestidos por el procedimiento según al menos una de las precedentes reivindicaciones 1 a 37 en forma de alambre, fleje, chapa o pieza para un devanado de alambre, una malla de alambre, un fleje de acero, una chapa, un carenado, una blindaje, una carrocería o parte de una carrocería, una pieza de un automóvil, remolque, autocaravana o aeronave, una cubierta, una carcasa, una lámpara, una luminaria, un elemento de señalización, una pieza de mobiliario o elemento de mobiliario, un elemento de un aparato electrodoméstico, un marco, un perfil, una pieza con forma de geometría complicada, un elemento de raíl de protección, de radiador o de vallado, un parachoques, una pieza de un tubo o con al menos un tubo y/o un perfil, un marco de ventana, puerta o cuadro de bicicleta, o una pieza pequeña tal como un tornillo, tuerca, brida, muelle o una montura de gafas.