

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 119**

51 Int. Cl.:

C23C 22/17 (2006.01)

C23C 22/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2009 E 09719612 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2015 EP 2255025**

54 Título: **Proceso para revestir superficies metálicas con un agente de pasivación**

30 Prioridad:

11.03.2008 DE 102008000600

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

01.10.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DR. SCHNEIDER, MARK ANDRE y
GRÜNBERG, PETRA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 547 119 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para revestir superficies metálicas con un agente de pasivación

5 La invención se refiere a un procedimiento para el recubrimiento de superficies metálicas con una composición acuosa, la cual se diferencia de las soluciones de fosfatación, a la composición acuosa, así como a la utilización según el procedimiento conforme a la invención.

10 Recubrimientos de fosfato se emplean en gran medida como capas protectoras contra la corrosión, como auxiliar de maleado, así como base de adherencia para lacas y otros recubrimientos. Sobre todo, si se utilizan como protección para un tiempo limitado especialmente de almacenamiento y después, por ejemplo se lacan, se designan como capa de tratamiento previo antes del lacado. Sin embargo, si sobre el revestimiento de fosfato no le sigue capa alguna de laca ni de otro tipo de recubrimiento orgánico, se habla de tratamiento o pasivación en lugar de tratamiento previo. Estos revestimientos se designan también como capas de conversión cuando al menos un catión de la superficie metálica, es decir de la superficie de la parte metálica, se desprende por disolución y se utiliza para la construcción de la capa.

15 Entre los procedimientos de recubrimiento, tienen una gran importancia los denominados procedimientos de aplicación en seco ("no rinse-processes"), especialmente para el recubrimiento muy rápido de bandas en marcha continua de al menos un material metálico. Estas bandas pueden ser chapas de poca o de muy gran anchura. Sobre estas bandas, habitualmente directamente después del cincado, pero eventualmente también después de una adecuada limpieza o desengrasado y después del aclarado con agua o con un medio acuoso, así como eventualmente después de una activación de la superficie metálica, se aplica un revestimiento de fosfato por rociado con una solución de fosfatación y se seca. Un aclarado después del secado del revestimiento de fosfato podría perjudicarlo, especialmente cuando el revestimiento de fosfato no es cristalino o solo lo es parcialmente.

20 En el pasado, estos problemas se atajaban técnicamente en gran medida añadiendo níquel a la solución de fosfatación, de manera que ésta presentaba generalmente contenidos de níquel en el intervalo de 0,5 a 1,5 g/L. En el caso de la fosfatación con cinc-manganeso-níquel se elegían generalmente contenidos de cinc en el intervalo de 0,6 a 3,5 g/l y contenidos de manganeso en el intervalo de 0,4 a 2,5 g/L.

25 Sin embargo, las soluciones de fosfatación y las capas de fosfato de alto valor presentan un contenido esencial de cinc, manganeso y níquel. Especialmente debe evitarse el níquel en razón de su toxicidad y peligrosidad. Aparte de esto, son perjudiciales en este caso los inevitables contenidos de metales pesados en las aguas residuales, en el lodo de fosfato y en el polvo de lijado. Sin embargo, para el tratamiento de bandas no se dispone de procedimientos algunos que, especialmente en el caso de superficies metálicas ricas en cinc, garanticen una elevada protección contra la corrosión en blanco (protección contra la corrosión sin capas de laca/imprimación).

30 El documento DE 102006052919 A1 presenta composiciones acuosas para el tratamiento de conversión protector contra la corrosión de superficies metálicas a base de 5-50 g/L de fosfato, 0,3-3 g/L de cinc y 0,001-0,2 g/L de titanio o/y circonio en composiciones de titanio/de circonio solubles en agua.

