

**ESPAÑA** 



11) Número de publicación: 2 532 945

51 Int. Cl.:

C23C 22/83 (2006.01)
C23C 22/34 (2006.01)
C23C 22/66 (2006.01)
C23C 22/56 (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)

12 TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 03.03.2010 E 10707888 (3)
   Fecha y número de publicación de la concesión europea: 17.12.2014 EP 2403978
- (54) Título: Procedimiento para el recubrimiento de superficies metálicas con un procedimiento multietapa
- (30) Prioridad:

06.03.2009 DE 102009001372

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **06.04.2015** 

(73) Titular/es:

CHEMETALL GMBH (100.0%) Trakehner Strasse 3 60487 Frankfurt am Main, DE

(72) Inventor/es:

SEBRALLA, LARS y WALTER, MANFRED

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

## **DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para el recubrimiento de superficies metálicas con un procedimiento multietapa

5

10

15

20

25

30

35

45

50

La invención se refiere a un procedimiento para el recubrimiento de superficies metálicas, en especial de superficies de ruedas fabricadas con una aleación de aluminio, en un procedimiento multietapa, en el cual las superficies metálicas se ponen en contacto con dos composiciones de conversión acuosas diferentes, así como al uso del procedimiento según la invención con anterioridad a la pintura o a la adhesión.

En la actualidad, el recubrimiento protector contra la corrosión de ruedas fabricadas con una aleación de aluminio se realiza típicamente, en todo el mundo, con una solución acuosa a base de fluoruro de titanio y/o circonio, o con una solución acuosa a base de compuestos que contienen fosfonatos, o con una combinación de ambas soluciones en un procedimiento de recubrimiento de dos etapas, antes de revestir las ruedas con pintura. Eventualmente, las ruedas pueden constar de múltiples piezas y, eventualmente, pueden estar fabricadas con diferentes materiales, no solamente con diferentes materiales de aluminio. El experto en la técnica habla solamente de ruedas, pero el lego en la materia a menudo usa, en cambio, el término llantas. Adicionalmente, de acuerdo con la invención se pueden recubrir también todos los otros tipos de componentes de aluminio, en especial molduras, otras diversas piezas, perfiles y carcasas.

Sobre todo en superficies de aluminio y de aleaciones de aluminio, existe la necesidad de mejorar la protección contra la corrosión, en particular debido a la corrosión filiforme que se produce a pesar de recubrimiento(s) de conversión de alto valor. La corrosión filiforme aparece típicamente en forma de hilos dispuestos como filigrana, por ejemplo en los cantos de superficies con rotación de diamante (= zonas parciales mecanizadas de las superficies ya recubiertas por conversión y pintadas) y después de pequeños daños de las superficies pintadas causados por piedras que las golpean o por roces contra el bordillo de la acera. Las composiciones de recubrimiento por conversión utilizadas hoy en día en todo el mundo para la fabricación de ruedas de aleaciones de aluminio no son suficientes para limitar eficazmente la corrosión filiforme.

Tampoco una variante multietapa del procedimiento, en la que las superficies de aluminio se tratan inicialmente con fluoruros complejos de titanio y/o de circonio y, a continuación, con al menos un fosfonato, es suficiente para satisfacer las expectativas de la industria.

El procedimiento utilizado más frecuentemente hasta la fecha para el tratamiento de superficies metálicas, o para el tratamiento previo de superficies metálicas antes de la pintura, se basan muy a menudo en la aplicación de compuestos de cromo (III) y cromo (VI), eventualmente junto con diversos aditivos. Como cuerpos metálicos cuyas superficies deben ser tratadas, se recubren preferiblemente piezas, bandas (rollos), secciones de banda o piezas tales como, por ejemplo, ruedas.

Debido a los riesgos toxicológicos y medioambientales que comportan los procedimientos que usan cromo o níquel, se buscan desde hace ya muchos años alternativas a estos procedimientos en todos los campos de la técnica de superficies para sustratos metálicos, pero una y otra vez se llega a la conclusión de que las aplicaciones de procedimientos libres de cromatos no satisfacen al 100% el espectro de prestaciones o no lo hacen con suficiente seguridad. Además, los requisitos que exige la industria automovilística han aumentado aún más. Por esta razón, resulta difícil lograr una mejor protección contra la corrosión con al menos un recubrimiento por conversión que la alcanzada hasta ahora. Se intenta, entonces, mantener el contenido de cromato lo más bajo posible, sustituyendo en la medida que se pueda el Cr<sup>6+</sup> por Cr<sup>3+</sup>.

40 El uso, por ejemplo, de silanos/silanoles en composiciones acuosas para la fabricación de recubrimientos protectores de la corrosión ricos en siloxano/polisiloxano previos a la pintura es esencialmente conocido. Con fines de simplificación, en lo sucesivo se hará referencia al silano/silanol/siloxano/polisiloxano sólo como silano. Asimismo, para las superficies de aluminio y aleaciones de aluminio en lo sucesivo se hablará sólo de aluminio.

Estos recubrimientos basados en silano están acreditados. Sin embargo, en parte los procedimientos de recubrimiento con una composición acuosa que contiene una sustancia sólida y/o activa, predominantemente silano y, eventualmente, también un disolvente orgánico, son en parte difíciles de aplicar. Estos recubrimientos no siempre están dotados con propiedades extraordinarias. Además, pueden surgir problemas tales como producir recubrimientos de silano muy finos o, preferiblemente, transparentes sobre el sustrato metálico y que los puntos defectuosos sean suficientemente reconocibles y/o distinguibles a simple vista o con la ayuda de elementos ópticos. La protección contra la corrosión y la adhesividad a la pintura de los recubrimientos ricos en silano y/o polisiloxano formados son con frecuencia, pero no siempre, elevadas; en parte, también en el caso de una aplicación adecuada para determinados usos, no son suficientemente elevadas. Se requieren procedimientos adicionales, empleando al menos un silano, que confieran una elevada seguridad al procedimiento y una alta calidad a los recubrimientos generados con los mismos, sobre todo en lo que se refiere a la resistencia a la corrosión y la adhesión a la pintura.

En la preparación de composiciones acuosas que contienen silano se ha acreditado, además, la adición de una cantidad pequeña o grande de al menos un componente seleccionado del grupo de monómeros, oligómeros y polímeros orgánicos. En este tipo de composiciones, la clase y cantidad de la adición de silanos es, en parte, decisiva para el éxito. Sin embargo, habitualmente la cantidad adicional de silano agregada a las mismas es

comparativamente pequeña – a menudo, sólo 5% en peso de todos los contenidos sólidos – y actúa entonces como "agente de acoplamiento" para la composición predominantemente orgánica, en donde debería prevalecer la acción mediadora de la adhesión, especialmente entre el sustrato metálico y la pintura y, eventualmente, entre el pigmento y los componentes orgánicos de la pintura, pero en la que puede aparecer, de manera subordinada, un reducido efecto de reticulación. De forma predominante, los aditivos de silano que se agregan a los sistemas de resina que se endurecen térmicamente, o los oligómeros y polímeros orgánicos sililados que se utilizan, son muy pocos.

El documento DE 102005015576 A1 da a conocer un procedimiento para el recubrimiento de superficies metálicas con composiciones acuosas basadas en silano, en el que el recubrimiento recién aplicado se rocía con un líquido y que, hasta entonces, no se seca por completo. El documento EP 1206977 A2 describe un procedimiento multietapa para el tratamiento previo de ruedas de aluminio, en el que se utilizan sucesivamente una solución que contiene fluoruro/fluoruro complejo y una solución que contiene fosfonato.

Existía, por lo tanto, la tarea de proponer composiciones acuosas, preparadas con composiciones químicas no perjudiciales para el medio ambiente, y que garantizaran una elevada resistencia a la corrosión. Preferiblemente, este tipo de composiciones es adecuado también en aplicaciones multimetálicas, en las cuales las superficies ricas en, por ejemplo, acero y cinc y, eventualmente, las superficies metálicas ricas en aluminio pueden ser tratadas o tratadas previamente en el mismo baño. Existía, además, la tarea de proponer composiciones acuosas que fueran apropiadas para el recubrimiento de superficies de ruedas fabricadas con una aleación de aluminio y que fueran especialmente útiles para al menos reducir claramente la corrosión filiforme.

La tarea se resuelve con un procedimiento para el recubrimiento de superficies metálicas, en especial, de superficies de ruedas fabricadas con una aleación de aluminio, en un procedimiento multietapa, que se distingue por que, en primer lugar, las superficies metálicas se ponen en contacto con una composición acuosa con un contenido esencial de silano/silanol/siloxano/polisiloxano y, a continuación, con una composición acuosa que contiene predominantemente al menos un compuesto fosfónico, en donde al menos 80% de todos los compuestos fosfónicos de esta composición se selecciona de compuestos de tipo XYZ,

en donde Y es, independientemente, un grupo alquilo no ramificado, con 8 a 16 átomos de C, o un grupo alquilo con 8 a 16 átomos de C, de los cuales hasta 20% de los átomos de C de la cadena de alquilo tienen en promedio estadístico un grupo funcional,

en donde X es un grupo OH-, NH<sub>2</sub>-, NHR'-, CH=CH<sub>2</sub>-, CONHOH-, COOR'-, amida de ácido acrílico-, epoxi-, CH<sub>2</sub>=CR"-COO-, COOH-, HSO<sub>4</sub>-, (OH)<sub>2</sub>PO-, (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>-, (OH)(OR')PO-, (OH)(OR')PO<sub>2</sub>- o un grupo Si(OH)<sub>3</sub>-,

en donde Z es un grupo (OH)<sub>2</sub>PO-, (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>-, (OH)(OR')PO- o un grupo (OH)(OR')PO<sub>2</sub>-,

en donde R' es un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C,

5

10

15

30

40

45

50

55

60

en donde R" es un átomo de H o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C,

en donde los grupos X y Z están unidos respectivamente al grupo Y en su posición terminal

y en donde se forman sucesivamente, en primer lugar un recubrimiento de silano y, a continuación, un recubrimiento de fosfonato, antes de aplicar sobre la superficie metálica al menos una capa de pintura y/o al menos una capa de adhesivo.

El término "predominante" significa que los grupos de sustancias citados son los componentes principales de estas composiciones de conversión, cuando no se tienen en consideración el agua y, eventualmente, los disolventes orgánicos. La composición de silano contiene preferiblemente silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos como componente predominante en la solución acuosa.

Con el procedimiento según la invención es posible proteger contra la corrosión de forma especialmente eficaz en especial superficies de aluminio, de aleaciones de aluminio y/o de aleaciones ricas en aluminio, con el aluminio como segundo componente más frecuente. No obstante, con el procedimiento según la invención también es posible recubrir, con una muy alta calidad, superficies metálicas especialmente basadas en magnesio o titanio, tales como aleaciones de magnesio, titanio y aleaciones de titanio.

El al menos un compuesto fosfónico puede ser, de manera especial, al menos un ácido fosfónico y/o su(s) derivado(s) tal como, por ejemplo, al menos una sal y/o al menos un éster, de forma especialmente preferida al menos un ácido difosfónico y/o su(s) derivado(s) tal como, por ejemplo, al menos una sal y/o al menos un éster. Preferiblemente, el al menos un compuesto fosfónico es capaz de formar una capa resistente a la corrosión amplia hasta completamente cerrada, de aproximadamente una monocapa, en particular con moléculas auto-organizadas.

