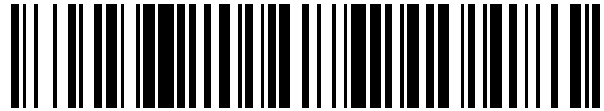


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 103**

51 Int. Cl.:

**C09D 183/02** (2006.01)

**C09D 183/04** (2006.01)

**C09D 5/10** (2006.01)

**C21D 7/13** (2006.01)

**C08K 3/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2012 E 12197454 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2743320**

54 Título: **Procedimiento multietapa para el recubrimiento de acero antes de una conformación en caliente**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.07.2015**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**ROTH, MARCEL;**  
**WARK, REINER;**  
**MÖLLER, THOMAS;**  
**WILKE, EVA;**  
**SUNDERMEIER, UTA y**  
**GÖSKE-KRAJNC, MANUELA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 542 103 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento multietapa para el recubrimiento de acero antes de una conformación en caliente

5 La presente invención se refiere a un procedimiento multietapa para la aplicación de una capa anti-cascarillamiento soldable sobre acero, en el que sobre la superficie de acero metálica se genera en primer lugar una capa delgada silicática libre de pigmento metálico y a continuación se aplica una película húmeda de una laca endurecible que contiene pigmento y se endurece, en el que la laca endurecible que contiene pigmento comprende un aglutinante disuelto en una fase líquida, el hidrolizado y/o condensado de al menos un silano/siloxano y/o al menos una resina de silicona, y contiene tanto por lo menos un pigmento metálico de aluminio como por lo menos un pigmento metálico de bismuto en cada caso en forma particulada. Así mismo, la presente invención se refiere a una formulación de pigmento que contiene laca endurecible preferida para la aplicación en el procedimiento de acuerdo con la invención, así como a un procedimiento de conformación en caliente de productos semiacabados de acero recubiertos en el procedimiento de acuerdo con la invención. Igualmente, la presente invención comprende un elemento constructivo de acero conformado en caliente adecuado para procedimientos de soldadura eléctrica por puntos y para la aplicación de una capa de recubrimiento de laca orgánica protectora frente a la corrosión, que puede obtenerse en el procedimiento de acuerdo con la invención.

20 En la construcción de automóviles, se fabrican algunos elementos constructivos de la carrocería de vehículos de aceros especiales altamente resistentes, que, con igual estabilidad del elemento constructivo permiten un menor uso de materiales. Estos aceros especiales son con frecuencia aceros aleados con boro-manganeso (tipo 22MnB5), que tienen la propiedad de proporcionar aceros altamente resistentes, al calentarse hasta temperaturas por encima de la temperatura de recristalización y posterior enfriamiento rápida, que impide una conversión de fases debida a la difusión de la austenización. La conformación en caliente produce ahora la conformación del producto semiacabado de acero y el endurecimiento del mismo en un proceso. En el caso de la conformación en caliente se conforma en estado recocido el producto semiacabado de acero calentado hasta el intervalo austenítico, en la mayoría de los casos una chapa de acero, que se conformó ya dado el caso en una conformación en frío, y a continuación se temple de manera controlada. El proceso de la conformación en caliente conlleva de por sí que al calentarse hasta 800 - 1000 °C, tiene lugar un cascarillamiento considerable de la superficie de acero, de modo que se realiza un esfuerzo significativo para reducir en su mayor parte la generación de capas de cascarillamiento. El calentamiento en el horno del procedimiento de conformación en caliente tiene lugar con frecuencia bajo atmósfera protectora también para impedir la carbonización de la superficie de acero. Esta medida es sin embargo muy costosa y con mucho no suficiente para suprimir por completo el cascarillamiento de la superficie de acero al transferirse el producto semiacabado desde el horno hasta la prensa. Las capas de calamina que se generan no obstante en el procedimiento de conformación en caliente no son adecuadas ni para los procesos de fabricación posteriores, tal como, soldadura por puntos, ni para los procesos sucesivos típicos en el tratamiento de superficies metálicas tal como fosfatación y lacado por electroinmersión, de modo que las capas de calamina deben retirarse del elemento constructivo conformado de manera costosa habitualmente mediante métodos mecánicos tal como chorros de arena o chorros de hielo seco, lo que supone, además del gasto adicional, también una pérdida de material considerable.

40 En el estado de la técnica se aplica por lo tanto sobre la superficie de acero una capa de metal delgada, por ejemplo una alitización, de modo que de esta manera se evita el contacto directo de la superficie de acero con oxígeno y, con el conformado en caliente, se forma únicamente una capa de óxido de aluminio relativamente delgada térmicamente estable. La ventaja de esta alitización consiste en que los productos semiacabados conformados en caliente para dar el elemento constructivo, pueden soldarse por puntos adecuadamente, de modo que estos elementos constructivos procedentes del procedimiento de conformación en caliente pueden unirse convencionalmente con el resto de elementos constructivos metálicos, por ejemplo para formar una carrocería de automóvil. Además, sobre los productos semiacabados alitizados y conformados en caliente para dar el elemento constructivo, después del decapado de la capa de óxido, pueden construirse sistemas de laca orgánicos que se adhieren adecuadamente después del tratamiento de conversión precedente tal como fosfatación.

55 No obstante, la aplicación de una alitización es un proceso de alto consumo energético, de modo que en la bibliografía de patentes más reciente se propuso aplicar sistemas de laca inorgánicos con pigmentos de aluminio, a base de resinas de silicona como capa anti-cascarillamiento directamente sobre la superficie de acero. El documento EP 1809714 B1 da a conocer capas protectoras de este tipo para el conformado en caliente de aceros aleados con boro-manganeso y señala que, encima de esto, pueden realizarse así mismo de manera excelente recubrimientos protectores frente al cascarillamiento, que después de la conformación en caliente pueden además soldarse por puntos y lacarse.

60 Con respecto a este estado de la técnica, el objetivo de la presente invención consiste por un lado en aumentar adicionalmente la protección contra el cascarillamiento de recubrimientos esencialmente inorgánicos del mismo modo que en el documento EP 1809714 B1, sin perder parte de su soldabilidad por puntos y, por otro lado, proporcionar un procedimiento para el recubrimiento de acero adecuado para la conformación en caliente conformación en caliente, del que resultan, de acuerdo con el procedimiento de conformación en caliente, elementos constructivos de acero, que en la capa de recubrimiento de laca orgánica convencional posterior, presentan una protección claramente mejorada frente a la deslaminación corrosiva.