35 A pesar del comparativamente alto contenido de fosfato, en el caso de las composiciones de la presente solicitud no se trata de soluciones de fosfatación y, en el caso de procedimientos de recubrimiento, no se trata de una fosfatación, puesto que una solución de fosfatación:

40 1. para capas de fosfato de alto valor, por ejemplo en el caso de procedimientos de fosfatación ricos en cinc o/y manganeso, requiere una activación previa, por ejemplo a base de partículas de fosfato de titanio o partículas de fosfato de cinc, para que a continuación se pueda formar una capa de fosfato de alto valor,

2. por lo regular en el caso de fosfataciones que contienen cinc, solo se puede emplear en un intervalo de valores del pH de 2 a 3,5,

45 3. habitualmente no aguanta sin perjuicios ningún contenido de composiciones de titanio o/y composiciones de circonio en total superior a 0,05 o superior a 0,1 g/L, puesto que las composiciones de titanio y las de circonio son conocidas como venenos del baño para la fosfatación,

4. en la práctica no contiene nunca una cantidad esencial de silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos,

5. rara vez contiene una pequeña cantidad de un formador de complejos, puesto que éste se considera en parte como veneno del baño,

50 6. en soluciones de baño habitualmente contiene una cantidad total de cationes en el intervalo de 3,5 a 9,5 g/L y de composiciones que contienen fósforo, en el intervalo de 5 a 20 g/L, calculado como PO₄,

7. frecuentemente contiene una elevada cantidad de compuestos alcalinos y compuestos de amonio, permaneciendo el valor del pH en el intervalo de 2,0 a 3,5, aún en el caso de comparativamente elevados contenidos de compuestos de amonio,

8. en el caso de un contenido de al menos un fluoruro complejo, normalmente solo contiene compuestos a base de fluoruro de silicio complejo,

5 9. en el caso de la fosfatación de piezas con una solución de fosfatación rica en cinc o/y manganeso, por lo menos en el tratamiento de piezas aisladas, por ejemplo por inmersión o rociado, se forman habitualmente capas cristalinas con formas cristalinas frecuentemente típicas, y

10 10. en el caso de la protección contra la corrosión en blanco, las superficies cristalinas fosfatadas con cinc presentan en el ensayo de niebla salina en superficies fosfatadas, no tratadas con laca, típicamente solo dos horas sin formación de herrumbre, debido a los poros y a la deficiente hermeticidad, mientras que los recubrimientos conformes a la invención en el ensayo de niebla salina son normalmente estables al menos durante dos días sin tratamiento adicional de laca, sin que los recubrimientos conformes a la invención sean comparativamente más gruesos que los recubrimientos fosfatados.

15 Si en casos muy raros se utiliza en una procedimiento de fosfatación un compuesto de titanio o/y de circonio, los contenidos de estos compuestos son en total típicamente inferiores a 0,2 g/L. Puesto que es conocido, que contenidos mayores de estos compuestos llevan habitualmente a perturbaciones de los recubrimientos, especialmente en superficie ricas en aluminio. Solo muy rara vez se añade un formador de complejos a una solución de fosfatación. Si en casos muy raros, en un procedimiento de fosfatación se utiliza un silano en una solución de fosfatación, los contenidos son muy bajos. Pero una combinación de estos aditivos citados no se emplea nunca en una fosfatación.

20 El documento WO 96/07772 A1 describe composiciones líquidas, acuosas, ácidas, a base de aniones de complejos de fluoruro, cationes bi- o tetra-valentes de Co/Mg/Mn/Zn/Ni/Sn/Cu/Zr/Fe/Sr, fosfonato y polímero orgánico.

25 El documento EP 1 205 580 A1 se refiere a chapas de acero tratadas químicamente con una capa que contiene cinc y con un recubrimiento de conversión a base de un compuesto de manganeso complejo, soluble en agua o un compuesto de titanio complejo insoluble en agua, así como de al menos un ácido orgánico, en donde el recubrimiento de conversión es secado sin aclarado y en donde la composición para el recubrimiento de conversión contiene manganeso, titanio, ácido fosfórico o fosfato, fluoruro y al menos un ácido orgánico o/y su sal y presenta un valor de pH en el intervalo de 1 a 6.