Ahora, se ha encontrado también que con una combinación de recubrimiento de silano y recubrimiento de fosfonato es posible generar capas de conversión de una calidad en parte probablemente desconocida hasta el momento. En este caso, resulta posible incluso minimizar la corrosión filiforme en el aluminio y aleaciones de aluminio que, hasta ahora, era muy difícil de limitar. En secciones de ruedas fabricadas con la aleación de aluminio AlSi7 se pudo alcanzar, aparentemente por primera vez según investigaciones de Daimler AG relativas a la corrosión filiforme, una infiltración media de sólo 0,9 mm (Ejemplo 25), mientras que un recubrimiento de cromo (VI) alcanzó incluso, en comparación, una infiltración media de 2,4 mm, es decir, un valor claramente peor (Ejemplo comparativo 28). En el Ejemplo 25, el hilo máximo de la corrosión filiforme fue de sólo 4,0 mm, en tanto que en el Ejemplo comparativo 28, con el recubrimiento de cromo (VI), fue de 7,0 mm. Por lo demás, el recubrimiento de cromo (VI) sigue siendo, como antes, la mejor protección contra la corrosión. A tal efecto, se usó un ensayo especial, desarrollado por Daimler AG,

que es mucho más riguroso para la evaluación de la corrosión filiforme que los ensayos filiformes existentes hasta entonces.

Además, en muchas realizaciones de recubrimiento de superficies metálicas con el procedimiento multietapa según la invención, se ha observado ahora que resulta especialmente ventajoso que cuando se aplique el recubrimiento de fosfonato, el recubrimiento de silano que se aplica en primer lugar no se seque de forma más intensa ni por completo, sino que permanezca en un estado húmedo, semihúmedo o sólo ligeramente seco, sin que se produzca una fuerte condensación y sin una polimerización intensa de los silanos.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Adicionalmente, se ha encontrado también que los recubrimientos en los que se aplica en primer lugar un recubrimiento de fosfonato y, posteriormente, se aplica un recubrimiento de silano, muestran un comportamiento claramente peor que la variante del procedimiento según la invención. Se considera, por lo tanto, que el recubrimiento de fosfonato forma una capa cerrada claramente mejor y, por consiguiente, ofrece una mejor protección contra la corrosión que el recubrimiento de silano.

Se encontró que la adición de al menos un fluoruro complejo basado en titanio, hafnio y/o circonio (incluidos sus ácidos y sus sales y ésteres) a la composición acuosa que contiene silano ayuda a minimizar o evitar los problemas de unión del silano a la superficie metálica, de manera que el enjuagado ejerce un efecto perjudicial nulo o sólo limitado. La adición de al menos un fluoruro complejo y/o de al menos un compuesto basado en titanio, hafnio y/o circonio ayuda habitualmente a que el recubrimiento de silano pueda ser eliminado en menor medida o, incluso, no pueda serlo durante el enjuague, dado que muchos recubrimientos de silano se eliminan parcialmente durante el enjuague con agua. Además, se ofrece la posibilidad de que los fosfonatos del recubrimiento de fosfonato puedan incorporarse eventualmente en el recubrimiento de silano y no se unan solamente en el exterior del recubrimiento de silano.

Asimismo, se ha encontrado que la combinación de al menos dos fluoruros complejos, especialmente basados en ácido fluorotitánico y ácido fluorocircónico, permite un incremento extraordinario de la calidad del recubrimiento.

La combinación de dos composiciones de recubrimiento por conversión, en las cuales una está basada en silano y la otra en fosfonato, no es lógica dado que se trata de grupos de sustancias muy diferentes que no son capaces de combinarse sin más en el marco de recubrimientos sucesivos. Puesto que las propiedades y el comportamiento de silanos y fosfonatos son muy diferentes. Para los trabajos de esta solicitud fue necesario utilizar el esfuerzo de una persona durante bastante más que un año.

El término "silano" se utiliza en este documento para silanos, silanoles, siloxanos, polisiloxanos y sus productos de reacción o derivados (= silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos), preferiblemente para silanos, silanoles, siloxanos y sus productos de reacción o derivados (=silanos/silanoles/siloxanos) que, a menudo, son también mezclas de "silanos". Los datos de contenidos se refieren en este documento preferiblemente al silano y no al de silanol, siloxano y/o polisiloxano. En este caso, se citan también los polisiloxanos, dado que éstos se pueden formar de forma especial, por ejemplo, con el uso de alcoxisilanos. Con la adición de "silano" se agregan habitualmente silanos/silanoles/siloxanos que, en la solución acuosa, se pueden convertir posteriormente silanoles/siloxanos/polisiloxanos. La expresión "silanos/silanoles/siloxanos" se puede emplear de manera alternativa a "silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos". El término "condensación", en el sentido de esta solicitud, designa todas de reticulación, reticulación adicional y las restantes reacciones químicas de silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos o silanos/ silanoles/siloxanos. Con frecuencia, se utilizan silanos en forma de monómeros y/o precondensados en forma de oligómeros y/o polímeros como sustancias para agregar a la composición según la invención; a pesar de la adición de, por ejemplo, solamente monómeros de silano, en la composición acuosa se generan a menudo oligómeros y/o polímeros en el pazo de pocas horas o pocos días. En el recubrimiento seco preparado a partir de esto se encuentran con frecuencia oligómeros, por ejemplo en el intervalo de 5 a 30 unidades de monómero y/o polímeros en forma de una retícula originada por esta reacción. El término "recubrimiento" en el sentido de esta solicitud se refiere al recubrimiento formado con la composición acuosa, incluidas la película húmeda, la película seca, la película completamente seca, la película que se ha secado a temperatura elevada y la película que ha sido sometida a una reticulación adicional eventualmente por métodos térmicos y/o por irradiación.

En el procedimiento según la invención, la composición acuosa de silano puede contener como compuesto de silicio preferiblemente al menos un silano hidrolizable y/o al menos un silano que es por lo menos parcialmente hidrolizable. La composición acuosa de silano puede contener, preferiblemente, al menos un mono-silil-silano, al menos un bis-silil-silano y/o al menos un tris-silil-silano, en particular al menos un mono-silil-silano y/o al menos un bis-silil-silano. De forma especialmente preferida, la composición acuosa de silano contiene al menos un silano con al menos un átomo de nitrógeno, en especial con al menos un grupo que contiene un átomo de nitrógeno. La composición acuosa puede contener, preferiblemente, al menos un alcoxisilano, al menos un aminosilano, al menos un epoxisilano y/o al menos un vinilsilano, especialmente una mezcla de al menos dos silanos diferentes, de forma especialmente preferida una mezcla de al menos dos silanos diferentes que contienen nitrógeno tal como, por ejemplo, una mezcla de al menos dos aminosilanos diferentes. En algunas realizaciones, en la composición acuosa de silano se prefieren de manera especial aquellos silanos/siloxanos que tienen una longitud de cadena en el intervalo de 2 a 5 átomos de C y un grupo funcional, en donde este último puede ser adecuado para reaccionar con

polímeros. En particular, la composición puede contener una mezcla de al menos dos silanos tales como, por ejemplo, 1) al menos dos aminosilanos diferentes tales como, por ejemplo, 2) al menos un bis-silil-silano tal como, por ejemplo, bis-silil-aminosilano con al menos un monoaminosilano tal como, por ejemplo, 3) al menos un aminosilano con al menos un alcoxisilano tal como, por ejemplo, trialcoxisilil-propiltetrasulfano, o tal como, por ejemplo, 4) al menos un vinilsilano con al menos un bis-silil-silano tal como, por ejemplo, un bis-silil-aminosilano, o tal como, por ejemplo, 5) al menos un silano con un grupo que contiene nitrógeno y al menos un silano con al menos dos grupos que contienen nitrógeno y/o con al menos dos átomos de nitrógeno. Se prefiere de forma muy especial que la composición acuosa contenga al menos un monoaminosilano (con 1 grupo amino en la molécula), al menos un di-aminosilano (con 2 grupos amino en la molécula), al menos un dialcoxisilano y/o al menos un trialcoxisilano (con 2 o 3 grupos alcoxi en la molécula). Se prefiere especialmente al menos un trialcoxisilano tal como, por ejemplo, una bis-(trialcoxisilialquil)-amina o una combinación de al menos un trialcoxisilano tal como, por ejemplo, una bis-(trialcoxisilialquil)-amina con al menos un monoaminosilano tal como, por ejemplo, una bis-(trialcoxisilialquil)-amina con al menos un monoaminosilano tal como, por ejemplo, una bis-(trialcoxisilialquil)-amina con al menos un monoaminosilano tal como, por ejemplo, una bis-(trialcoxisilialquil)-amina con al menos un monoaminosilano tal como, por ejemplo, una gamma-aminopropil-trialcoxisilano.

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

15 glicidoxialquiltrialcoxisilano, metacriloxialquiltrialcoxisilano, (trialcoxisilil)alquil-ácido succínico-silano,

5

10

20

25

aminoalquilaminoalquilalquildialcoxisilano, (epoxicicloalquil)alquiltrialcoxisilano, bis-(trialcoxisililalquil)amina, bis-(trialcoxisilil)etano, (epoxialquil)trialcoxisilano,

N-(trialcoxisililalquil)alquilendiamina,

N-(aminoalquil)aminoalquiltrialcoxisilano,

N-(trialcoxisililalquil)dialquilentriamina,

poli(aminoalquil)alquildialcoxisilano,

ureidoalquiltrialcoxisilano y

acetoxisilano.

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

30 3-glicidoxipropiltrietoxisilano,

3-glicidoxipropiltrimetoxisilano,

3-metacriloxipropiltrietoxisilano,

3-metacriloxipropiltrimetoxisilano,

3-((trietoxisilil)propil-ácido succínico-silano,

35 aminoetilaminopropilmetildietoxisilano,

aminoetilaminopropilmetildimetoxisilano,

bis(trietoxisililpropil)amina,

bis(trimetoxisililpropil)amina,

(3,4-epoxibutil)trietoxisilano,

40 (3,4-epoxibutil)trimetoxisilano, gamma-aminopropiltrietoxisilano,

gamma-aminopropiltrimetoxisilano.

gamma-ureidopropiltrialcoxisilano,

N-(3-(trimetoxisilil)propil)etilendiamina,

45 N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrietoxisilano,

N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxisilano,

N-(gamma-trietoxisililpropil)dietilentriamina,

N-(gamma-trimetoxisililpropil)dietilentriamina,

N-(gamma-trietoxisililpropil)dimetilentriamina,

50 N-(gamma-trimetoxisililpropil)dimetilentriamina,

poli(aminoalquil)etildialcoxisilano,

poli(aminoalquil)metildialcoxisilano, y

viniltriacetoxisilano.

Compuestos de silicio especialmente preferidos son bis(3-trimetoxisililpropil)amina, bis(3-trietoxisililpropil)amina, 3aminopropiltrietoxisilano, bis-(trietoxisilil)etano, fenilaminopropil-trimetoxisilano, anhídrido de ácido 3-(trietoxisilil)propilsuccínico, y triamino-silano órgano-funcional tal como, por ejemplo, 3,5,7-triamino-trimetoxisilano. En algunas realizaciones, o cuando se utilizan algunos silanos, puede ser conveniente o necesario hidrolizar previamente al menos un silano y/o disolverlo primero en un disolvente orgánico o en una mezcla de disolventes acuosos. En ocasiones, esto puede ayudar a proporcionar a la composición acuosa de silano una mayor estabilidad y evitar la formación de precipitados en la solución acuosa. En el procedimiento según la invención, la composición que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano tiene, preferiblemente, un contenido total de silano/silanol/siloxano/polisiloxano en el intervalo de 0,01 a 8 g/L, preferiblemente en el intervalo de 0,03 a 5 g/L o de 0,1 a 4 g/L.

Preferiblemente, la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano contiene en algunas realizaciones a) al menos un compuesto seleccionado de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos, b) al menos un compuesto que contiene titanio, hafnio y/o circonio, eventualmente c) al menos un tipo de cationes seleccionados de cationes de metales de los subgrupos 1 a 3 y 5 a 8, incluidos los lantánidos, y del 2º grupo principal del sistema periódico de elementos, y/o al menos un compuesto correspondiente, así como, eventualmente, al menos una sustancia d) seleccionada de: d<sub>1</sub>) compuestos libres de silicio con, respectivamente, al menos un grupo amino, urea (= ureido), imido y/o imino, d<sub>2</sub>) aniones de nitrito y/o compuestos con al menos un grupo nitro, d<sub>3</sub>) compuestos basados en peróxido, y d<sub>4</sub>) compuestos que contienen fósforo, aniones de al menos un fosfato y/o aniones de al menos un fosfonato, así como, además, e) agua y f) eventualmente, también al menos un disolvente orgánico tal como, por ejemplo, un alcohol.