5 Sorprendentemente se descubrió que puede alcanzarse una protección contra el cascarillamiento excelente de  
 acero con la conformación en caliente y una muy adecuada soldabilidad por puntos de los aceros conformados en  
 caliente con recubrimientos a base de hidrolizados o condensados de silanos/siloxanos y/o al menos una resina de  
 10 silicona que contiene adicionalmente pigmentos metálicos de aluminio y bismuto. Para garantizar una buena  
 adherencia del recubrimiento en el procedimiento de conformación en caliente y con ello en sí una protección contra  
 el cascarillamiento adecuada, tiene lugar en primer lugar un recubrimiento previo silicático de la superficie de acero  
 antes de aplicarse el recubrimiento que contiene pigmento mencionado anteriormente a base del hidrolizado o  
 condensado de silanos/siloxanos y/o una resina de silicona. La capa delgada silicática provoca además una clara  
 15 reducción de la deslaminación corrosiva de capas de laca orgánicas aplicadas después de la conformación en  
 caliente, en particular de lacados por electroinmersión.

Es decir, el objetivo de la presente invención se resuelve mediante un procedimiento multietapa para la aplicación de  
 una capa anti-cascarillamiento soldable sobre acero, en el que sobre la superficie de acero metálica se genera en  
 primer lugar una capa delgada silicática libre de pigmento metálico y a continuación se aplica una película húmeda  
 15 de una laca endurecible que contiene pigmento que se endurece, en el que la laca endurecible que contiene pigmento  
 comprende un aglutinante disuelto en una fase líquida, el hidrolizado y/o condensado de al menos un silano/siloxano  
 y/o al menos una resina de silicona, y contiene tanto por lo menos un pigmento metálico de aluminio como por lo  
 menos un pigmento metálico de bismuto en cada caso en forma particulada.

20 Se denominan "superficie de acero metálica" de acuerdo con la invención superficies de acero liberadas de aceites y  
 herrumbre ligera. Una superficie de este tipo puede proporcionarse mediante procedimientos de química húmeda,  
 por ejemplo, por medio de soluciones corrosivas alcalinas, que son conocidas para el experto en el campo del  
 tratamiento de superficies metálicas.

25 Como "capa delgada" se entiende en el contexto de la presente invención un recubrimiento delgado sobre la  
 superficie de sustrato metálica con un grosor de capa inferior a  $0,5 \mu\text{m}$ .

Como "libre de pigmento metálico" son válidas capas delgadas de acuerdo con la invención cuando contienen  
 30 menos del 1 % en peso de pigmentos metálicos.

Se denominan "silicáticas" de acuerdo con la invención aquellas capas delgadas que presentan unidades de  $\text{SiO}_4$   
 condensadas.

35 Un pigmento metálico de aluminio se compone de acuerdo con la invención en por lo menos el 90 % atómico de  
 aluminio. Un pigmento metálico de bismuto se compone de acuerdo con la invención en por lo menos el 60 %  
 atómico de bismuto.

40 Una laca pueden endurecerse en el sentido de la presente invención cuando ésta, mediante secado con o sin el uso  
 de medidas técnicas para el aporte de calor dirigido, forma un sólido, que a 20 C presenta una solubilidad en agua  
 desionizada ( $\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$ ) inferior a 0,01 g/l.

45 El aglutinante de la laca endurecible y que contiene pigmento en el procedimiento de acuerdo con la invención se  
 selecciona de hidrolizados/condensados de silanos/siloxanos y/o de resinas de silicona. Los aglutinantes  
 esencialmente inorgánicos empiezan a pirolizar habitualmente a temperaturas por encima de 300 °C y forman a este  
 respecto una matriz puramente silicática, que encierra los pigmentos metálicos mencionados. Esta matriz silicática  
 se genera en el procedimiento de acuerdo con la invención por lo tanto ya con el calentamiento del sustrato de acero  
 50 recubierto de acuerdo con la invención en el horno directamente antes de la conformación. Durante el proceso de  
 conformación se forma, bajo la alta presión de la herramienta de prensado y conformación, recubrimientos, un  
 recubrimiento cerámico, que se asemejan a las capas sinterizadas de silicatos, y por lo tanto presentan una  
 estabilidad mecánica y térmica correspondientemente alta. Al mismo tiempo, los pigmentos metálicos del  
 recubrimiento de laca pirolizado, con la temperatura de conformación en caliente, pasan al estado fundido. Es decir,  
 55 en el procedimiento de conformación en caliente del sustrato de acero recubierto en el procedimiento de acuerdo  
 con la invención, tiene lugar una conversión del recubrimiento de laca endurecido en un recubrimiento silicático  
 cerámico que contiene fases metálicas de aluminio y bismuto. Esta conversión, debido a la capa delgada silicática  
 libre de pigmento metálico aplicada en el procedimiento de acuerdo con la invención como recubrimiento intermedio  
 sorprendentemente no va acompañada de desconchados de capa del recubrimiento pirolizado que contiene los  
 pigmentos metálicos, de modo que el sustrato de metal durante la conversión pirolítica del recubrimiento de laca  
 60 endurecido en la fase de calentamiento y en el conformado en caliente se protege además de manera óptima frente  
 al cascarillamiento. La excelente imprimación mediada por la capa delgada silicática libre de pigmento metálico para  
 la laca que contiene pigmento pirolizada se debe además a que una capa de recubrimiento de laca orgánica  
 efectuada de acuerdo con el procedimiento de conformación en caliente, con la exposición a medios corrosivos, se  
 deslaminan en una medida mucho menor.

65 La capa delgada silicática libre de pigmento metálico, que va a aplicarse en un procedimiento de acuerdo con la  
 invención, tiene lugar antes del recubrimiento con la laca endurecible que contiene pigmento, corresponde por  
 consiguiente a una función clave. Como capa intermedia estabiliza la adherencia del recubrimiento de laca que

5 contiene pigmento de protección frente al cascarillamiento en la fase de calentamiento del procedimiento de conformación en caliente, en el que se efectúa una pirolisis para dar un recubrimiento silicático puro, y garantiza de esta manera que el recubrimiento que contiene pigmento metálico silicatizado pueda proteger el sustrato además de manera efectiva frente a un cascarillamiento. Además se muestra que una estructura de capas orgánica que tiene lugar de acuerdo con la conformación en caliente de sustratos de acero recubiertos de acuerdo con la invención, por ejemplo un lacado por electroinmersión, en comparación con aceros conformados en caliente, sobre los que no se aplicó ninguna capa delgada silicática libre de pigmento metálico, está mejor protegida frente a la deslaminación corrosiva.