El documento WO 02/24975 A1 da a conocer composiciones ácidas, líquidas, acuosas, a base de aniones de complejos de fluoruro, cationes bi- o tetra-valentes de Co/Mg/Mn/Zn/Ni/Sn/Cu/Zr/Fe/Sr, fosfato, fosfonato y polímero orgánico.

30 El documento 102005015573 A1 protege un procedimiento para el recubrimiento de superficies metálicas con una composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano con contenidos de compuesto que contiene Ti/Hf/Zr/Al/B y cationes, así como al menos un compuesto más.

35 El documento WO 2004/053183 A2 se refiere a composiciones líquidas acuosas a base de ácidos que contienen fluoro complejo, ácidos carboxílicos orgánicos solubles en agua, fosfato, tanino y compuestos aminofenólicos polímeros.

40 Una y otra vez se comprobó que el comportamiento de las composiciones acuosas conformes a la invención y las propiedades de sus recubrimientos en comparación con soluciones de fosfatación y sus capas de fosfato son tan diferentes, que en el caso de las composiciones acuosas conformes a la invención y sus procedimientos de recubrimiento no se puede hablar de una fosfatación. A pesar de ello, en el procedimiento conforme a la invención se trata de un procedimiento de recubrimiento de conversión de tipo 1.

45 Existía por tanto el problema de proponer un procedimiento de recubrimiento, con el cual la capa protectora contra la corrosión creada con una composición acuosa, sin recubrimiento con una laca/imprimación presente una buena protección contra la corrosión (= protección contra la corrosión en blanco), especialmente sobre una banda metálica. Puesto que la bobina de la banda debe poder ser elaborada habitualmente por el productor del acero en la subsiguiente procedimiento de elaboración sin deposiciones de herrumbre. Junto a esto, para algunas formas de ejecución es/son ventajosas una buena maleabilidad o/y también una buena estabilidad frente a los álcalis en la limpieza suavemente alcalina o/y en el caso de un maleado con emulsiones alcalinas. Eventualmente, el recubrimiento debe presentar también una buena protección contra la corrosión, a ser posible también después del maleado, y también a ser posible una buena adherencia de la laca.

50 El problema se soluciona con un procedimiento para el recubrimiento y la pasivación de superficies metálicas con una composición acuosa en forma de solución o de dispersión, en el cual la composición contiene

6 a 400 g/L de al menos un fosfato calculado como PO₄,

3 a 200 g/L de al menos un compuesto de titanio o/y de circonio,

1 a 200 g/L de al menos un formador de complejos seleccionado del grupo de compuestos a base de ácido fosfónico, fitina y tanino, siendo el contenido de compuestos a base de ácido fosfónico 0 ó 1 a 200 g/L, y siendo el contenido de compuestos a base de fitina o/y tanino 0 ó 0,05 a 30 g/L, así como

5 3,5 a 100 g/L de cationes de aluminio, cromo(III) o/y cinc o/y o de al menos un compuesto con un contenido de aluminio, cromo(III) o/y cinc calculado como metal, y

en el cual una película húmeda de la composición acuosa se aplica en seco sobre las bandas o chapas metálicas sin que la película húmeda o la película aplicada en seco se aclare con agua.

Habitualmente, la composición acuosa conforme a la invención será una solución, siempre que no se añadan partículas o/y una emulsión, mientras que esta solución sea estable y no tienda a precipitaciones.

10 El término "aditivo", respectivamente "añadir" en el sentido de esta solicitud significa que al menos una vez se añade una sustancia de este tipo o una mezcla de sustancias de este tipo.

15 La composición conforme a la invención y el procedimiento conforme a la invención sirven en este caso especialmente para la pasivación de la superficie metálica, pero también se pueden emplear para el tratamiento previo de un subsiguiente recubrimiento, por ejemplo con un recubrimiento orgánico, y para otros objetivos. Como pasivación en el sentido de esta solicitud de patente se entiende el recubrimiento de superficies metálicas, en las que normalmente no se aplica ningún recubrimiento orgánico ulterior para la protección duradera a la corrosión. Sin embargo, la pasivación no excluye que en algunos casos posteriormente se aplique(n) al menos un recubrimiento orgánico tal como, por ejemplo, una imprimación o incluso un sistema de lacas o/y un pegamento.