10

15

20

25

55

60

Como compuesto que contiene titanio, hafnio y/o circonio se prefieren en especial los correspondientes ácidos que contienen flúor y sus sales, así como los carbonatos de circonio. La proporción en peso Z de la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano de la suma de titanio, hafnio y/o circonio, calculados como metales, con respecto al silano, calculado como monómero de silano, se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1:1 hasta 10:1, de forma especialmente preferida en el intervalo de 1,5:1 hasta 5:1 o de 2:1 hasta 3:1. La proporción en peso F de la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano del contenido total de flúor (F<sub>total</sub>) con respecto al silano, calculada como monómero de silano, se encuentra preferiblemente en el intervalo de 5:1 hasta 100:1, de forma especialmente preferida en el intervalo de 10:1 hasta 50:1, o de 20:1 hasta 35:1, con la condición de que se haya agregado al menos una sustancia que contiene flúor. Habitualmente, la protección contra la corrosión de los correspondientes recubrimientos preparados con composiciones acuosas que contienen silano/silanol/siloxano/polisiloxano, es peor cuando muestran proporciones en peso Z y/o F fuera de los intervalos más amplios indicados anteriormente.

30 Como cationes se prefieren, en particular, cationes de cerio, hierro, calcio, cobre, magnesio, titanio, itrio, cinc, estaño y/o circonio, sobre todo en los casos en los que, a continuación, se aplica una pintura electroforética de inmersión. Preferiblemente. además. algunas composición en realizaciones la acuosa contiene que silano/silanol/siloxano/polisiloxano puede contener al menos un oligómero orgánico y/o un polímero orgánico, al menos una amina, al menos una base, al menos un agente secuestrante, al menos un tensioactivo, al menos algún 35 tipo de partícula inorgánica y/o, respectivamente, al menos un ácido inorgánico y/u orgánico y/o al menos uno de sus derivados. El contenido de aditivos a partir de 1) los cationes mencionados más arriba, 2) de monómeros, oligómeros y polímeros orgánicos, de 3) aminas, de 4) bases, de 5) agentes secuestrantes, de 6) tensioactivos, de 7) partículas inorgánicas y/o de 8) ácidos inorgánicos y/u orgánicos y/o al menos uno de sus derivados es, respectivamente, preferiblemente cero o aproximadamente cero, o 0,001 a 1 g/L, y de forma especialmente 40 preferida, de 0,005 a 0,1 g/L, o 0,01 a 0,05 g/L. Adicionalmente, se puede agregar y/o la composición puede contener un catalizador tal como, por ejemplo, ácido acético. La adición de al menos un componente ácido puede contribuir a corroer un poco la superficie metálica y garantizar una mejor adhesión del recubrimiento de silano sobre la superficie metálica.

En el procedimiento según la invención, la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano tiene preferiblemente un valor de pH en el intervalo de 3 a 11, a menudo de 3,5 a 5,5. En el procedimiento según la invención, la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano tiene, al entrar en contacto con la superficie metálica, preferiblemente una temperatura en el intervalo de 5 a 80°C y, de forma especialmente preferida, de 15 a 55°C. En el procedimiento según la invención, la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano se aplica, preferiblemente, por aerosol o inmersión – en el caso de bandas y chapas, eventualmente también por laminación, así como, opcionalmente, también por sellado por presión, en especial durante un periodo de tiempo en el intervalo de 0,1 a 120 segundos y, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 10 a 70 segundos.

El contenido de la composición de silano de al menos un fluoruro complejo, sus sales y/o sus ésteres, especialmente a base de titanio, hafnio, circonio y/o aluminio, es preferiblemente de 0,05 a 2 g/L y, de forma especialmente preferida, de 0,4 a 1,5 g/L. De manera especialmente preferida, sólo se utilizan compuestos a base de titanio, hafnio y/o circonio. El contenido de fluoruro libre en la composición de silano se encuentra, preferiblemente, en el intervalo de 0,001 a 0,2 g/L y, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 0,003 a 0,1 g/L. En presencia de contenidos excesivamente altos de fluoruro libre, se puede producir un aspecto mate. El contenido de fluoruro total, F<sub>total</sub>, en la composición de silano se encuentra preferiblemente en el intervalo de 0,005 a 2 g/L. El contenido de cationes de aluminio, magnesio y/o titanio en la composición de silano se encuentra, preferiblemente, en el intervalo de aproximadamente 0 o aproximadamente 5 a 500 mg/L para cada tipo de catión y, de manera particular en el caso

del titanio, cuando no se ha agregado deliberadamente ningún compuesto de titanio, sino por ejemplo procedente del decapado de superficies metálicas y/o inclusiones.

El peso de las capas de los recubrimientos preparados con la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano se encuentra, a menudo, en el intervalo de 10 a 150 mg de silano por m² de superficie metálica, en especial, en el intervalo de 30 a 90 mg de silano por m² y/o, con frecuencia, preferiblemente en el intervalo de 1 a 20 mg de Si calculado como metal por m² de superficie metálica, en particular en el intervalo de 2 a 12 o de 3 a 8 mg de Si/m². El grosor de las capas de recubrimientos preparados con la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano se encuentra, a menudo, preferiblemente en el intervalo de 10 a 300 nm y, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 20 a 200 nm, de 25 a 150 nm o de 30 a 100 nm.

En el procedimiento según la invención, las superficies metálicas se lavan con agua preferiblemente antes y/o después del contacto con una composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano, y/o antes y/o después del contacto con una composición acuosa que contiene al menos un compuesto fosfónico. Esto tiene la ventaja de que no se pueden obtener recubrimientos demasiado gruesos, los cuales pueden dar lugar en la prueba de corrosión a la formación de ampollas bajo la pintura. En este caso, se prefiere que el recubrimiento de silano no esté excesivamente seco, sino que el recubrimiento de fosfonato se aplique en estado húmedo o semiseco. Además, esto tiene la ventaja de que los fosfonatos aislados se pueden incorporar más fácilmente en el recubrimiento de silano que en estado seco. Alternativamente, el recubrimiento de silano se puede secar bien, antes de aplicar un recubrimiento de fosfonato.

Eventualmente, se lleva a cabo al menos un lavado con agua tras la aplicación de la composición con silano/silanol/siloxano/polisiloxano y/o de la composición con compuesto(s) fosfónico(s).

20

25

30

35

40

45

50

55

60

La composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano o silano/silanol/siloxano se aplica, preferiblemente, sobre una superficie metálica limpia, desgrasada, lavada y/o decapada, sobre una superficie metálica reciente, por ejemplo tras un "galvanizado" con una aleación de cinc rica en aluminio o una aleación de aluminio rica en cinc, o sobre una superficie precocida (pretemplada), o sobre una superficie mecanizada. Preferiblemente, la superficie de aluminio que se debe recubrir está libre de grupos OH en la medida de lo que es técnicamente posible, o tiene sólo una capa de hidróxido comparativamente fina, con un grosor de capa de, con frecuencia, pocos micrómetros. A menudo, tiene un grosor mucho menor que 0,01 µm y, si se lleva a cabo una limpieza profunda de la superficie metálica, tiene un grosor de capa incluso dentro del intervalo de 0,001 a 0,003 µm, de manera que siempre antes de efectuar el recubrimiento según la invención, existen superficies metálicas brillantes, ricas en aluminio. Preferiblemente, se omiten todas las etapas de tratamiento que generen una capa de hidróxido/óxido importante y, en particular, una capa gruesa de hidróxido y/u óxido, por ejemplo en el intervalo de 0,03 a 5 µm de grosor.

En el procedimiento según la invención, las superficies metálicas se someten, preferiblemente antes de ser puestas en contacto con una composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano, a procesos de limpieza, desengrasado y/o decapado.

En el procedimiento según la invención se tratan preferiblemente superficies metálicas a base de aluminio, magnesio, hierro, acero, titanio, cinc, estaño y/o sus aleaciones.

Preferiblemente, los compuestos de tipo XYZ tienen una cadena de alquilo Y con 10 a 14 átomos de C. De manera muy especialmente preferida, la cadena de alquilo Y tiene 12 átomos de C. De forma especialmente preferida, al menos uno de los compuestos fosfónicos es un compuesto de tipo XYZ, en donde X es un grupo COOH-, HSO<sub>4</sub>-, (OH)<sub>2</sub>PO-, (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>-, (OH)(OR')PO- u (OH)(OR')PO<sub>2</sub>-, en donde Y es, independientemente, un grupo alquilo no ramificado con 8 a 16 átomos de C, o un grupo alquilo con 8 a 16 átomos de C, de los cuales hasta 20% de los átomos de C de la cadena de alquilo tienen un grupo funcional, en donde Z es un grupo (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>. (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>. (OH)(OR')PO- u (OH)(OR')PO<sub>2</sub>-, en donde R' es un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, y en donde R" es un átomo de H o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C. Por lo general, preferiblemente los grupos funcionales que están eventualmente unidos a la cadena de alquilo Y son, independientemente, al menos uno de los grupos citados para X. De manera especialmente preferida, estos están presentes, independientemente, como grupos OH o como grupos vinilo. A menudo, los compuestos de tipo XYZ son adecuados para formar moléculas auto-organizadas (self assembling molecules = SAM), capaces de formar una capa de estas moléculas auto-organizadas sobre la superficie recubierta con la solución acuosa de silano mencionada anteriormente, eventualmente también en parte en la capa de silano. Con frecuencia, esta es una capa aproximadamente monomolecular. A menudo, Y forma una cadena lineal no ramificada. Con frecuencia, Y es, independientemente, una cadena lineal, no ramificada recta o una cadena ramificada con uno o dos grupos funcionales. Con frecuencia, los compuestos especialmente convenientes del tipo XYZ tienen un grupo Y que tiene un número par de átomos de C. En algunas realizaciones, puede haber presente al menos un compuesto del tipo XYZ en una solución acuosa en forma de sal, éster y/o ácido. Por lo general, el al menos un compuesto del tipo XYZ está presente predominantemente como ácido o sal, en donde con frecuencia puede haber también pequeños contenidos de éster(es). De forma especialmente preferida, el grupo Y de los compuestos especialmente convenientes del tipo XYZ es un grupo alquilo de cadena lineal, no ramificado, con 8 a 16 o 10 a 14 o 12 átomos de C. Preferiblemente, en una mezcla con múltiples fosfonatos, los compuestos de tipo XYZ están contenidos proporcionalmente en peso de tal forma que las últimas cadenas de alguilo tienen un número promedio de átomos de C en el intervalo de 9 a 14, de forma especialmente preferida en el intervalo de 10 a 13 o de 11 a 12,5 o de aproximadamente 12 átomos de C. Preferiblemente, al menos 95% o 100% de todas (las moléculas) de los compuestos fosfónicos se seleccionan de compuestos de tipo XYZ. Se prefiere de manera especial al menos un compuesto de tipo XYZ, en el que X es un grupo (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>- u (OH)(OR')PO<sub>2</sub>-. Se prefiere de manera muy especial al menos uno de los siguientes compuestos de tipo XYZ y/o al menos uno de los correspondientes derivados, en particular sus sales y/o sus ésteres.

Ácido 1,8-octanodifosfónico,

5

15

30

35

40

45

50

55

60

Ácido 1,10-decanodifosfónico,

Ácido 1,12-dodecanodifosfónico,

10 Ácido 1,12-dodecanodifosfónico con aprox. 8% de grupos vinilo en la cadena de alquilo Y,

Ácido 1.14-tetradecanodifosfónico.

Ácido 12-mercapto-dodecano-1-fosfónico,

Ácido 8-(N-etilamino)-octano-1-fosfónico,

Ácido 10-(N-etilamino)-decano-1-fosfónico,

Ácido 12-(N-etilamino)-dodecano-1-fosfónico,

Ácido 14-(N-etilamino)-tetradecano-1-fosfónico,

Ácido 12-carboxil-dodecano-1-fosfónico.