10 Pudo mostrarse que tales capas delgadas silicáticas libres de pigmentos metálicos tienen propiedades promotoras de la adherencia especialmente adecuadas en el caso de sustratos de acero de acuerdo con la invención recubiertos con el fin de la conformación en caliente, para los que está realizada una relación atómica de silicio con respecto a oxígeno en la capa delgada silicática inferior a 2 : 3. Las capas delgadas silicáticas libres de pigmentos metálicos de este tipo pueden generarse preferentemente por lo tanto en un procedimiento de acuerdo con la invención.

15 La relación atómica de silicio con respecto a oxígeno en la capa delgada silicática puede determinarse por medio de "Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy" (GD-OES), debiendo efectuarse para la cuantificación una calibración con respecto a un recubrimiento de SiO<sub>2</sub> sometido a pulverización catódica en fase gaseosa (relación atómica Si : O de 1 : 2). Además, es ventajoso cuando la capa delgada silicática libre de pigmento metálico en el procedimiento de acuerdo con la invención se aplica en una capa de recubrimiento tal que por lo menos resulten 10 mg/m<sup>2</sup>, de manera especialmente preferente por lo menos 40 mg/m<sup>2</sup> con respecto al elemento silicio, para alcanzar una adherencia suficiente del recubrimiento endurecido de la laca que contiene pigmento durante el procedimiento de conformación en caliente. Preferentemente, la capa de recubrimiento es sin embargo menor de 200 mg/m<sup>2</sup>, dado que, de lo contrario, se empeora claramente la soldabilidad de los productos semiacabados de acero recubiertos de acuerdo con la invención después de la conformación en caliente debido a las propiedades eléctricamente aislantes de la capa delgada silicática.

20 La capa delgada silicática libre de pigmento metálico puede aplicarse por medio de métodos conocidos en el estado de la técnica. Entre los métodos de este tipo figuran la deposición física de vapor (*Physical Vapour Deposition*) (PVD), la deposición química de vapor (*Chemical Vapour Deposition*) (CVD) y procedimientos de recubrimiento por plasma. En el procedimiento de PVD se obtiene la capa delgada oxidica que contiene silicio por ejemplo mediante deposición catódica, disparándose en alto vacío dianas de pulverización catódica correspondientes de SiO<sub>2</sub> con una fuente de iones y transfiriéndose fragmentos moleculares de la diana a la fase gaseosa, en la que tiene lugar la deposición sobre el sustrato. Dado que los procedimientos de PVD sólo pueden aplicarse en condiciones de vacío, que por ejemplo en el funcionamiento casi continuo de una instalación de cinta sólo pueden realizarse de manera muy difícil y bajo un esfuerzo considerable, se prefieren los procedimientos de CVD en el procedimiento de acuerdo con la invención para la aplicación de la capa delgada silicática preferentemente. Los procedimientos de CVD, que pueden emplearse bajo presión atmosférica, son procedimientos de pirolisis con el uso de compuestos de precursor que contienen silicio (procedimientos de CCVD, *Combustion Chemical Vapour Deposition*).

25 En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se genera la capa delgada silicática libre de pigmento metálico en fase gaseosa en un procedimiento pirolítico, en el que a un gas portador inflamable se añade un organosilano, preferentemente seleccionado de tetraalcoxisilanos con no más de 5 átomos de carbono por grupo alcoxi, que junto con el gas portador se lleva a la combustión en una llama, formándose la capa delgada oxidica que contiene silicio dentro de una superficie delimitada por la llama sobre la cinta de metal. Las capas delgadas silicáticas depositadas de esta manera en la fase gaseosa en un procedimiento pirolítico de llama se adhieren de manera excelente sobre el sustrato metálico y tienen una alta homogeneidad con respecto a su composición elemental. En el procedimiento de acuerdo con la invención, para obtener capas delgadas silicáticas que se adhieren firmemente, las mezclas combustibles utilizadas en el procedimiento pirolítico contienen preferentemente no más del 2 % en peso del organosilano. El gas portador se selecciona a este respecto preferentemente de una mezcla que contiene oxígeno e hidrógeno o de gases líquidos combustibles que, a su vez, se seleccionan preferentemente de alcanos con por lo menos 3 átomos de carbono, pero no más de 10 átomos de carbono o de una mezcla de estos alcanos.

30 Sin embargo, especialmente, también son adecuados procedimientos de química húmeda para generar una capa delgada silicática, dado que éstos permiten una aplicación sencilla mediante procedimientos de inmersión, colada, pulverización, aplicación por rodillo o de centrifugado y, por lo tanto, el gasto técnico de procedimiento es bajo. La aplicación mediante química húmeda se prefiere por lo tanto en el procedimiento de acuerdo con la invención.

35 De los procedimientos de química húmeda son adecuados por ejemplo aquellos procedimientos que en el estado de la técnica se denominan procedimientos de sol-gel. En este sentido se utilizan preferentemente tetraalcoxisilanos en disolución acuosa, que al secarse reticulan dando estructuras de SiO<sub>2</sub> inorgánicas poliméricas. Habitualmente este procedimiento de química húmeda especial se lleva a cabo para acelerar la reacción de reticulación y para formar recubrimientos vídriosos a temperatura elevada.

En un procedimiento especialmente preferido de acuerdo con la invención la aplicación mediante química húmeda de la capa delgada silicática tiene lugar por que se aplica una película húmeda de una composición acuosa alcalina sobre la superficie de acero, que se seca preferentemente antes de la aplicación de la laca endurecible que contiene pigmento, conteniendo la composición acuosa alcalina

- 5
- a) vidrio soluble con una relación molar de  $\text{SiO}_2$  con respecto a  $\text{M}_2\text{O}$  de por lo menos 3 : 2, pero no más de 7 : 1, seleccionándose M de metales alcalinos y/o compuestos de amonio cuaternario, y
  - b) uno o varios organosilanos (A), que presentan en cada caso por lo menos un sustituyente hidrolizable, que con la hidrólisis se escinde como alcohol, que a una presión atmosférica de 1 bar presenta un punto de ebullición por debajo de 100 °C, y que en el átomo de silicio respectivo portan de uno a tres sustituyentes no hidrolizables, siendo cuatro el número total de los sustituyentes en los átomos de silicio respectivos de los organosilanos (A),

10

siendo la relación molar de la cantidad total de organosilanos con por lo menos un sustituyente hidrolizable con respecto al elemento silicio con respecto a la cantidad total de átomos de silicio en la composición acuosa alcalina inferior a 1 : 3, ascendiendo sin embargo preferentemente por lo menos a 1 : 20, de manera especialmente preferente por lo menos a 1:10.