20 Preferentemente, la composición acuosa conforme a la invención contiene cationes de aluminio, cromo(III), hierro, manganeso o/y cinc o/y al menos un compuesto con un contenido de aluminio, cromo(III), hierro, manganeso o/y cinc. La composición de partida conforme a la invención, es decir especialmente el concentrado reciente o/y la composición de baño reciente, pero frecuentemente también la solución de compleción que se añade al baño en caso necesario, especialmente para mantener el baño listo para su uso, contiene en muchas formas de ejecución preferentemente un contenido esencial de cationes o/y al menos un compuesto de aluminio, cromo(III), hierro, manganeso o/y cinc. En muchas formas de ejecución, junto a los cationes o/y compuestos de aluminio, cromo(III), hierro, manganeso, titanio, cinc o/y circonio no contiene ningún otro o ningún contenido esencial de otros cationes de metales pesados o/y compuestos de metales pesados junto a los recién citados. Frecuentemente tampoco contiene cantidad alguna de cromo. Sin embargo, en contacto con las instalaciones, con las superficies metálicas a recubrir o/y por arrastre de impurezas la composición puede tener frecuentemente otros cationes y/o compuestos. Por lo tanto, la composición originalmente exenta de cromo puede contener también trazas o a veces incluso pequeñas cantidades, por ejemplo de cromo o/y compuestos de cromo o/y cationes/compuestos de otros ennobecedores del acero. La composición contiene preferentemente un contenido total de cationes de aluminio, cromo(III), hierro, manganeso o/y cinc o/y al menos un compuesto con un contenido de aluminio, cromo(III), hierro, manganeso o/y cinc en el intervalo de 3,5 a 100 g/L, calculado como metal. La composición contiene preferentemente un contenido total de cationes de aluminio, cromo(III) o/y cinc o/y al menos de un compuesto con un contenido de aluminio, cromo(III) o/y cinc en el intervalo de 3,5 a 100 g/L, calculado como metal. De forma muy preferida, los contenidos de aluminio, cromo(III), hierro, manganeso o/y cinc, respectivamente de aluminio, cromo(III) o/y cinc se sitúan en el intervalo de 3,5 a 90, de 3,5 a 80, de 3,5 a 70, de 3,5 a 60, de 3,5 a 50, de 4 a 40, de 4,5 a 35, de 5 a 30, de 5,5 a 25, de 6 a 20 o de 8 a 14 g/L, calculado como metal. Particularmente preferido es un contenido de cromo(III) como cationes o/y como compuestos de cero, de aproximadamente cero o en el intervalo de 0,01 a 30, de 0,1 a 20, de 0,3 a 12, de 0,5 a 8, de 0,8 a 6 ó de 1 a 3 g/L, calculado como metal. De modo particularmente preferido, la composición conforme a la invención se compone en relación a los cationes o/y al metal que contienen los compuestos solo de cationes de aluminio, cromo(III) o/y cinc o/y al menos de un compuesto con un contenido de aluminio, cromo(III) o/y cinc. El contenido de cromo (VI) como cationes o/y como compuestos puede ser especialmente cero, aproximadamente cero o estar en el intervalo de 0,01 a 8, de 0,05 a 5, de 0,1 a 3 ó de 0,3 a 1 g/L, calculado como metal. Preferentemente, al menos 60%, al menos 80%, al menos 90% o incluso al menos 95% de estos cationes y compuestos son aquellos a base de aluminio o/y cinc. El contenido de tales cationes y compuestos se puede variar en amplio margen. Eventualmente, éstos se pueden presentar formando complejo. En este caso, también se puede tener en cuenta que, debido al efecto decapante, el componente principal de la superficie metálica tal como, por ejemplo, cinc en superficies cincadas, hierro en superficies de acero y aluminio en superficies de aluminio puede aumentar en pequeñas cantidades en el caso de mayor duración de paso de la carga, puesto que el componente principal se completa solo debido al efecto decapante. Particularmente preferido es que la composición conforme a la invención contenga esencialmente solo cationes de aluminio, titanio, cinc o/y circonio, respectivamente que solo se añadan éstos a la composición. Particularmente preferido es que a la composición conforme a la invención en relación a los cationes o/y al metal que contienen los compuestos solo se añadan cationes o/y compuestos de aluminio, cromo(III), titanio, cinc o/y circonio. Muy particularmente preferido es que la composición conforme a la invención contenga solo, o esencialmente solo, titanio y cinc o titanio y aluminio, respectivamente se añadan a la composición. Particularmente preferido es que a la composición conforme a la invención en lo referente a los cationes o/y al metal que contienen los compuestos se añadan solo cationes o/y compuestos de aluminio, cromo(III), titanio, cinc o/y circonio. En este caso pueden aparecer eventualmente otros tipos de cationes, especialmente trazas