Ácido 12-hidroxi-dodecano-1-fosfónico,

Ácido 8-amino-octano-1-fosfónico,

20 Ácido 10-amino-decano-1-fosfónico,

Ácido 12-amino-dodecano-1-fosfónico,

Ácido 14-amino-tetradecano-1-fosfónico,

Ácido 12-acriloil-dodecano-1-fosfónico.

En algunas realizaciones, al menos un compuesto de tipo XYZ está contenido en una solución acuosa en la que especialmente 0,01 a 50% en peso del agua están sustituidos con al menos un disolvente orgánico tal como, por ejemplo, un alcohol con 1 a 8 átomos de C, con acetona, con dioxano y/o con tetrahidrofurano.

Preferiblemente, la composición acuosa que contiene el compuesto fosfónico tiene al menos un compuesto de tipo XYZ en una concentración en el intervalo de 0,0008 a 10 g/L, de forma especialmente preferida en el intervalo de 0,004 a 5 g/L y, sobre todo, en el intervalo de 0,04 a 0,5 g/L. Preferiblemente, el contenido total de compuestos fosfónicos en la composición acuosa que contiene compuestos fosfónicos se encuentra en el intervalo de 0,05 a 0,5 g/L. En muchas realizaciones, la composición acuosa que contiene compuestos fosfónicos tiene al menos un compuesto de tipo XYZ cuya concentración se encuentra en el intervalo de la concentración crítica de formación de micelas o por debajo de ella.

En algunas realizaciones, la composición acuosa que tiene un compuesto fosfónico contiene al menos un compuesto de tipo XYZ que se encuentra presente en la solución en forma de sal. En realizaciones aisladas, la composición acuosa que contiene un compuesto fosfónico posee esencialmente sólo o únicamente compuestos de tipo XYZ – eventualmente, incluido al menos uno de los derivados – además de al menos un disolvente tal como, por ejemplo, agua. Preferiblemente, el al menos un compuesto fosfónico está contenido en el agua o en la mezcla de agua y disolvente en una cantidad de 0,005 hasta 10 g/L y, de forma especialmente preferida, en una cantidad de 0,05 a 1 o 0,1 a 0,6 g/L. Adicionalmente, se pueden agregar en particular tensioactivos. Preferiblemente, la composición acuosa que contiene al menos un compuesto fosfónico contiene al menos un compuesto fosfónico basado en ácido fosfónico, ácido difosfónico, sus ésteres y/o sus sales.

En algunas realizaciones, la composición acuosa que tiene un compuesto fosfónico contiene, además de agua o además de una mezcla de agua-disolvente y además de al menos un compuesto de tipo XYZ, eventualmente al menos un biocida, al menos un desemulsionante, al menos una sustancia aromática, al menos un emulsionante, al menos un antiespumante, al menos un solubilizador, al menos un tensioactivo, al menos un medio para ajustar el valor de pH, al menos un medio para ajustar la capacidad de conducción eléctrica, al menos un adyuvante adicional, al menos un oligómero orgánico, al menos un polímero orgánico, al menos un copolímero orgánico, al menos una amina y/o al menos un agente secuestrante. Puede tener sustancias de cada uno de estos aditivos mencionados, en un contenido de, respectivamente, 0,0005 a 5 g/L y, de forma especialmente preferida, en un contenido de, respectivamente, 0,001 a 2 o de 0,1 a 0,8 g/L, en donde, sin embargo, en el caso de los oligómeros orgánicos, polímeros orgánicos y copolímeros orgánicos están contenidos en una cantidad de, respectivamente, 0,0005 a 5 g/L, en donde la suma de todos estos aditivos se encuentra presente en una cantidad menor que la cantidad total de compuestos fosfónicos en la solución según la invención que contiene compuesto(s) fosfónico(s). El contenido de cationes de aluminio, magnesio y/o titanio en la composición acuosa que contiene al menos un compuesto fosfónico se encuentra, preferiblemente, en el intervalo de aproximadamente 0 o aproximadamente 5 a 500 mg/L para cada tipo de catión.

Preferiblemente, la composición acuosa que contiene al menos un compuesto fosfónico tiene un valor de pH en el intervalo de 1,5 a 9,0 y, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 2,0 a 4,0. Preferiblemente, la composición acuosa que contiene al menos un compuesto fosfónico tiene, al entrar en contacto con la superficie metálica, una temperatura en el intervalo de 5 a 80°C y, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 20 a

65°C. Preferiblemente, la composición acuosa que contiene al menos un compuesto fosfónico se aplica por inmersión, pulverización, aerosol o nebulización. Además, es preferible revestir el recubrimiento de fosfonato con al menos una capa de un imprimante, una pintura y/o un adhesivo.

La composición acuosa que contiene un compuesto fosfónico se aplica preferiblemente por inmersión y/o laminación, en especial por pulverización, aerosol y nebulización, sobre las superficies metálicas recubiertas previamente, especialmente durante un periodo de tiempo en el intervalo de 0,1 a 120 segundos.

Resultó sorprendente que en un recubrimiento con fosfonato(s) en primer lugar y, a continuación, con silano(s), las pruebas de corrosión y de adhesión a la pintura fueron peores que cuando el recubrimiento se efectuó con silano(s) en primer lugar y fosfonato(s) en segundo término.

También fue sorprendente que en todos los ensayos en los que el recubrimiento se llevó a cabo usando silano(s) en la primera etapa y fosfonato(s) en la segunda etapa, las pruebas de corrosión y de adhesión a la pintura fueran siempre mejores, o incluso mucho mejores, que cuando se realizó una sola etapa de tratamiento con silano(s) o fosfonato(s), usando las mismas soluciones de silano y fosfonato que en las correspondientes comparaciones.

Además, resultó también sorprendente que en una solución acuosa que contuvo fluoruro de titanio y de circonio, cuando se redujo o, incluso, se eliminó el contenido de silano de la composición acuosa de silano, manteniendo constante los contenidos de Ti y Zr, con una fracción inorgánica idéntica, la precipitación de titanio aumentó de 36 mg/m² a 40 mg/m² y la precipitación de circonio lo hizo de 21 mg/m² a 23 mg/m², es decir, en escasa medida. Sin embargo, al mismo tiempo el aspecto de los recubrimientos por conversión se modificó, pasando de transparente y muy brillante (muy bueno) (B 25) a blanco mate, en parte hasta muy mate (muy malo) (VB 43). De esta forma, se obtuvo una calidad de superficie imposible de comercializar. Por lo tanto, para lograr una buena calidad de superficie es necesario que el contenido de silano en la solución acuosa sea de al menos 0,01 g/L.

Los sustratos metálicos recubiertos según la invención y los productos metálicos recubiertos según la invención se pueden utilizar especialmente en la fabricación de automóviles, vehículos, aeroplanos y/o en la construcción de fachadas. Sobre todo, los productos metálicos recubiertos según la invención se pueden usar para la fabricación de ruedas hechas con una aleación de aluminio. En estos casos, los recubrimientos por conversión según la invención se emplean de manera simultánea especialmente como protección contra la corrosión y como agentes adherentes.

## **Ejemplos y Ejemplos comparativos:**

25

35

40

55

Los ejemplos según la invención (B) y ejemplos comparativos (VB) que se describen a continuación deberán explicar de forma más detallada el objeto de la invención.

Como probetas se utilizan secciones de rueda (= radios) fabricadas con la aleación de aluminio Al-Si7, usada habitualmente para la fabricación de ruedas de aluminio en la industria del automóvil. La superficie recubierta de los sustratos fue a menudo de aproximadamente 100 cm² (medida en todas las superficies).

Las composiciones acuosas del baño se preparan como mezclas según la Tabla A, usando silanos ya hidrolizados previamente. Contienen, predominantemente, un silano y eventualmente también contenidos reducidos de al menos otro silano similar, por lo que para simplificar, en esta sección se hará referencia a silano y no a silano/silanol/siloxano/polisiloxano; por lo general, esta multiplicidad de compuestos, en parte compuestos muy similares, se prolonga hasta la formación del recubrimiento, de modo que también en el recubrimiento hay presentes con frecuencia muchos compuestos similares. La hidrólisis previa se puede llevar a cabo, dependiendo del silano, también durante varios días a temperatura ambiente con agitación vigorosa, siempre que los silanos que se utilicen no estén ya previamente hidrolizados. Para realizar la hidrólisis previa del silano, el silano se agrega al agua en exceso y se cataliza eventualmente con ácido acético. Debido solamente al ajuste del valor de pH, el ácido acético se usó sólo en variantes de realización aisladas. En algunas variantes de realización, el ácido acético ya está presente como catalizador para la hidrólisis. En la hidrólisis se forma etanol, pero no se agrega. La mezcla terminada se utiliza recién preparada.

Por ensayo se utilizan en cada caso al menos cinco secciones de rueda de aluminio pulido, previamente limpiadas con un limpiador alcalino acuoso y lavadas con agua industrial, en forma de radios de la aleación de aluminio AlSi7 tal como se usa habitualmente para ruedas de fundición. En función de la variante, las partes se tratan con un baño decapante ácido a base de ácido nítrico o sulfúrico con fluoruro, y se aclaran con agua desionizada. Seguidamente, los radios de las ruedas se ponen en contacto con el correspondiente líquido de pretratamiento de la Tabla A a 30°C hasta 50°C por pulverización. A continuación, las piezas se enjuagan con agua desionizada. Los radios tratados de este modo se secan parcialmente a 140°C PMT (temperatura máxima del metal, por sus siglas en inglés) y, a continuación, se pintan con una pintura acrílica transparente en polvo.

Alternativamente, los radios se someten a un tratamiento adicional (húmedo sobre húmedo). Después del tratamiento con el correspondiente líquido de pretratamiento de la Tabla A a 30°C hasta 50°C por pulverización y, seguidamente, el recubrimiento formado se lava al menos una vez en estado húmedo y a temperatura ambiente con aqua desionizada.

Cada silano que se agrega a la solución que contiene silano ha sido previamente hidrolizado de manera parcial o total. Los silanos están presentes en la solución acuosa hidrolizados de manera mayoritaria o total. Eventualmente, el valor de pH se ajusta con un aditivo tal como, por ejemplo, sosa cáustica o ácido acético, en especial para la hidrólisis. En la Tabla A figura la composición de las composiciones de silano.

- 5 Tipos de silano:
- 1. bis(3-trietoxisilil)amina
- 2. aminopropiltrietoxisilano
- 3. aminopropiltrimetoxisilano
- 4. N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrietoxisilano
- 5. 3-aminopropiltrimetoxisilano
- 6. N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano
- 7. 2-aminoetil-3-aminopropilmetildimetoxisilano
- 8. bis-(3-trimetoxisililpropil)amina
- 9. 3-ureidopropiltrietoxisilano
- 10. N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano

Los fluoruros complejos de titanio y/o circonio, en forma de al menos un ácido y/o al menos de una sal, se utilizan generalmente sobre la base de un complejo MeF<sub>6</sub>. La solución de fluoruro complejo se agrega a la composición acuosa de silano. De forma adicional, en las superficies metálicas que contienen silicio se puede formar también, debido al efecto decapante, un pequeño contenido de fluoruros complejos basados en el silicio.

20 En un ensayo previo se comprobó sorprendentemente que la adición de una sal de manganeso a la composición acuosa de silano tuvo un efecto perjudicial y, por lo tanto, no se aplicó en los ensayos posteriores.

Los silanos contenidos en la composición acuosa – concentrado y/o baño – son monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y/o productos de reacción con otros componentes, obtenidos por reacciones de hidrólisis, reacciones de condensación y/u otras reacciones adicionales.