15

Es decir, los organosilanos (A) en el sentido de la presente invención presentan por lo menos un enlace Si-C covalente, a través del que se une un denominado "sustituyente no hidrolizable" al átomo de silicio. Mientras que los organosilanos con sustituyentes hidrolizables forman enlaces Si-O en agua con la escisión del sustituyente.

20

Preferentemente, en un procedimiento de acuerdo con la invención, en el que tiene lugar la aplicación mediante química húmeda de una capa delgada silicática libre de pigmento metálico por medio de la composición acuosa alcalina, la relación molar de todos los compuestos que contienen silicio de este tipo, que no presentan ningunos de los compuestos mencionados en a) y b), con respecto al elemento silicio con respecto a la cantidad total de átomos de silicio es inferior a 1 : 20.

25

Los organosilanos (A) de la composición acuosa alcalina para la aplicación mediante química húmeda de la capa delgada silicática se seleccionan en el procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente de aquellos organosilanos en los que por lo menos un sustituyente no hidrolizable presenta por lo menos un grupo amino primario. Los organosilanos (A) de este tipo mejoran claramente las propiedades de protección frente a la corrosión de los productos semiacabados de acero recubiertos y conformados en caliente de acuerdo con la invención, en particular cuando posteriormente tiene lugar una capa de recubrimiento de laca orgánica, por ejemplo a través de un lacado por electroinmersión.

30

Una solución de aplicación preferida en procedimientos de acuerdo con la invención para la aplicación de la película húmeda de la composición acuosa alcalina contiene

- 35
- a) el 1-25 % en peso con respecto a  $\text{SiO}_2$  de vidrio soluble con una relación molar de  $\text{SiO}_2$  con respecto a  $\text{M}_2\text{O}$  de por lo menos 3 : 2, pero no más de 7 : 1, seleccionándose M de metales alcalinos y/o compuestos de amonio cuaternario;
  - b) el 0,2-10 % en peso con respecto al elemento silicio de organosilanos (A), que presentan en cada caso por lo menos un sustituyente hidrolizable, que con la hidrólisis se escinde como alcohol, que a una presión atmosférica de 1 bar presenta un punto de ebullición por debajo de 100 °C, y que en el átomo de silicio respectivo portan de uno a tres sustituyentes no hidrolizables, que presentan por lo menos un grupo amino primario, siendo cuatro el número total de los sustituyentes en los átomos de silicio respectivos de los organosilanos (A);
  - c) no más del 2 % en peso, preferentemente no más del 1 % en peso, de manera especialmente preferente no más del 0,5 % en peso con respecto al elemento silicio de organosilanos con en cada caso por lo menos un sustituyente hidrolizable, que sin embargo no son organosilanos (A);
  - d) no más del 0,5 % en peso, preferentemente no más del 0,1 % en peso con respecto al elemento silicio de organosilanos con sustituyentes hidrolizables tales que con su hidrólisis escinden halogenuros de hidrógeno;
  - e) no más del 1,0 % en peso, preferentemente no más del 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente no más del 0,1 % en peso con respecto al elemento silicio de silanos con en cada caso cuatro sustituyentes hidrolizables; y preferentemente
  - f) no más del 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente no más del 0,1 % en peso de otros compuestos que contienen silicio, que no representan ningún compuesto mencionado en a)-e),

40

siendo la relación molar de la cantidad total de organosilanos con por lo menos un sustituyente hidrolizable con respecto al elemento silicio con respecto a la cantidad total de átomos de silicio en la composición acuosa alcalina inferior a 1 : 3, ascendiendo sin embargo preferentemente por lo menos 1 : 20, de manera especialmente preferente por lo menos a 1:10.

45

La aplicación de este primer recubrimiento, que representa una capa delgada silicática libre de pigmento metálico, provoca una imprimación mejorada para la verdadera capa anti-cascarillamiento, salvaguardándose la adherencia también durante el procedimiento de conformación en caliente, es decir, también tras la silicización del aglutinante reticulado de la verdadera capa anti-cascarillamiento. Por otro lado, la capa delgada silicática libre de pigmento

metálico representa un dieléctrico aislante, que en principio empeora la soldabilidad por puntos eléctrica de aceros conformados en caliente provistos de capas anti-cascarillamiento que contienen pigmento metálico. Por consiguiente, es válido formular la laca que contiene pigmento, endurecible, de tal manera que la soldabilidad por puntos eléctrica después de la conformación en caliente del acero recubierto sea suficiente. Los requisitos en cuanto a la soldabilidad por puntos se satisfacen con mucho en el procedimiento de acuerdo con la invención, describiéndose a continuación otras formas de realización preferidas de la laca que contiene pigmento, endurecible.

Para una protección suficiente frente al cascarillamiento en el conformado en caliente del acero se prefiere que la laca endurecible que contiene pigmento en el procedimiento de acuerdo con la invención contenga el pigmento metálico aluminio con un porcentaje de por lo menos el 20 % en peso, de manera especialmente preferente por lo menos el 30 % en peso con respecto al porcentaje de sólidos. Si el porcentaje de pigmentos metálicos de aluminio se encuentra sin embargo por encima del 60 % en peso con respecto al porcentaje de sólidos, entonces resultan formulaciones de laca pastosas que, por un lado pueden aplicarse con dificultad y, por otro lado, tras el endurecimiento proporcionan recubrimientos muy quebradizos, que ya no pueden conformarse, sin que aparezcan grietas y desconchados. Preferentemente la laca contiene por lo tanto en el procedimiento de acuerdo con la invención no más del 60 % en peso de pigmentos metálicos de aluminio con respecto al porcentaje de sólidos.