de impurezas, impurezas arrastradas o/y impurezas procedentes de las instalaciones o/y sustratos, extraídas por el decapante.

5 En la mayoría de las formas de ejecución el contenido de cationes o/y de al menos un compuesto de metales alcalinotérreos es aproximadamente cero o está en el intervalo de 0,001 a 1,5 g/L, de 0,003 a 1 g/L, de 0,01 a 0,5 g/L o de 0,03 a 0,1 g/L, calculado como el respectivo metal. Cuando el contenido de estos cationes/compuestos es muy bajo, no cabe esperar desventajas. Cuando el contenido de estos cationes/compuestos es demasiado alto, 10 peligra la estabilidad de la solución y cabe esperar mermas en la protección contra la corrosión. Habitualmente estorban los contenidos de metales alcalinotérreos, si producen precipitaciones. En razón de los contenidos de fluoruro (incluido fluoruro complejo) se pueden producir fácilmente precipitaciones con el metal alcalinotérreo. En la mayoría de las formas de ejecución el contenido de cationes o/y de al menos un compuesto de al menos un metal 15 alcalino es aproximadamente cero o está en el intervalo de 0,001 a 1,5, de 0,01 a 1, de 0,1 a 0,5, de 0,02 a 0,15 g/L calculado como el respectivo metal. En todo caso, no molestan mucho pequeños contenidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, si están contenidos en el orden de magnitud de los contenidos del agua de ciudad.

15 La composición acuosa conforme a la invención presenta ventajosamente un contenido de fosfato en el intervalo de 6 a 400 g/L calculado como PO_4 . De forma particularmente preferida el contenido de fosfato de la composición se sitúa en el intervalo de 6 a 350, de 12 a 300, de 18 a 280, de 25 a 260, de 30 a 240, de 40 a 220, de 50 a 200, de 60 a 180, de 70 a 160, de 85 a 140 o de 100 a 120 g/L. Si el contenido de fosfato es demasiado bajo, la protección 20 contra la corrosión es baja. Ventajosamente, una adición de fosfato se sitúa tan alta para obtener una clara mejora de la protección contra la corrosión y mantener el aspecto de la superficie. Cuando el contenido de fosfato es demasiado alto se pueden formar recubrimientos mates. Preferentemente, la relación de Al : PO_4 en composiciones, cuyo contenido de cationes o/y compuestos inorgánicos seleccionados de aquellos a base de aluminio, cromo, 25 hierro, manganeso o/y cinc, presenta predominantemente le de aquellos a base de aluminio, se sitúa en el intervalo de 1 : 10 a 1 : 25, especialmente en el intervalo de 1 : 12 a 1 : 18. Preferentemente, la relación de Zn : PO_4 en composiciones, cuyo contenido de cationes o/y compuestos inorgánicos seleccionados de aquellos a base de aluminio, cromo, hierro, manganeso o/y cinc, respectivamente a base de aluminio, cromo o/y cinc, presenta predominantemente el de aquellos a base de cinc, se sitúa en el intervalo de 1 : 4 a 1 : 20, especialmente en el 30 intervalo de 1 : 6 a 1 : 15. Preferentemente se añade fosfato como al menos un compuesto seleccionado de monofosfatos (ortofosfatos a base de PO_4^{3-} , monohidrógenofosfatos a base de HPO_4^{2-} , dihidrógenofosfatos a base de H_2PO_4^-), difosfatos, trifosfatos, pentóxido de fósforo o/y ácido fosfórico (= ácido ortofosfórico H_3PO_4). Una adición de fosfato puede ser una adición de fosfato monometálico, una adición de ácido fosfórico y metal, de ácido fosfórico y sal metálica/óxido metálico, de difosfato, de trifosfato, de polifosfato o/y de pentóxido de fósforo al agua o a una mezcla acuosa.