- Las reacciones tienen lugar principalmente en la solución, con reacciones entre la capa de la Tabla A y la Tabla B, el secado o, eventualmente, endurecimiento del recubrimiento, en especial a temperaturas mayores que 70°C. Todos los concentrados y baños demostraron ser estables durante una semana, sin experimentar alteraciones ni precipitaciones. No se agregó etanol. Los contenidos de etanol en las composiciones procedieron únicamente de las reacciones químicas.
- Las composiciones y propiedades de los baños de tratamiento, así como las propiedades de los recubrimientos se resumen en las Tablas A hasta C. El valor de pH de las composiciones de silano se ajusta, en la mayoría de los Ejemplos y Ejemplos comparativos, por la presencia de al menos un fluoruro complejo con amoniaco y, en otros casos, con una lejía. Todos los baños exhiben una buena calidad de la solución y, casi siempre, una buena estabilidad del baño. En ocasiones, se han registrado ligeros precipitados en los baños. Después del recubrimiento con la solución que contiene silano, el recubrimiento que contiene silano se lava, en primer lugar con agua desionizada y no se realiza un secado intenso. A continuación, los radios recubiertos se secan parcialmente a 160°C en el armario de secado durante 20 minutos.

De manera alternativa, se lleva a cabo un tratamiento adicional (húmedo en húmedo) de los radios. Después del lavado con agua desionizada, los radios se ponen en contacto con la solución que contiene fosfonato a 55°C por pulverización. Para ello, se utilizaron a menudo composiciones de fosfonato sin otros aditivos. La composición de las composiciones de fosfonato se muestran en la Tabla B.

Tipos de fosfonato:

- 1. Ácido 12-dodeceno-1 fosfónico
- 2. Ácido 1,12-dodecano-difosfónico con aprox. 8% de grupos vinilo en la cadena de alquilo Y
- 3. Ácido 1.10-decano-difosfónico
- 4. Ácido 1,8-octano-difosfónico
- 5. Ácido 8-(N-etilamino)-octano-1-fosfónico
- 6. Ácido 10-(N-etilamino)-decano-1-fosfónico
- 7. Ácido 12-(N-etilamino)-dodecano-1-fosfónico
- 8. Ácido 12-hidroxi-dodecano-1-fosfónico
- 9. Ácido 10-amino-decano-1-fosfónico
- 10. Ácido 12-amino-decano-1-fosfónico.

Todos los baños muestran una buena calidad de la solución y, en todos los casos, una buena estabilidad del baño. Seguidamente, las piezas se lavan con agua desionizada. Posteriormente, los radios recubiertos se secan a 160°C durante 20 minutos en el armario de secado y, subsiguientemente, se pintan con una pintura acrílica transparente en polvo.

10

10

15

40

45

50

La inspección visual de los recubrimientos permite evaluar la uniformidad del recubrimiento. El número de marcas o defectos (= descolgados, a menudo en forma de decoloraciones blanquecinas, algo más gruesas y alargadas) apreciable debe ser nulo o escaso. La calidad óptica – por lo menos después de la aplicación de al menos una pintura transparente o de al menos una pintura transparente en polvo – no debe ser peor en comparación con las superficies pulidas de la aleación de aluminio. A continuación, en los radios se analizaron la protección contra la corrosión y la adhesión de la pintura.

Los ejemplos se llevaron a cabo usando las etapas de procedimiento enumeradas seguidamente:

Esquema de desarrollo 1: Decapado a base de ácido nítrico + Silano + Fosfonato

- a. Las superficies del sustrato se limpiaron en una solución al 5% de un limpiador de alcalinidad media durante 3 minutos a 65°C, desengrasándolas a fondo.
- b. A continuación, se lavó con agua del grifo durante 1,0 minutos a temperatura ambiente.
- Seguidamente, se trató con un decapante de una solución al 5% a base de ácido nítrico y fluoruro durante 1 minuto a 30°C.
- d. Se lavó entonces con aqua desionizada durante 1 minuto.

5

10

20

25

- e. Entonces, las superficies se recubrieron por pulverización de una solución que contiene silano durante 1 minuto, a una temperatura en el intervalo de temperatura ambiente hasta 50°C. En la Tabla A figuran las soluciones que contienen silano y los parámetros de aplicación.
  - f. Se lavó entonces, en primer lugar, con agua desionizada durante 1 minuto.
  - g. Seguidamente, las superficies recubiertas se recubrieron durante 1 minuto a 55°C por pulverización con una solución que contiene fosfonato. En la Tabla B figuran las soluciones que contienen fosfonato utilizadas.
  - h. A continuación, se lavó durante 1 minuto con agua desionizada.
  - i. Entonces, los sustratos recubiertos se secaron en el armario de secado a 160°C durante 20 minutos.
  - j. Por último, se aplicó sobre las probetas secas una pintura transparente en polvo a base de acrilato que corresponde en la industria de suministros para automóviles, a la aplicación de pintura en las ruedas de aluminio. La monocapa completa de pintura tiene un grosor de capa de 80-120 μm y fue transparente e incolora.

Esquema de desarrollo 2: Decapado a base de ácido sulfúrico + Silano + Fosfonato

El desarrollo del procedimiento se diferencia solamente del esquema de desarrollo 1 en que el tratamiento se efectúa con un decapante formado por una solución al 2,7% a base de ácido sulfúrico y fluoruro.

Esquema de desarrollo 3: Decapado a base de ácido nítrico + Silano (para ejemplos comparativos)

El desarrollo del procedimiento se diferencia solamente del esquema de desarrollo 1 en que se omiten las etapas g) y h).

Esquema de desarrollo 4: Decapado a base de ácido nítrico + Silano (para ejemplos comparativos)

35 El desarrollo del procedimiento se diferencia solamente del esquema de desarrollo 1 en que se omiten las etapas g) y h).

Esquema de desarrollo 4: Decapado a base de ácido nítrico + Fosfonato + Silano (para ejemplos comparativos)

El desarrollo del procedimiento se diferencia solamente del esquema de desarrollo 1 en que se invierte el orden de las etapas e) y g).

40 Esquema de desarrollo 5: Decapado a base de ácido nítrico + Fosfonato + Silano (para ejemplos comparativos)

El desarrollo del procedimiento se diferencia solamente del esquema de desarrollo 1 en que se trata con un decapante de una solución al 2,7% a base de ácido sulfúrico y fluoruro, y en que se invierte el orden de las etapas e) y g).

Tabla A: Composiciones de las soluciones que contienen silano; comparación de las distintas soluciones similares (baños) con contenidos expresados en g/L con respecto a los contenidos de sólidos y sustancias activas; en el caso de los silanos, se hace referencia a silanos no hidrolizados; contenido restante: agua y cantidades mínimas de etanol; datos del proceso: "+" indica un contenido reducido.

| Contenidos en g/L / Solución nº | <b>~</b> | 2     | 3     | 4     | 2     | 9     | 7    | 8     | <b>o</b> |
|---------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|----------|
| Silano Tipo 1:                  | 2        | 2     | 10    | 10    | 1     | 10    | 2    | 10    | 1        |
| Contenido de silano:            | 0,16     | 0,16  | 0,08  | 0,098 | 1     | 0,32  | 1,38 | 0,32  | 1        |
| Silano Tipo 2:                  | -        | 1     |       | 1     | 1     | 1     | ~    | 1     | 1        |
| Contenido de silano             | -        | 1     | -     | 1     | 1     | 1     | 2,85 | 1     | 1        |
| ï                               | 1        | 1     | 0,044 | 0,044 | 1     | 0,212 | 1    | 1     | ı        |
| Zr                              | 960'0    | 96'0  | 0,083 | 0,083 | 0,443 | 0,4   | 1    | 0,443 | 960'0    |
| Fluoruro F <sub>total</sub>     | 0,12     | 0,12  | 0,161 | 0,161 | 0,55  | 1,0   | 1    | 0,55  | 0,12     |
| Carbonato                       | 0,129    | 0,129 | 0,146 | 0,146 | 1     | 0,528 | 1    | 1     | 0,129    |
| Nitrato                         | 1        | ı     | 0,130 | 0,130 | 1     | 1     | 1    | 1     | 1        |
| Ácido acético                   | 1        | ı     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1    | 1     | 1        |
| Amonio                          | -        | ı     | -     | 1     | 0,175 | ı     | 1    | 0,175 | ı        |
| Sosa cáustica                   | +        | +     | +     | +     | ı     | +     | +    | +     | +        |
| Conductancia µS/cm              | 510      | 1020  | 810   | 1450  | 1080  | n.d.  | n.d. | n.d.  | n.d.     |
| Temperatura del baño °C         | ΤΑ       | TA    | TA    | TA    | TA    | TA    | 28   | ΤA    | TA       |
| Valor de pH                     | 2,9      | 3,0   | 4,2   | 4,2   | 4,5   | 4,2   | 4,2  | 3,0   | 3,0      |

| Contenidos en g/L / Solución nº | 10    | <del></del> | 12    | 13    | 41   | 15    | 16    | 17    | 18     |
|---------------------------------|-------|-------------|-------|-------|------|-------|-------|-------|--------|
| Silano Tipo 1:                  | 2     | 2           | 10    | 10    | 2    | -     | 2     | 10    | 2      |
| Contenido de silano:            | 0,16  | 0,16        | 0,16  | 0,15  | 2,9  | -     | 0,16  | 0,165 | 0,08   |
| Silano Tipo 2:                  |       | ~           | 1     | -     | 10   | 1     | 1     | 1     | 1      |
| Contenido de silano             | -     | 0,95        | 1     | -     | 96'0 | -     | 1     |       | 1      |
| ï                               | -     | 1           | 1     | -     | 1    | -     | 0,053 | 0,053 | 0,0265 |
| Zr                              | 960'0 | 1           | 0,222 | 60'0  | 1    | 0,222 | 0,1   | 0,1   | 0,05   |
| Fluoruro F <sub>total</sub>     | 0,12  | 1           | 0,275 | 0,11  | 1    | 0,275 | 0,25  | 0,25  | 0,125  |
| Carbonato                       | 0,129 | 1           | 1     | 0,195 | 1    | 1     | 0,132 | 0,132 | 0,065  |
| Ácido acético                   | 1     | 0,126       | ı     | 1     | 1    | -     | 1     | 1     | ı      |
| Amonio                          | -     | 1           | 0,088 | -     | -    | 0,088 | 1     | 1     | 1      |
| Nitrato                         | ı     | ı           | ı     | 0,173 | -    | -     | 1     | 1     | ı      |
| Etanol                          | 1     | 0,388       | ı     | -     | -    | -     | 1     | 1     | ı      |
| Sosa cáustica                   | +     | 1           | +     | +     | 1    | -     | +     | +     | +      |
| Tensioactivo                    | 1     | +           | ı     | 1     | 1    | -     | 1     | 1     | ı      |
| Conductancia µS/cm              | 280   | 06          | 089   | 470   | n.d. | 089   | 635   | 290   | 345    |
| Temperatura del baño °C         | 30    | 30          | 30    | 30    | 50   | 30    | 30    | 30    | 30     |
| Valor de pH                     | 4,2   | 5,2         | 4,4   | 4,2   | 4,1  | 4,1   | 4,2   | 4,2   | 4,2    |

| Contenidos en g/L / Solución nº | 19    | 20    | 21    | 22    | 23    | 24    | 25    | 56    | 27    |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Silano Tipo 1:                  | 2     | 2     | 2     | 2     | 10    | 10    | ı     | 10    | 2     |
| Contenido de silano:            | 0,24  | 0,32  | 0,16  | 0,32  | 0,185 | 0,45  | 1     | 0,093 | 0,16  |
| Silano Tipo 2:                  | 1     | 1     | -     | 1     | ω     | 1     | 1     | 8     | 1     |
| Contenido de silano             | 1     | 1     | 1     | 1     | 0,265 | 1     | 1     | 0,133 | 1     |
| Ë                               | 0,159 | 0,105 | 0,053 | 1     | 1     | 0,053 | 0,053 | 1     | 1     |
| Zr                              | 6,0   | 0,2   | 0,1   | 0,20  | 0,20  | 0,1   | 0,1   | 0,1   | 0,1   |
| Fluoruro F <sub>total</sub>     | 0,375 | 0,5   | 0,25  | 0,27  | 0,27  | 0,25  | 0,25  | 0,135 | 0,135 |
| Carbonato                       | 0,198 | 0,264 | 0,132 | 0,619 | 0,619 | 0,132 | 0,132 | 0,310 | 0,310 |
| Nitrato                         | 1     | 1     | -     | 0,779 | 0,779 | 0,237 | 1     | 0,509 | 0,390 |
| Ácido acético                   | 1     | 1     | -     | -     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |
| Sosa cáustica                   | +     | +     | +     | +     | +     | +     | +     | +     | +     |
| Tensioactivo                    | 1     | 1     | +     | -     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |
| Conductancia µS/cm              | 920   | 1150  | n.d.  |
| Temperatura del baño °C         | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    |
| Valor de pH                     | 4,2   | 4,2   | 4,2   | 4,2   | 4,2   | 4,2   | 4,2   | 4,2   | 4,2   |