Preservando la protección contra el cascarillamiento en el caso del procedimiento de conformación en caliente, se consiguen propiedades excelentes del recubrimiento proporcionado en el procedimiento de acuerdo con la invención en cuanto a la soldabilidad, en particular la soldabilidad por puntos, después de una conformación en caliente de los productos semiacabados a partir de acero, en particular cuando la relación en peso de los pigmentos metálicos de aluminio con respecto a los pigmentos metálicos de bismuto en la laca con respecto al elemento metálico respectivo se encuentra en el intervalo de 2 : 1 a 15 : 1, en particular en el intervalo de 4 : 1 a 10 : 1. Por lo tanto, pueden ajustarse preferentemente relaciones en peso de este tipo de los pigmentos metálicos entre sí en lacas del procedimiento de acuerdo con la invención.

Además, es ventajoso cuando los pigmentos metálicos de aluminio se encuentran en forma de plaquita en la laca del procedimiento de acuerdo con la invención, dado que las plaquitas de este tipo, durante la aplicación de una película húmeda de la laca tienden a superponerse y a orientarse a modo de escama a lo largo de la superficie de acero, de modo que de esta manera puede optimizarse adicionalmente la protección contra el cascarillamiento. Para ello se utilizan preferentemente aquellas plaquitas de aluminio ("*flakes*" (copos)) en la laca del procedimiento de acuerdo con la invención, que puede obtenerse comercialmente como polvo o pasta y en esta forma de administración presentan una relación de grosor con respecto a diámetro en el intervalo de 1 : 50 a 1 : 500, encontrándose el valor D50 preferentemente en el intervalo de 2 a 10  $\mu\text{m}$ . A pesar de la dimensión en forma de plaquita el valor D50 se determina a partir de distribuciones del tamaño de partícula acumulativas a partir de mediciones de dispersión de luz dinámica, indicando el valor D50 el 50 % en volumen de las partículas de pigmento que presentan un tamaño de partícula determinado experimentalmente por debajo del valor indicado.

Con respecto al tipo de los pigmentos metálicos de bismuto, en el caso del uso simultáneo de copos de aluminio se prefieren formas de partícula esféricas en la laca del procedimiento de acuerdo con la invención, para no aumentar la orientación solapante necesaria para la protección mejorada contra el cascarillamiento de los copos de aluminio.

En conjunto, en el procedimiento de acuerdo con la invención se utilizan preferentemente aquellas lacas, para las que el porcentaje de sólidos particulados, es decir, el porcentaje que comprende los pigmentos metálicos, adopta un valor D90 inferior a 50  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente inferior a 10  $\mu\text{m}$ . Este valor D90 indica que el 90 % en volumen del porcentaje de sólidos particulados presentan un diámetro por debajo del valor indicado. El valor D90 puede determinarse en muestras diluidas con disolventes adecuados de la laca por medio de curvas de distribución acumulativas ponderadas en volumen, a las que puede accederse a través de métodos de dispersión de luz dinámica.

El porcentaje total de los pigmentos metálicos de aluminio y bismuto con respecto al porcentaje de sólidos particulados de la laca asciende en un procedimiento de acuerdo con la invención preferido por lo menos al 80 % en peso, de manera especialmente preferente por lo menos al 90 % en peso y en particular preferentemente por lo menos al 95 % en peso. Con ello se garantiza que el recubrimiento de laca endurecido, por un lado, presente una conductividad eléctrica suficiente y por lo tanto una soldabilidad por puntos suficiente y, por otro lado presente una excelente protección contra el cascarillamiento durante el conformado en caliente.

El aglutinante de la laca que contiene pigmento, endurecible en el procedimiento de acuerdo con la invención se selecciona de hidrolizados/condensados de silanos y/o siloxanos así como de resinas de silicona. Como silanos son adecuados en particular silanos alcoxilados con por lo menos un enlace covalente silicio-carbono, uniéndose a través del enlace Si-C preferentemente restos alifáticos, que pueden encontrarse además también sustituidos con grupos funcionales polares tal como grupos amino, hidroxilo, carboxilo y glicidilo. Estos silanos se encuentran entonces como aglutinante en la mayoría de los casos disueltos en disolvente polares que contienen agua y pueden condensar con escisión de alcoholes, de modo que con el endurecimiento se genera una red polimérica con la formación de unidades de siloxano.

5 Aglutinantes especialmente adecuados en lacas que contienen pigmento del procedimiento de acuerdo con la invención son resinas de silicona. Las resinas de silicona se componen de unidades de siloxano y se obtienen a través de la condensación de silanos sustituidos alifáticamente de forma diferente, determinándose la estructura y el grado de reticulación de la resina de silicona esencialmente mediante el tipo y la relación de cantidad relativa de estos silanos. La caracterización de las resinas de silicona tiene lugar por lo tanto a través de la relación de los diferentes elementos constructivos fundamentales de siloxano en la red polimérica. En unidades de siloxano monofuncionales (M), se encuentra una unión Si-O, en difuncionales (D) dos uniones Si-O, en trifuncionales (T) tres uniones Si-O y en tetrafuncionales (Q) cuatro uniones Si-O. En el procedimiento de acuerdo con la invención para la laca endurecible que contiene pigmento se prefieren resinas de silicona altamente reticuladas, que se componen de unidades de siloxano T- y D-funcionales, encontrándose la relación molar de unidades de siloxano T-funcionales con respecto a unidades de siloxano D-funcionales preferentemente entre 15: 1 y 5 :1, de manera especialmente preferente entre 15: 1 y 10 :1.

15 El aglutinante de la laca, en el procedimiento de acuerdo con la invención, se encuentra preferentemente disuelto en una fase líquida. Las resinas de silicona son habitualmente solubles adecuadamente en disolventes de poco polares a apolares tal como acetona, acetato de etilo, tolueno y xileno así como en glicol éteres. Dado que es ventajoso cuando el disolvente de la laca se escapa lentamente al secarse y endurecerse el mismo, se prefieren disolventes orgánicos que presentan puntos de ebullición por encima de 100 °C.

20 El porcentaje total del aglutinante, en particular de las resinas de silicona, en las lacas del procedimiento de acuerdo con la invención asciende preferentemente por lo menos al 80 % en peso, de manera especialmente preferente por lo menos al 90 % en peso en cada caso con respecto al porcentaje de sólidos disueltos. Como porcentaje de sólidos se entiende en el contexto de la presente invención el porcentaje libre de disolvente de una formulación, que queda como sólido tras secarse la formulación. De manera correspondiente, el porcentaje de sólidos disuelto de una formulación, es el residuo de secado descontando los porcentajes de sólidos particulados antes no disueltos en la formulación.