35 En el caso de la adición, por ejemplo de al menos un ortofosfato, de al menos un trifosfato o/y de ácido fosfórico, se ajustará un correspondiente equilibrio químico, especialmente correspondiente al valor del pH y de las concentraciones de estos aditivos. Cuanto más ácida sea la composición acuosa, tanto antes se desplaza el equilibrio químico hacia el ácido ortofosfórico H_3PO_4 , en el caso de valores más altos del pH, antes a fosfatos terciarios a base de PO_4^{3-} . En el sentido de esta solicitud fundamentalmente se pueden añadir muchos ortofosfatos diferentes. Como particularmente adecuados se han acreditado los ortofosfatos de aluminio, cromo o/y cinc. 40 Preferentemente, a la composición acuosa de añade al menos un ortofosfato con una adición total en el intervalo de 1 a 400 g/L, calculado como PO_4 , de modo particularmente preferido en el intervalo de 5 a 300, de 10 a 250, de 15 a 200, de 20 a 150, de 25 a 100, de 30 a 80 ó de 40 a 60 g/L. La adición total corresponde al contenido total.

45 La composición acuosa se puede preparar con anhídrido del ácido fosfórico P_2O_5 , con un ácido que contiene fósforo, con al menos una sal o/y un éster del ácido ortofosfórico o/y con al menos una sal o/y un éster de un ácido fosfórico condensado, eventualmente junto con al menos un metal, carbonato, óxido, hidróxido o/y una sal tal como, por ejemplo, nitrato junto con ácido fosfórico.

50 La adición de al menos un formador de complejos puede ser ventajosa o/y necesaria, cuando el valor del pH deba se incrementado al diluir la composición con agua, al recibir contenidos de iones o/y compuestos, especialmente de otro tipo de iones o/y otros compuestos o/y para la estabilización de la composición, especialmente para impedir o/y disolver las precipitaciones. Sirve para mantener disueltos en la composición un contenido incrementado de 55 compuestos, especialmente cationes tales como, por ejemplo, aluminio, cromo, hierro, manganeso, cinc o/y de cationes que son introducidos por arrastre, que son extraídos de las instalaciones por el decapante o/y que son extraídos de las superficies metálicas por el decapante. Las precipitaciones tales como, por ejemplo, de fluoruros, óxidos hidróxidos o/y fosfatos, especialmente de aluminio, hierro, manganeso o/y cinc pueden molestar puesto que se refuerza la formación de lodos. Cuando aparece una precipitación, en caso necesario se pueden añadir 60 formadores de complejos para disolver de nuevo el precipitado. El al menos un formador de complejos sirve especialmente para complejar cationes tales como, por ejemplo, de aluminio, cromo, hierro, magnesio, manganeso, titanio, cinc o/y circonio y estabilizar por ello la solución, respectivamente suspensión, especialmente con una baja acidez. Además de esto, en muchas formas de ejecución se ha acreditado una adición de al menos un formador de complejos también más o menos como protector contra la corrosión. En el caso de renovadas adiciones de formador(es) de complejos o/y con contenidos incrementados de formador(es) de complejo(s) en la composición acuosa también puede ser ventajoso añadir a la composición un compuesto casi neutro o básico para establecer un valor del pH más elevado. El término "formador de complejos" en el sentido de esta solicitud comprende también

formadores de quelatos. Como formador de complejos se emplea entonces al menos un compuesto a base de ácido fosfórico o/y a base de ácido fítico o/y a base de ácido tánico. Cuanto más elevado sea el contenido de al menos un formador de complejos, tanto más elevado puede ajustarse habitualmente el valor del pH de la composición en función de la cantidad de cationes. El contenido de formador(es) de complejo(s) puede variar en un amplio margen.