| Contenidos en g/L / Solución nº | 28   | 29    | 30    | 31    | 32    | 33    | 34    | 35    | 36    |
|---------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Silano Tipo 1:                  | 2    | -     | 3     | 4     | 2     | 9     | 7     | 8     | 6     |
| Contenido de silano:            | 2,9  | 0,24  | 0,24  | 0,24  | 0,24  | 0,24  | 0,24  | 0,24  | 0,24  |
| Silano Tipo 2:                  | 10   | 1     | ı     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |
| Contenido de silano             | 96'0 |       | ı     | 1     | 1     | 1     | -     |       | 1     |
| i=                              | 0,01 | 0,159 | 0,159 | 0,159 | 0,159 | 0,159 | 0,159 | 0,159 | 0,159 |
| Zr                              | 1    | 0,3   | 0,3   | 0,3   | 0,3   | 0,3   | 0,3   | 0,3   | 0,3   |
| Fluoruro F <sub>total</sub>     | 1    | 0,375 | 0,375 | 0,375 | 0,375 | 0,375 | 0,375 | 0,375 | 0,375 |
| Carbonato                       |      | 0,198 | 0,198 | 0,198 | 0,198 | 0,198 | 0,198 | 0,198 | 0,198 |
| Ácido acético                   |      | 1     | ı     | 1     | +     | 1     | 1     | 1     | 1     |
| Sosa cáustica                   | 1    | +     | +     | ı     | 1     | +     | +     | +     | +     |
| Tensioactivo                    | ı    | ı     | ı     | ı     | 1     | 1     | -     |       | ı     |
| Conductancia µS/cm              | n.d. | n.d.  | n.d.  | n.d.  | n.d.  | n.d.  | n.d.  | n.d.  | n.d.  |
| Temperatura del baño °C         | 30   | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    |
| Valor de pH                     | 10   | 4,8   | 3,2   | 8,7   | 3,8   | 4,2   | 4,2   | 4,4   | 4,9   |

462

2,8

0,25 288 3,2 エ 0,25 3,3 0,1 0,1 n.d. 0,25 3,5 287 0,1 0,25 3,3 0,1 n.d. Ш 0,25 0,1 n.d. 3,7 Ω 0,25 0,1 n.d. 2,7 C 1,20 2,2 451 В 0,25 2,9 227 ⋖ Tabla B: Soluciones que contienen fosfonato Contenidos en g/L / Tipo de solución Cantidad de fosfonato Agente secuestrante Conductancia µS/cm Polímero orgánico Tipo de fosfonato Valor de pH  $H_2ZrF_6$ Amina

1,20

က

| а.                  | 10                | 0,25                  | 3,1         |
|---------------------|-------------------|-----------------------|-------------|
| 0                   | 6                 | 0,25                  | 3,2         |
| z                   | 8                 | 0,25                  | 3,7         |
| V                   | 2                 | 0,25                  | 2,9         |
| ٦                   | 9                 | 0,25                  | 2,8         |
| ¥                   | 5                 | 1,20                  | 3,4         |
| ſ                   | 4                 | 0,25                  | 3,7         |
| Contenidos en g/L / | Tipo de fosfonato | Cantidad de fosfonato | Valor de pH |

Tabla C: Recubrimientos y resultados experimentales en probetas recubiertas en forma de radios cortados a partir de ruedas fabricadas con la aleación de aluminio AlSi7. Los contenidos de Si en la capa proceden del silano y del contenido de silicio (7%) de la probeta y, por lo tanto, no se determinaron. El recubrimiento de silano recién aplicado, excepto en el VB 22, se enjuagó siempre con agua.

| Ejemplo / Ejemplo comparativo                                    | VB 9    | B 10    | VB 11   | VB 12   | VB 13   | VB 14    | VB 15    | VB 16    |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| Composición de silano  | 5       | 5       | 9       | 7       | 5       | 8        | 7        | O        |
| Composición de fosfonato   | 1       | Α       | 1       | 1       | ı       | ı        | 1        | ı        |
| Peso de capa mg/m² para Ti                                       | 28      | 28      | n.d.    | n.d.    | n.d.    | n.d.     | n.d.     | n.d.     |
| Peso de capa mg/m² para Zr                                       | 17      | 19      | n.d.    | n.d.    | n.d.    | n.d.     | n.d.     | n.d.     |
| Aspecto  | pneno   | pneno   | mate    | manchas | mate    | defectos | defectos | defectos |
| Brillo sin pintura   | pneno   | pneno   | malo    | malo    | malo    | malo     | malo     | malo     |
| Transparencia  | buena   | buena   | mala    | mala    | mala    | mala     | mala     | mala     |
| Pruebas de corrosión:  |         |         |         |         |         |          |          |          |
| Ensayo CASS en la grieta   | 1,0     | 7       | 7       | ٧       | ₹       | ٧        | ٧        | 2,5      |
| Prueba filiforme según Daimler MU/LF                             | 1,7/6,0 | 1,6/6,0 | 0,7/6,5 | 1,1/5,5 | 1,5/5,0 | 1,4/6,5  | 0,7/5,3  | 1,3/10,5 |
| Prueba filiforme según GM  | 2,3     | 2,5     | 4,5     | 5,0     | 4,0     | 5,0      | 3,3      | 4,3      |
| Pruebas de adhesión de pintura:                                  |         |         |         |         |         |          |          |          |
| Corte reticular seco   | n.d.    | n.d.    | Gt0     | GtO     | Gt0     | Gt0      | GtO      | Gt0      |
| Corte reticular después de 10 d de almacenamiento húmedo + 1h TA | n.d.    | n.d.    | Gt1     | Gt0     | Gt0     | Gt1      | Gt0      | Gt0      |
| Corte reticular después de 240 h CASS + 1h TA                    | n.d.    | n.d.    | n.d.    | n.d.    | n.d.    | n.d.     | n.d.     | n.d.     |

| Ejemplo / Ejemplo comparativo                                    | B 17      | VB 18                | VB 19     | B 20      | B 21                 | B 22             | B 23      | B 24     |
|--|-----------|----------------------|-----------|-----------|----------------------|------------------|-----------|----------|
| Composición de silano  | 10        | 7                    | 12        | 15        | 13                   | 17               | 11        | 41       |
|  |           |                      |           |           |                      | sin<br>enjuagar  | enjuague  |          |
| Composición de fosfonato   | ∢         |                      |           | ∢         | A                    | ∢                | ∢         | ∢        |
| Peso de capa mg/m² para Ti                                       | 0         | 0                    | 0         | 0         | 0                    | 0                | 0         | 0        |
| Peso de capa mg/m² para Zr                                       | 15        | 0                    | 17        | 25        | 10                   | 0                | 0         | 0        |
| Aspecto  | muy bueno | pequeños<br>defectos | muy bueno | muy bueno | pequeños<br>defectos | turbio           | muy bueno | defectos |
| Brillo sin pintura   | muy bueno | pneno                | muy bueno | muy bueno | pneno                | malo             | muy bueno | malo     |
| Transparencia  | muy buena | buena                | muy buena | muy buena | buena                | mala             | muy buena | mala     |
| Pruebas de corrosión:  |           |                      |           |           |                      |                  |           |          |
| Ensayo CASS en la grieta   | 6,0       | 9'0                  | 6,0       | 0,4       | 1,2                  | 2,0              | 1,5       | 0,5      |
| Prueba filiforme según Daimler MU/LF                             | 1,4/5,5   | 2,3/7,5              | 1,8/5,5   | 1,3/5,5   | 1,2/6,0              | 1,8/6,0          | 1,9/9,5   | 3,2/11,5 |
| Prueba filiforme según GM  | 2,3       | 11,5                 | 3,3       | 3,8       | 4,0                  | 5,3              | 3,5       | 6,5      |
| Pruebas de adhesión de pintura:                                  |           |                      |           |           |                      |                  |           |          |
| Corte reticular seco   | Gt0       | Gt0                  | Gt0       | Gt0       | Gt0                  | G <del>[</del> 1 | GtO       | GtO      |
| Corte reticular después de 10 d de almacenamiento húmedo + 1h TA | Gt0       | Gt0                  | Gt1-2     | Gt0       | GtO                  | Gt3              | Gt0       | Gt0      |
| Corte reticular después de 240 h CASS + 1h TA                    | Gt0       | Ct0                  | Gt0       | GtO       | GtO                  | Gt3              | Gt1       | Gt0      |

| Ejemplo / Ejemplo comparativo                                    | B 25      | B 26      | B 27      | VB 28                           | VB 29               | B 30    | B 31                 | B 32                 |
|--|-----------|-----------|-----------|---------------------------------|---------------------|---------|----------------------|----------------------|
| Composición de silano / compuestos alternativos                  | 16        | 17        | 18        | 1                               | Ti/ZrF <sub>6</sub> | 18      | 19                   | 20                   |
| Composición de fosfonato   | Α         | ⋖         | ∢         | Cr <sup>5‡</sup>                | ⋖                   | ∢       | ∢                    | ∢                    |
| Peso de capa mg/m² para Ti                                       | 36        | 21        | 0         | 1                               | င                   | 17      | 30                   | 20                   |
| Peso de capa mg/m² para Zr                                       | 21        | 17        | 0         | 1                               | က                   | 13      | 21                   | 18                   |
| Peso de capa mg/m² para Cr                                       | n.d.      | n.d.      | n.d.      | 16                              | n.d.                | n.d.    | n.d.                 | n.d.                 |
| Aspecto sin pintura  | muy bueno | muy bueno | muy bueno | levemente<br>amarillo -<br>malo | muy bueno           | pneno   | pequeños<br>defectos | pequeños<br>defectos |
| Brillo sin pintura   | muy bueno | muy bueno | muy bueno | pneno                           | muy bueno           | pneno   | pneno                | pneno                |
| Transparencia con pintura  | muy buena | muy buena | muy buena | buena                           | muy buena           | buena   | buena                | buena                |
| Pruebas de corrosión:  |           |           |           |                                 |                     |         |                      |                      |
| Ensayo CASS en la grieta   | <0,2      | <0,2      | <0,2      | <0,2                            | 0,2                 | 0,2     | 9,0                  | 0,5                  |
| Prueba filiforme según Daimler MU/LF                             | 0,9/4,0   | 1,9/6,0   | 1,7/5,5   | 2,4/7,0                         | 2,3/6,0             | 1,4/5,8 | 1,1/4,5              | 1,6/5,5              |
| Prueba filiforme según GM  | 2,5       | 4,5       | 4,0       | 5,0                             | 4,0                 | 5,0     | 4,8                  | 4,8                  |
| Pruebas de adhesión de pintura:                                  |           |           |           |                                 |                     |         |                      |                      |
| Corte reticular seco   | Gt0       | GtO       | Gt0       | GtO                             | Gt0                 | Gt0     | Gt0                  | Gt0                  |
| Corte reticular después de 10 d de almacenamiento húmedo + 1h TA | Gt0-1     | Gt0-1     | Gt0-1     | Gt1                             | Gt0-1               | Gt0-1   | Gt0-1                | Gt0-1                |
| Corte reticular después de 240 h CASS + 1h TA                    | Gt0-1     | Gt0-1     | Gt0-1     | Gt0-1                           | Gt0-1               | Gt0-1   | Gt0-1                | Gt0-1                |
| Prueba de chorro de vapor: desprendimiento de pintura en mm      | 0         | 0         | 0         | 0                               | 0                   | 0       | 0                    | 0                    |