30 Se ha mostrado que en el procedimiento de acuerdo con la invención, para una protección adecuada contra el cascarillamiento con el conformado en caliente y una buena capacidad de lacado por electroinmersión y soldadura de los productos semiacabados de acero conformados en caliente, es preferible aplicar aquellas lacas para las que la relación en peso de pigmento metálico-aglutinante es por lo menos 1 : 3. Sin embargo, esta relación es preferentemente no superior a 3 : 2, de manera especialmente preferente no superior a 1 : 1, para poder encerrar suficientemente los pigmentos metálicos en el aglutinante endurecido y, de esta manera, conseguir recubrimientos homogéneos.

35 La aplicación de la laca que contiene pigmento, endurecible, puede tener lugar en el procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con procedimientos de aplicación conocidos en el estado de la técnica. En los casos en los que van a recubrirse productos planos de acero, la aplicación tiene lugar preferentemente en el procedimiento de aplicación con rodillos.

40 Preferentemente, en un procedimiento de acuerdo con la invención, para el ajuste de un grosor de capa de laca, que aporta una protección suficiente contra el cascarillamiento durante la conformación en caliente, puede garantizarse durante la aplicación de la laca que la película húmeda aplicada de la laca presenta un porcentaje de sólidos de por lo menos 2 g, preferentemente de por lo menos 4 g con respecto al metro cuadrado de la superficie de acero humedecida con la película húmeda. Sin embargo, preferentemente no se aplicará ninguna película húmeda de este tipo, para la que el porcentaje de sólidos se encuentre por encima de 30 g con respecto al metro cuadrado de la superficie de acero humedecida con la película húmeda, dado que, de lo contrario, se reduce fuertemente la soldabilidad de la superficie de acero conformada en caliente, recubierta de acuerdo con la invención, sin que se produzca una mejora más extensa de la protección contra el cascarillamiento en la conformación en caliente.

50 El endurecimiento de la laca aplicada como película húmeda sobre la superficie de acero provista con la capa delgada silicática se lleva a cabo en un procedimiento preferido de acuerdo con la invención a una temperatura de sustrato metálico máxima (PMT) en el intervalo de 150 °C - 250 °C.

55 Además se prefiere que en el procedimiento de acuerdo con la invención se recubran productos planos de acero, de manera especialmente preferente en forma de cintas planas o chapas.

60 En el procedimiento de acuerdo con la invención se recubren preferentemente aceros conformables en caliente. Los aceros de este tipo son por ejemplo aceros dúplex, que están aleados con cromo, níquel y Mn, así como aceros de boro-manganeso.

En una forma de realización preferida se recubren aceros de boro-manganeso con la siguiente composición de aleación en el procedimiento de acuerdo con la invención:

0,04-0,5 % en peso	carbono
0,5-3,5 % en peso	manganeso

0,01-1,0 % en peso	Cromo
0,0006-0,015 % en peso	boro
menos del 1,0 % en peso	silicio
menos del 0,2 % en peso	titanio
menos del 2,0 % en peso	aluminio
menos del 0,1 % en peso	fósforo
menos del 0,015 % en peso	nitrógeno
menos del 0,05 % en peso	azufre

el resto hierro e impurezas inevitables.

5 Además, la presente invención comprende una formulación de laca endurecible que contiene pigmento, que es especialmente adecuada para permitir, en el estado endurecido sobre un producto semiacabado de acero provisto de una capa delgada silicática, una excelente protección contra el cascarillamiento durante la conformación en caliente del acero y, además, conferir al acero recubierto, después de la conformación en caliente, una soldabilidad magnífica. Una formulación de laca de acuerdo con la invención de este tipo contiene

- 10
- a) el 10-40 % en peso, preferentemente el 20-35 % en peso de al menos una resina de silicona;
  - b) el 10-30 % en peso, preferentemente el 15-25 % en peso de aluminio particulado;
  - c) el 1-10 % en peso, preferentemente el 2-7 % en peso de bismuto particulado;
  - 15 d) el 20-60 % en peso, preferentemente el 30-50 % en peso de disolventes orgánicos;
  - e) menos del 5 % en peso de agua; y
  - f) menos del 5 % en peso de aditivos de laca convencionales seleccionados de pigmentos, materiales de relleno, agentes auxiliares de nivelación, agentes anti-deposición y/o aditivos reológicos,

20 encontrándose la relación en peso de los pigmentos metálicos de aluminio con respecto a los pigmentos metálicos de bismuto con respecto al elemento metálico respectivo en el intervalo de 2 : 1 a 15 : 1, preferentemente en el intervalo de 4 : 1 a 10 : 1.

25 El porcentaje de materiales de relleno y pigmentos, que no representan en cada caso ningún pigmento metálico, es a este respecto preferentemente inferior al 4 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 2 % en peso, en particular preferentemente inferior al 1 % en peso.

Otras formas de realización preferidas de la formulación de laca endurecible que contiene pigmento de acuerdo con la invención pueden deducirse de la descripción anterior del sistema de laca endurecible, que contiene pigmento, correspondiente, que se aplica en el procedimiento de recubrimiento de acuerdo con la invención.

30 Así mismo, la presente invención comprende un procedimiento de conformación en caliente en el que un producto semiacabado de acero se recubre en primer lugar en un procedimiento de acuerdo con la invención tal como se describió anteriormente y a continuación se conforma en caliente, preferentemente a una temperatura de conformación en caliente de por lo menos 800 °C.

35 Sorprendentemente se ha mostrado que los sustratos de acero recubiertos de acuerdo con la invención después de la conformación en caliente no sólo pueden soldarse por puntos de manera excelente, sino que, además permiten una estructura de capas anti-corrosión más efectiva en comparación con capas anti-cascarillamiento conformadas en caliente, que se aplican directamente, es decir, sin capa delgada silicática libre de pigmento metálico. Una estructura de laca de protección frente a la corrosión en el sentido de la presente invención comprende la aplicación de una capa de conversión inorgánica, por ejemplo una fosfatación, y/o la aplicación de sistemas de laca orgánicos, por ejemplo un lacado por electroinmersión. De este modo, se estableció por ejemplo que la deslaminación corrosiva de lacas de electroinmersión orgánicas sobre elementos constructivos de acero conformados en caliente, recubiertos de acuerdo con la invención, puede reducirse significativamente. Este es en particular el caso cuando la formación de la capa delgada silicática antes de la aplicación de la capa anti-cascarillamiento se aplicó en forma de la laca endurecible que contiene pigmento mediante química húmeda por medio de composiciones acuosas alcalinas tal como se describió anteriormente.