5 La composición acuosa conforme a la invención tiene un contenido total de al menos un formador de complejos en el intervalo de 1 a 200 g/L. De modo particularmente preferido el contenido total de al menos un formador de complejos se sitúa en el intervalo de 2 a 180, de 3 a 160, de 4 a 130, de 5 a 100, de 6 a 80, de 8 a 70, de 10 a 60, de 12 a 50, de 15 a 40 o de 20 a 30 g/L. Preferentemente, el contenido de formador de complejos se sitúa tan alto para que la

10 composición sea una solución estable y para que eventualmente también al diluir con agua se obtengan soluciones estables. Cuando el contenido de formador de complejos es demasiado bajo, en función de la cantidad de cationes puede llevar a un incremento del valor del pH o/y a un incremento de los contenidos de cationes o/y de compuestos puede llevar precipitaciones y, con ello, eventualmente a sedimentaciones y eventualmente a la formación de lodos. Si el contenido de formador de complejos es demasiado alto puede perjudicarse la protección contra la corrosión o/y la maleabilidad.

15 En el procedimiento conforme a la invención, a la composición acuosa se puede añadir preferentemente al menos un ácido fosfónico, al menos una sal de un ácido fosfónico o/y al menos un éster de un ácido fosfónico. La composición acuosa tiene preferentemente un contenido de al menos un compuesto a base de ácido fosfónico en el intervalo de 1 a 200 g/L, particularmente preferido en el intervalo de 0,3 a 150, de 1 a 80, de 1,5 a 50 ó de 2 a 30 g/L. De modo particularmente preferido se añade al menos un compuesto a base de ácido fosfónico tal como, por

20 ejemplo, ácido difosfónico, ácido difosfónico con una cadena alquílica, por ejemplo ácido 1-hidroxietan-1,1-difosfónico, (HEDP), ácido aminotris(metilenfosfónico) (ATMP), ácido etilendiamin-tetra(metilenfosfónico) (EDTMP), ácido dietilentriamin-penta(metilenfosfónico) (DTPMP), ácido dietilentriaminpenta(metilenfosfónico) (DTPMP), ácido hexametildiamin-tetra(metilenfosfónico) (HDTMP), ácido hidroxietil-amino-di(metilenfosfónico) (HEMPA) o/y ácido fosfonobutan-1,2,4-tricarboxílico (PBTC). Estas sustancias actúan habitualmente como formadores de complejos.

25 Preferentemente, la composición conforme a la invención contiene al menos un compuesto a base de fitina o/y tanino. A ellos pertenecen, entre otros, compuestos tales como, por ejemplo, ácido fítico, ácido tánico o/y sus derivados tales como, por ejemplo, sus sales y sus ésteres, incluidos sus compuestos modificados y sus derivados. Los compuestos sobre esta base química pueden influir frecuentemente, de modo particular, positivamente en la protección contra la corrosión. En este caso, actúan también como formadores de complejos y, en el sentido de esta

30 solicitud, se suman a los formadores de complejos. La composición, especialmente de los compuestos a base de tanino, puede oscilar claramente – por ejemplo, en función de las sustancias brutas naturales utilizadas – y de su limpieza eventualmente realizada o/y de su modificación química. Son especialmente coloreados. Preferentemente, la composición acuosa contiene al menos un compuesto a base de fitina o/y tanino con un contenido total de estos compuestos en el intervalo de 0,05 a 30 g/L, de modo particularmente preferido de 0,3 a 25 g/L ó de 1 a 20 g/L. de

35 modo muy particularmente preferido en el intervalo de 1,5 a 15 g/L ó de 2 a 10 g/L.