| Ejemplo / Ejemplo comparativo                                    | B 33                 | B 34                 | B 35                 | B 36      | VB 37            | B 38             | VB 39   | B 40    |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|-----------|------------------|------------------|---------|---------|
| Composición de silano / compuestos alternativos                  | 16                   | 19                   | 19                   | 21        | 37               | 37               | 23      | 23      |
| Composición de fosfonato   | 4                    | А                    | В                    | ∢         | 1                | A                |         | ∢       |
| Peso de capa mg/m² para Ti                                       | 80                   | 12                   | 8                    | 5         | _                | _                | _       | _       |
| Peso de capa mg/m² para Zr                                       | 1                    | 15                   | 5                    | 9         | 15               | 16               | 18      | 24      |
| Aspecto sin pintura  | pequeños<br>defectos | pequeños<br>defectos | muy mate<br>muy malo | muy bueno | mate             | mate             | mate    | mate    |
| Brillo sin pintura   | pneno                | pneno                | muy mate<br>muy malo | muy bueno | mate             | mate             | mate    | mate    |
| Transparencia con pintura  | buena                | buena                | n.d.                 | muy buena | mate             | mate             | mate    | mate    |
| Pruebas de corrosión:  | -                    |                      |                      |           |                  |                  |         |         |
| Ensayo CASS en la grieta   | 6,0                  | 6,0                  | n.d.                 | 1,7       | 1,7              | 0,2              | 1,2     | 1,2     |
| Prueba filiforme según Daimler MU/LF                             | 1,5/5,8              | 2,3/6,0              | n.d.                 | 1,9/5,5   | 1,6/6,5          | 0,9/4,5          | 1,5/4,5 | 1,5/4,5 |
| Prueba filiforme según GM  | 3,5                  | 4,0                  | n.d.                 | 3,8       | 3,5              | 4,0              | 3,8     | 3,3     |
| Pruebas de adhesión de pintura:                                  |                      |                      |                      |           |                  |                  |         |         |
| Corte reticular seco   | Gt0                  | Gt0                  | n.d.                 | Ct0       | G <del>1</del> 0 | G <del>1</del> 0 | Gt0     | GtO     |
| Corte reticular después de 10 d de almacenamiento húmedo + 1h TA | Gt0-1                | Gt0-1                | n.d.                 | Gt0-1     | Gt1              | Gt0-1            | 64      | Gt0-1   |
| Corte reticular después de 240 h CASS + 1h TA                    | Gt0-1                | Gt0-1                | n.d.                 | Gt0-1     | Gt0-1            | Gt0-1            | Gt0-1   | Gt0-1   |
| Prueba de chorro de vapor: desprendimiento de pintura en mm      | 0                    | 0                    | n.d.                 | 0         | 9,0              | 0                | 0,2     | 0       |

| Ejemplo / Ejemplo comparativo                                    | VB 41     | B 42       | VB 43                 | B 44      | B 45      | B 46      | B 47                 | B 48                 |
|--|-----------|------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|----------------------|----------------------|
| Composición de silano  | 1         | 24         | 25                    | 26        | 27        | 28        | 29                   | 30                   |
| Composición de fosfonato / Compuestos alternativos               | A         | ∢          | Ti/ZrF <sub>6</sub>   | A         | A         | A         | ¥                    | A                    |
| Peso de capa mg/m² para Ti                                       | 1         | 13         | 40                    | 0         | 0         | 0         | 30                   | 30                   |
| Peso de capa mg/m² para Zr                                       | ı         | 13         | 23                    | 15        | 13        | 0         | 21                   | 21                   |
| Aspecto sin pintura  | muy bueno | mate, malo | muy mate,<br>muy malo | muy bueno | muy bueno | muy bueno | pneno                | pneno                |
| Brillo sin pintura   | muy bueno | mate, malo | muy mate,<br>muy malo | muy bueno | muy bueno | muy bueno | pequeños<br>defectos | pequeños<br>defectos |
| Transparencia con pintura  | muy buena | mate       | n.d.                  | muy buena | muy buena | muy buena | buena                | buena                |
| Pruebas de corrosión:  |           |            |                       |           |           |           |                      |                      |
| Ensayo CASS en la grieta   | 1,4       | 1,3        | .b.n                  | 1,4       | 1,4       | 2,5       | n.d.                 | n.d.                 |
| Prueba filiforme según Daimler MU/LF                             | 5,8/9,0   | 1,1/4,5    | .p.u                  | 0,9/5,0   | 1,3/7,0   | 1,6/7,0   | n.d.                 | n.d.                 |
| Prueba filiforme según GM  | 4,6       | 3,0        | n.d.                  | 3,0       | 2,8       | n.d.      | n.d.                 | n.d.                 |
| Pruebas de adhesión de pintura:                                  |           |            |                       |           |           |           |                      |                      |
| Corte reticular seco   | Gt0       | GtO        | n.d.                  | GtO       | GtO       | Gt0       | n.d.                 | n.d.                 |
| Corte reticular después de 10 d de almacenamiento húmedo + 1h TA | Gt0-1     | Gt0-1      | n.d.                  | Gt0-1     | Gt0-1     | Gt1       | n.d.                 | n.d.                 |
| Corte reticular después de 240 h CASS + 1h TA                    | Gt0-1     | Gt0-1      | n.d.                  | Gt0-1     | Gt0-1     | GtS       | n.d.                 | n.d.                 |
| Prueba de chorro de vapor: desprendimiento de pintura en mm      | 0         | 0          | n.d.                  | 0         | 0         | 0         | n.d.                 | n.d.                 |

| Ejemplo / Ejemplo comparativo                                    | B 49                 | B 50       | B 51                 | B 52  | B 53                 | B 54       | B 55       | B 56       |
|--|----------------------|------------|----------------------|-------|----------------------|------------|------------|------------|
| Composición de silano  | 31                   | 32         | 33                   | 34    | 35                   | 36         | 19         | 19         |
| Composición de fosfonato   | A                    | A          | A                    | A     | А                    | A          | O          | ۵          |
| Peso de capa mg/m² para Ti                                       | 33                   | 30         | 30                   | 31    | 30                   | 30         | 30         | 30         |
| Peso de capa mg/m² para Zr                                       | 21                   | 17         | 22                   | 21    | 17                   | 18         | 21         | 22         |
| Aspecto sin pintura  | pneno                | bueno      | pneno                | pneno | pneno                | pneno      | pneno      | pneno      |
| Brillo sin pintura   | pequeños<br>defectos | mate, malo | pequeños<br>defectos | pneno | pequeños<br>defectos | mate, malo | mate, malo | mate, malo |
| Transparencia con pintura  | buena                | mate       | buena                | pnena | mate                 | mate       | mate       | mate       |
| Pruebas de corrosión:  |                      |            |                      |       |                      |            | -          |            |
| Ensayo CASS en la grieta   | n.d.                 | n.d.       | n.d.                 | n.d.  | n.d.                 | n.d.       | n.d.       | n.d.       |
| Prueba filiforme según Daimler MU/LF                             | n.d.                 | n.d.       | n.d.                 | n.d.  | n.d.                 | n.d.       | n.d.       | n.d.       |
| Prueba filiforme según GM  | n.d.                 | n.d.       | n.d.                 | n.d.  | n.d.                 | n.d.       | n.d.       | n.d.       |
| Pruebas de adhesión de pintura:                                  |                      |            |                      |       |                      |            |            |            |
| Corte reticular seco   | n.d.                 | n.d.       | n.d.                 | n.d.  | n.d.                 | n.d.       | n.d.       | n.d.       |
| Corte reticular después de 10 d de almacenamiento húmedo + 1h TA | n.d.                 | n.d.       | n.d.                 | n.d.  | n.d.                 | n.d.       | n.d.       | n.d.       |
| Corte reticular después de 240 h CASS + 1h TA                    | n.d.                 | n.d.       | n.d.                 | n.d.  | n.d.                 | n.d.       | n.d.       | n.d.       |
| Prueba de chorro de vapor: desprendimiento de pintura en mm      | n.d.                 | n.d.       | n.d.                 | n.d.  | n.d.                 | n.d.       | n.d.       | n.d.       |

| Ejemplo / Ejemplo comparativo                                    | B 57                 | B 58       | B 59  | B 60                 | B 61  | B 62                 | B 63       | B 64                 |
|--|----------------------|------------|-------|----------------------|-------|----------------------|------------|----------------------|
| Composición de silano  | 19                   | 19         | 19    | 19                   | 19    | 19                   | 19         | 19                   |
| Composición de fosfonato   | ш                    | ш          | 9     | エ                    | ſ     | ¥                    | _          | Σ                    |
| Peso de capa mg/m² para Ti                                       | 31                   | 30         | 32    | 29                   | 30    | 30                   | 30         | 31                   |
| Peso de capa mg/m² para Zr                                       | 21                   | 20         | 21    | 21                   | 22    | 19                   | 21         | 22                   |
| Aspecto sin pintura  | pneno                | pneno      | pneno | pneno                | pneno | ouenq                | ouenq      | pneno                |
| Brillo sin pintura   | pequeños<br>defectos | mate, malo | pneno | pequeños<br>defectos | pneno | pequeños<br>defectos | mate, malo | pequeños<br>defectos |
| Transparencia con pintura  | buena                | buena      | buena | mate                 | buena | buena                | mate       | buena                |
| Pruebas de corrosión:  |                      |            |       | -                    |       |                      |            |                      |
| Ensayo CASS en la grieta   | n.d.                 | n.d.       | n.d.  | n.d.                 | n.d.  | n.d.                 | n.d.       | n.d.                 |
| Prueba filiforme según Daimler MU/LF                             | n.d.                 | n.d.       | n.d.  | n.d.                 | n.d.  | n.d.                 | n.d.       | n.d.                 |
| Prueba filiforme según GM  | n.d.                 | n.d.       | n.d.  | n.d.                 | n.d.  | n.d.                 | n.d.       | n.d.                 |
| Pruebas de adhesión de pintura:                                  |                      |            |       |                      |       |                      |            |                      |
| Corte reticular seco   | n.d.                 | n.d.       | n.d.  | n.d.                 | n.d.  | n.d.                 | n.d.       | n.d.                 |
| Corte reticular después de 10 d de almacenamiento húmedo + 1h TA | n.d.                 | n.d.       | n.d.  | n.d.                 | n.d.  | n.d.                 | n.d.       | n.d.                 |
| Corte reticular después de 240 h CASS + 1h TA                    | n.d.                 | n.d.       | n.d.  | n.d.                 | n.d.  | n.d.                 | n.d.       | n.d.                 |
| Prueba de chorro de vapor: desprendimiento de pintura en mm      | n.d.                 | n.d.       | n.d.  | n.d.                 | n.d.  | n.d.                 | n.d.       | n.d.                 |

| Ejemplo / Ejemplo comparativo                                    | B 65  | B 66                 | B 67       |
|--|-------|----------------------|------------|
| Composición de silano  | 19    | 19                   | 19         |
| Composición de fosfonato   | z     | 0                    | ۵          |
| Peso de capa mg/m² para Ti                                       | 30    | 31                   | 31         |
| Peso de capa mg/m² para Zr                                       | 20    | 21                   | 22         |
| Aspecto sin pintura  | pneno | pneno                | ouenq      |
| Brillo sin pintura   | pneno | pequeños<br>defectos | mate, malo |
| Transparencia con pintura  | buena | mate                 | mate       |
| Pruebas de corrosión:  |       |                      |            |
| Ensayo CASS en la grieta   | n.d.  | n.d.                 | n.d.       |
| Prueba filiforme según Daimler MU/LF                             | n.d.  | n.d.                 | n.d.       |
| Prueba filiforme según GM  | n.d.  | n.d.                 | n.d.       |
| Pruebas de adhesión de pintura:                                  |       |                      |            |
| Corte reticular seco   | n.d.  | n.d.                 | n.d.       |
| Corte reticular después de 10 d de almacenamiento húmedo + 1h TA | n.d.  | n.d.                 | n.d.       |
| Corte reticular después de 240 h CASS + 1h TA                    | n.d.  | n.d.                 | n.d.       |
| Prueba de chorro de vapor: desprendimiento de pintura en mm      | n.d.  | n.d.                 | n.d.       |

El peso de la capa para el contenido de metal de titanio o de circonio en el recubrimiento se determinó por análisis de fluorescencia de rayos X (espectrómetro de fluorescencia de rayos X Philips PW 2400).