50 Por consiguiente, la presente invención comprende también un elemento constructivo de acero conformado en caliente adecuado para procedimientos de soldadura por puntos eléctrica y para la aplicación de una capa de recubrimiento de laca orgánica protectora frente a la corrosión, que presenta sobre su superficie un recubrimiento silicático en un grosor de capa total de 1 - 10 µm, conteniendo el recubrimiento silicático fases metálicas de aluminio y bismuto, que puede obtenerse mediante un procedimiento de conformación en caliente de acuerdo con la presente invención.

55 Formas de realización preferidas del elemento constructivo de acero conformado en caliente son pueden obtenerse mediante las formas de realización preferidas descritas anteriormente del procedimiento multietapa de acuerdo con la invención para la aplicación de una capa anti-cascarillamiento soldable sobre un producto semiacabado de acero



y posterior conformación en caliente del producto semiacabado para dar el elemento constructivo de acero a una temperatura de conformación en caliente de por lo menos 800 °C.

Ejemplos de realización:

5 A continuación se determinaron las propiedades de distintas capas anti-cascarillamiento después de un proceso de recocido típico para la conformación en caliente. De este modo se recubrieron chapas de acero del tipo 22MnB5 en primer lugar con o sin aplicación de una capa delgada silicática con una formulación que contenía resina de silicona y pigmento metálico de acuerdo con la Tabla 1 y se endureció a una temperatura del horno de 300 °C hasta alcanzar  
10 una PMT de 180 °C, ajustándose en cada caso un grosor de película seca de 2 µm. Las chapas de acero recubiertas de este tipo se recocieron entonces a 950 °C durante 7 minutos en el horno sin gas protector y se efectuaron las mediciones correspondientes en los recubrimientos recocidos.

	E1	E2	CE1
resina de silicona, relación molar T/D = 12,3	25,65	23,35	30,42
copos de aluminio, valor D50 = 5 µm	14,13	13,05	19,70
polvo de bismuto, valor D90 = 50 µm	2,86	16,10	-
xileno	9,25	8,52	10,97
n-butoxiopropanol	48,11	38,48	38,91
Suma	100	100	100
relación pigmento-aglutinante	0,66	1,25	0,65
relación en peso Al : Bi	4,9	0,8	-

15 Un cascarillamiento considerable o incluso la formación de una capa de calamina no pudo observarse después del recocido a 950 °C en el horno sobre ninguna chapa de acero recubierta de acuerdo con la Tabla 2.

Tabla 2  
Propiedades de la capa anti-cascarillamiento sobre acero (22MnB5) después del recocido a 950 °C durante 7 minutos

Capa delgada silicática # (50 mg/m <sup>2</sup> de Si)	E1		CE1	
	no	sí	no	sí
Adhesión <sup>1</sup>	no correcto	correcto	correcto	correcto
Protección frente a la corrosión <sup>2</sup>	correcto	correcto	no correcto	correcto
Soldabilidad <sup>3</sup>	126	120	<20	<10

La capa delgada silicática se generó mediante aplicación de una película húmeda correspondiente de una composición acuosa alcalina del 2 % en peso de silicato de potasio 28/30 y el 0,4 % en peso de 3-aminopropiltrimetoxisilano y posterior secado a 80 °C durante 15 minutos

<sup>1</sup> determinado según el ensayo de retirada de cinta adhesiva (ningún residuo de laca sobre la cinta adhesiva = correcto)

<sup>2</sup> determinado mediante ensayo de retirada de cinta adhesiva en la ranura después de fosfatación de zinc y lacado por electroinmersión (aproximadamente 20 µm de EV2007, empresa PPG) de los aceros recubiertos recocidos después de 72 horas en el ensayo de agua de condensación constante a 40 °C y 100% de humedad del aire según la norma DIN EN ISO 6270-2 residuos de laca sobre cinta adhesiva =

<sup>3</sup> número de los posibles puntos de soldadura con máquina de soldadura por puntos (DALEX PMS 11-4; corriente de soldadura 7kA, fuerza de compresión de electrodo 4,5 kN, duración de soldadura 18 periodos, electrodos de cobre F16)

20 La adhesión de los recubrimientos recocidos sobre chapas de acero se examinó por medio de ensayo de retirada de cinta adhesiva. A este respecto se muestra que la presencia adicional de bismuto en la formulación de laca reduce la adhesión del recubrimiento después del recocido a 950 °C (E1 en comparación con CE1 en cada caso sin capa delgada silicática).

25 En las chapas de acero recubiertas de acuerdo con la invención, sobre las que se aplicó antes de la aplicación de la formulación de laca de acuerdo con la Tabla 1 una capa delgada silicática, se aumentó de nuevo la debilitación de la adhesión provocada por el porcentaje de bismuto y se estableció una adherencia adecuada del recubrimiento (E1 con capa delgada silicática). Las chapas de acero recubiertas con una formulación de laca E2 y recocidas a continuación se adhirieron peor que las chapas recubiertas con la formulación de laca E1 y no se examinaron adicionalmente. Esto puede atribuirse a una relación en peso desfavorable de los pigmentos metálicos, que se  
30 caracteriza por un alto porcentaje relativo de bismuto.

La adición de un porcentaje de bismuto metálico particulado mejora sin embargo claramente la soldabilidad por puntos eléctrica. Esto independientemente de si la formulación de laca se aplicó directamente sobre la superficie de acero o sobre el primer recubrimiento silicático.

5 Ha de destacarse que todas las chapas de acero recocidas pudieron someterse a fosfatación de zinc y a lacado por electroinmersión. La estabilidad de una estructura de capas de este tipo con respecto a la deslaminación corrosiva se determinó en el ensayo de agua de condensación. Se mostró que las chapas de acero recocidas y recubiertas posteriormente de manera correspondiente en el ensayo de retirada de cinta adhesiva alcanzaban un buen resultado cuando antes del proceso de recocido tenía lugar un primer recubrimiento de las chapas de acero con una capa delgada silicática.

10 En conjunto, las chapas de acero recubiertas de acuerdo con la invención demostraron poder soldarse por puntos de manera excelente, muy adherentes sobre el sustrato de acero y mostraron según la estructura de capas de protección frente a la corrosión, los mejores resultados anti-corrosión.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento multietapa para la aplicación de una capa anti-cascarillamiento soldable sobre acero, en el que sobre la superficie de acero metálica se genera en primer lugar una capa delgada silicática libre de pigmento metálico y a continuación se aplica una película húmeda de una laca endurecible que contiene pigmento y se endurece, en el que la laca endurecible que contiene pigmento comprende un aglutinante disuelto en una fase líquida, el hidrolizado y/o condensado de al menos un silano/siloxano y/o al menos una resina de silicona, y contiene tanto por lo menos un pigmento metálico de aluminio como por lo menos un pigmento metálico de bismuto en cada caso en forma particulada.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el porcentaje de aluminio en la laca con respecto al porcentaje de sólidos asciende por lo menos al 20 % en peso, preferentemente por lo menos al 30 % en peso, sin embargo preferentemente no supera el 60 % en peso.
3. Procedimiento de acuerdo con una o ambas de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación en peso de los pigmentos metálicos de aluminio con respecto a los pigmentos metálicos de bismuto en la laca con respecto al elemento metálico respectivo se encuentra en el intervalo de 2 : 1 a 15 : 1, preferentemente en el intervalo de 4 : 1 a 10 : 1.
4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los pigmentos metálicos de aluminio en la laca se encuentran en forma de plaquita.
5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los pigmentos metálicos de bismuto en la laca presentan una forma esférica.
6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los porcentajes de sólidos particulados de la laca presentan un valor D90 inferior a 50  $\mu\text{m}$ , preferentemente inferior a 10  $\mu\text{m}$ .
7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el porcentaje total de los pigmentos metálicos de aluminio y bismuto con respecto al porcentaje de sólidos particulados de la laca asciende por lo menos al 80 % en peso, preferentemente por lo menos al 90 % en peso y de manera especialmente preferente por lo menos al 95 % en peso.
8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el aglutinante de la laca se selecciona de al menos una resina de silicona, preferentemente de resinas de silicona que se componen de unidades de siloxano T y D-funcionales, en el que la relación molar de unidades de siloxano T-funcionales con respecto a unidades de siloxano D-funcionales se encuentra preferentemente entre 15 : 1 y 5 : 1.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que el porcentaje total de las resinas de silicona con respecto al porcentaje de sólidos disueltos de la laca asciende por lo menos al 80 % en peso, preferentemente por lo menos al 90 % en peso.
10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación en peso de pigmento metálico-aglutinante en la laca es por lo menos 1 : 3, preferentemente por lo menos 1 : 2, sin embargo no superior a 3 : 2.
11. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa delgada silicática libre de pigmento metálico se aplica mediante química húmeda y antes de la aplicación de la laca endurecible que contiene pigmento sigue preferentemente una etapa de secado.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que la capa delgada silicática libre de pigmento metálico se aplica mediante puesta en contacto de la superficie de acero metálica con una composición acuosa alcalina, que contiene
- vidrio soluble con una relación molar de  $\text{SiO}_2$  con respecto a  $\text{M}_2\text{O}$  de por lo menos 3 : 2, pero no más de 7 : 1, seleccionándose M de metales alcalinos y/o compuestos de amonio cuaternario, y
  - uno o varios organosilanos (A), que presentan en cada caso por lo menos un sustituyente hidrolizable, que con la hidrólisis se escinde como alcohol, que a una presión atmosférica de 1 bar presenta un punto de ebullición por debajo de 100 °C, y que en el átomo de silicio respectivo portan de uno a tres sustituyentes no hidrolizables, siendo cuatro el número total de los sustituyentes en los átomos de silicio respectivos de los organosilanos (A),
- siendo la relación molar de la cantidad total de organosilanos con por lo menos un sustituyente hidrolizable con respecto al elemento silicio con respecto a la cantidad total de átomos de silicio inferior a 1 : 3, sin embargo ascendiendo preferentemente por lo menos a 1 : 20.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado por que los sustituyentes no hidrolizables de los organosilanos (A) de la composición acuosa alcalina presentan por lo menos un grupo amino primario.
- 5 14. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa delgada silicática libre de pigmento metálico se aplica en una capa de recubrimiento de por lo menos  $10 \text{ mg/m}^2$ , preferentemente por lo menos  $40 \text{ mg/m}^2$ , sin embargo preferentemente de no más de  $200 \text{ mg/m}^2$  en cada caso con respecto al elemento silicio sobre la superficie de acero metálica.
- 10 15. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la película húmeda de la laca presenta un porcentaje de sólidos de por lo menos 2 g, preferentemente de por lo menos 4 g, pero preferentemente de no más de 30 g en cada caso con respecto al metro cuadrado de la superficie de acero humedecida con la película húmeda.
- 15 16. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que después de la aplicación de la laca tiene lugar una etapa de secado, ascendiendo la temperatura de sustrato metálico máxima preferentemente por lo menos a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , sin embargo preferentemente a no más de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- 20 17. Formulación de laca endurecible que contiene pigmento para la aplicación de una capa anti-cascarillamiento sobre acero que contiene
- 25 a) el 10-40 % en peso, preferentemente el 20-35 % en peso de al menos una resina de silicona;  
b) el 10-30 % en peso, preferentemente el 15-25 % en peso de aluminio particulado;  
c) el 1-10 % en peso, preferentemente el 2-7 % en peso de bismuto particulado;  
d) el 20-60 % en peso, preferentemente el 30-50 % en peso de disolventes orgánicos;  
e) menos del 5 % en peso de agua; y  
f) menos del 5 % en peso de aditivos de laca adicionales seleccionados de pigmentos, materiales de relleno, agentes auxiliares de nivelación, agentes anti-deposición y/o aditivos reológicos;
- 30 encontrándose la relación en peso de los pigmentos metálicos de aluminio con respecto a los pigmentos metálicos de bismuto con respecto al elemento metálico respectivo en el intervalo de 2 : 1 a 15 : 1, preferentemente en el intervalo de 4 : 1 a 10 : 1.
- 35 18. Procedimiento de conformación en caliente en el que un producto semiacabado de acero se recubre en primer lugar en un procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 16 y a continuación se conforma en caliente, preferentemente a una temperatura de conformación en caliente de por lo menos  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- 40 19. Elemento constructivo de acero conformado en caliente, que presenta sobre su superficie un recubrimiento silicático en un grosor de capa total de 1 -  $10 \text{ } \mu\text{m}$ , conteniendo el recubrimiento silicático fases metálicas de aluminio y bismuto, que puede obtenerse en un procedimiento de conformación en caliente de acuerdo con la reivindicación 18.