El aspecto de los radios tratados se evaluó tanto después del secado como de la aplicación de una pintura transparente en polvo. El resultado sin y con pintura fue casi siempre el mismo, puesto que a menudo, después de aplicar la pintura, ya no se reconocen los pequeños defectos. En la evaluación de calidad visual que se efectúa después de la aplicación y cocción de la pintura en polvo, el punto que presenta un pequeño defecto se valora como bueno, pero no como muy bueno. En el aspecto de los sustratos recubiertos, los pequeños defectos, las manchas y el aspecto turbio se califican como malos y los descolgados se consideran muy malos. Igualmente, en la evaluación de la transparencia de estos sustratos recubiertos, el aspecto mate se valora como malo.

5

20

25

30

35

Los radios tratados y pintados según la invención deben ser incoloros y altamente transparentes. Cuando su aspecto es bueno, brillan casi como antes del tratamiento según la invención o, en el caso de un aspecto muy bueno, igual que antes del tratamiento según la invención. Cuando el aspecto del recubrimiento es mate o, incluso, muy mate, la calificación es de malo o, incluso, muy malo.

Para muchos fabricantes de ruedas de aluminio cabe esperar en la actualidad que el resultado del ensayo CASS en la grieta sea a menudo de <2 y, en ocasiones, también de <1.

Tabla D: En relación con la resistencia a la corrosión y la adhesión de pintura, para las ruedas fabricadas con aluminio de alta calidad se exige actualmente:

| Ensayos de corrosión:   |                                 |
|---|---------------------------------|
| Ensayo CASS: Grieta   | ≤2 (≤1) mm                      |
| Ensayo filiforme según Daimler MU/LF                              | ≤2 mm / ≤4 mm                   |
| Ensayo filiforme según GM   | ≤4 mm                           |
| Ensayos de adhesión de pintura:                                   |                                 |
| Corte reticular seco  | Gt0-Gt1                         |
| Corte reticular después de 10 d de almacenamiento húmedo + 1 h TA | Gt0-Gt1                         |
| Corte reticular después de 240 h CASS + 1 h TA                    | Gt0-Gt1                         |
| Prueba de chorro de vapor   | sin desprendimiento de pintura* |
| * Necesario: 0 mm de desprendimiento de pintura                   |                                 |

Por consiguiente, las probetas que no satisfacen estos requisitos se consideran de menor calidad y se califican como malas o, incluso, muy malas. Sin embargo, cuando los resultados son claramente inferiores a los valores exigidos, se considera que existe una ventaja competitiva para el cliente y se valora muy positivamente. Esto es especialmente válido para los resultados de los ensayos filiformes según Daimler. Hasta la fecha, esta prueba carece de denominación definitiva y de directrices precisas. Para estos resultados, se debe destacar que reciben una buena clasificación como aparentemente únicas en su clase dentro de la industria de fabricación de ruedas de aluminio.

Como ensayo de chorro de vapor se designa un tratamiento de una grieta sobre la superficie pintada con un dispositivo de chorro de vapor, conocido también como limpiador de alta presión.

En el Ejemplo B 21 se aplicó en la primera etapa de recubrimiento una solución que contiene silano, se enjuagó con agua desionizada y, a continuación, se aplicó una solución que contiene fosfonato, y se enjuagó nuevamente con aqua desionizada, antes de secar la pieza (desarrollo normal del procedimiento).

En el Ejemplo comparativo VB 28, la cromatización ya es amarillenta, lo que indica la existencia de depósitos muy altos de cromo. A pesar de los depósitos demasiado altos de cromo (= contenido muy alto de cromo), la calidad del ensayo filiforme según Daimler y según las directrices de GM es claramente peor que en muchos ejemplos según la invención. Habitualmente, se admiten solamente depósitos de cromo de hasta 12 mg/m² de Cr, en tanto que en el caso del Ejemplo comparativo VB 28 se alcanzan los 16 mg/m². A pesar del exceso de contenido de cromo, la calidad de la capa de cromatización es peor que en los recubrimientos por conversión según la invención.

En el Ejemplo VB 29 se aplicó en la primera etapa de recubrimiento una solución que contiene fluoruro de titanio/circonio libre de silano.

Los ensayos demostraron que con una estructura de capa producida por la aplicación de una solución que contiene silano en la primera etapa de recubrimiento, el enjuague con agua desionizada y, a continuación, de una solución que contiene fosfonato con el correspondiente enjuague con agua desionizada, y el secado de la pieza recubierta, se obtuvieron las mejores propiedades contra la corrosión y de adhesión de pintura, siendo las propiedades ópticas también muy buenas.

El revestimiento del recubrimiento de silano en estado húmedo y el tratamiento subsiguiente de enjuague con agua (procedimiento húmedo en húmedo, "wet-wet process") tal como se usa en el Ejemplo B 23 es mucho más conveniente que el secado parcial del recubrimiento de silano (procedimiento sin enjuague), como el del Ejemplo B 22.

## **REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para el recubrimiento de superficies metálicas, especialmente de ruedas fabricadas con una aleación de aluminio, con un procedimiento multietapa, caracterizado por que las superficies metálicas se ponen en contacto, en primer lugar, con una composición acuosa que tiene un contenido sustancial de silano/silanol/siloxano/polisiloxano y, a continuación, con una composición acuosa que contiene predominantemente al menos un compuesto fosfónico, en el que al menos 80% de todos los compuestos fosfónicos de esta composición se seleccionan de compuestos de tipo XYZ.

5

10

25

- en donde Y es, independientemente, un grupo alquilo no ramificado con 8 a 16 átomos de C, o un grupo alquilo con 8 a 16 átomos de C, de los cuales hasta 20% de los átomos de C de las cadenas de alquilo tienen en promedio estadístico un grupo funcional.
- en donde X es un grupo OH-, NH<sub>2</sub>-, NHR'-, CH=CH<sub>2</sub>-, CONHOH-, COOR'-, amida de ácido acrílico-, epoxi-, CH<sub>2</sub>=CR"-COO-, COOH-, HSO<sub>4</sub>-, (OH)<sub>2</sub>PO-, (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>-, (OH)(OR')PO-, (OH)(OR')PO<sub>2</sub>- o un grupo Si(OH)<sub>3</sub>-, en donde Z es un grupo (OH)<sub>2</sub>PO-, (OH)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>-, (OH)(OR')PO- o un grupo (OH)(OR')PO<sub>2</sub>-, en donde R' es un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C,
- en donde R" es un átomo de H o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de C, en donde los grupos X y Z están unidos respectivamente al grupo Y en su posición terminal y en donde se forman sucesivamente, en primer lugar un recubrimiento de silano y, a continuación, un recubrimiento de fosfonato, antes de aplicar sobre la superficie metálica al menos una capa de pintura y/o al menos una capa de adhesivo.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano tiene un contenido total de silano/silanol/ siloxano/polisiloxano en el intervalo de 0,003 a 10 g/L.
  - 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano contiene al menos un mono-silano, al menos un bis-silil-silano y/o al menos un tris-silil-silano.
  - 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano contiene al menos un alcoxisilano, al menos un aminosilano, al menos un epoxisilano y/o al menos un vinilsilano o una mezcla de al menos 2 aminosilanos diferentes.
- 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano contiene al menos un mono-aminosilano, al menos un di-alcoxisilano y/o al menos un tri-alcoxisilano.
  - 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano contiene a) al menos un compuesto seleccionado de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos, y b) al menos un compuesto que contiene titanio, hafnio y/o circonio.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano contiene, además, c) al menos un tipo de cationes seleccionado de cationes de metales de los subgrupos 1º a 3º y 5º a 8º, incluidos los lantánidos, y del 2º grupo principal del sistema periódico de elementos, y/o al menos un compuesto correspondiente.
- 8. Procedimiento según las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado por que la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano contiene, además, al menos una sustancia d) seleccionada de: d<sub>1</sub>) compuestos libres de silicio con, respectivamente, al menos un grupo amino-, urea- (= ureido-), imido- y/o imino, d<sub>2</sub>) aniones de nitrito y/o compuestos con al menos un grupo nitro, d<sub>3</sub>) compuestos basados en peróxido, y d<sub>4</sub>) compuestos que contienen fósforo, aniones de al menos un fosfato y/o aniones de al menos un fosfonato, así como, adicionalmente, e) agua.
- 45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano contiene, además, f) también al menos un disolvente orgánico.
  - 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano contiene, respectivamente, al menos un oligómero orgánico y/o un polímero orgánico, al menos una amina, al menos una base, al menos un agente secuestrante, al menos un tensioactivo, al menos un tipo de partícula inorgánica y/o, respectivamente, al menos un ácido inorgánico y/u orgánico y/o al menos uno de sus derivados.
  - 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano tiene un valor de pH en el intervalo de 3 a 11.
- 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano, cuando se hace contactar, tiene una temperatura en el intervalo de 5 a 80°C.

- 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano se aplica por pulverización o inmersión.
- 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa que contiene al menos un compuesto fosfónico tiene un contenido total de compuesto(s) fosfónico(s) en el intervalo de 0,001 a 10 g/L.

- 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa que contiene al menos un compuesto fosfónico contiene al menos un compuesto fosfónico basado en ácido fosfónico, ácido difosfónico, sus ésteres y/o sus sales.
- 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa que contiene al menos un compuesto fosfónico contiene, además de agua o una mezcla de disolvente-agua y, además de un compuesto de tipo XYZ, un biocida, un desemulsionante, una sustancia aromática, un emulsionante, un antiespumante, un disolvedor, un tensioactivo, un agente para ajustar el valor de pH, un agente para ajustar la conductividad eléctrica, adyuvantes adicionales, respectivamente al menos un oligómero orgánico y/o un polímero orgánico, al menos una amina y/o al menos un agente secuestrante.
- 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa que contiene al menos un compuesto fosfónico tiene un valor de pH en el intervalo de 1,5 a 9,0.
  - 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa que contiene al menos un compuesto fosfónico tiene, cuando se hace contactar con la superficie metálica, una temperatura en el intervalo de 5 a 80°C.
- 20 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa que contiene al menos un compuesto fosfónico se aplica por inmersión, pulverización, aerosol o nebulización.
  - 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las superficies metálicas se limpian, desengrasan y/o decapan antes de hacerlas contactar con la composición acuosa que contiene un silano/siloxano/polisiloxano.
- 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las superficies metálicas se enjuagan con agua antes y/o después de hacerlas contactar con una composición acuosa que contiene un silano/silanol/siloxano/polisiloxano, y/o antes y/o después de hacerlas contactar con una composición acuosa que contiene al menos un compuesto fosfónico.
- 22. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el recubrimiento de silano no se seca por completo, sino que se recubre con el recubrimiento de fosfonato en estado húmedo o semiseco.
  - 23. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado por que el recubrimiento de silano se seca completamente antes de someterlo al recubrimiento con fosfonato.
  - 24. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el recubrimiento de fosfonato se recubre con al menos una capa de un imprimante, una pintura y/o un adhesivo.
- 35 25. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se tratan superficies metálicas fabricadas con aluminio, magnesio, hierro, acero, titanio, cinc, estaño y/o sus aleaciones.
  - 26. Uso de los productos metálicos recubiertos con el procedimiento según las reivindicaciones 1 a 25 en la construcción de automóviles, vehículos, aviones y/o de fachadas.