En el procedimiento conforme a la invención, la composición acuosa contiene preferentemente un contenido total de al menos un compuesto de titanio o/y de circonio de respectivamente al menos 5 g/L, 10 g/L, 15 g/L, 20 g/L –o 25 g/L: Este contenido total se sitúa especialmente en el intervalo de 3 a 200 g/L. Se presenta frecuentemente con un

40 contenido en el intervalo de 3 a 100 g/L de Ti o/y Zr, calculado como metal. Eventualmente, puede ser añadido parcial o totalmente como al menos un fluoruro complejo o/y puede existir previamente parcial o totalmente en la composición acuosa como al menos un formador de complejos. De modo particularmente preferido la composición acuosa tiene un contenido total de al menos un compuesto de titanio o/y compuesto de circonio en el intervalo de 3 a 160, de 3 a 130, de 4 a 100, de 5 a 80, de 6 a 60, de 8 a 50, de 10 a 40, de 15 a 30 ó de 20 a 25 g/L. De modo particularmente preferido el contenido de Ti o/y de Zr calculado como metal se presenta en la composición acuosa

45 en el intervalo de 3 a 90, de 6 a 80, de 10 a 70, de 20 a 60 ó de 35 a 50 g/L. Como compuesto de titanio o/y compuesto de circonio también puede añadirse en casos aislados al menos un compuesto que habitualmente solo es estable en medio básico, pero que también con la adición de al menos un formador de complejos tal como, por ejemplo un fosfonato o/y al menos un compuesto protector tal como, por ejemplo, un agente tensioactivo también es estable en medio ácido, presentándose entonces este compuesto en la composición acuosa complejo o/y

50 protegido. De modo particularmente preferido, como compuesto que contiene fluoruro solo se añade al menos un compuesto de titanio o/y de circonio a base de fluoruro complejo. En muchas formas de ejecución la composición contiene respectivamente al menos un fluoruro complejo o/y su sal de aluminio, titanio, cinc o/y circonio, las cuales se presentan aproximadamente como complejo de MeF_4 o/y MeF_6 . Especialmente, en el caso de superficies metálicas que contienen aluminio es importante una adición de fluoruro complejo no demasiado baja, para conseguir un efecto decapante incrementado. De modo particularmente preferido la composición acuosa tiene un contenido de

55 al menos un compuesto de titanio o/y de circonio a base de fluoruro complejo en el intervalo de 1 a 200, de 1,5 a 175, de 2 a 150, de 3 a 120, de 4 a 100, de 5 a 80, de 6 a 60, de 8 a 50, de 10 a 40, de 15 a 30 ó de 20 a 25 g/L. La adición y el contenido de al menos un compuesto de titanio o/y de circonio se sitúa preferentemente tan alto, para que se produzca una buena protección contra la corrosión en blanco y, en caso necesario, también una buena adherencia de la laca para el subsiguiente recubrimiento de laca/imprimación. Si el contenido de al menos un

60 compuesto de titanio o/y de circonio es demasiado alto y si los formadores de complejos se presentan en cantidad insuficiente, se puede llegar fácilmente a una inestabilidad del baño y, con ello, a precipitaciones. Puesto que un fluoruro, respectivamente un fluoruro complejo puede actuar también como formador de complejos. Sin embargo, en

el sentido de esta solicitud fluoruro y fluoruro complejo no se cuentan como formadores de complejos. La adición y el contenido de un compuesto de titanio se han acreditado como ventajosos, especialmente para la mejora de la protección contra la corrosión. La adición y el contenido de un compuesto de circonio, especialmente en el caso de superficies cincadas al fuego, se han acreditado como ventajosos para la mejora de la adherencia de la laca. El compuesto de titanio o/y de circonio conforme a la invención puede ser, por un lado, en muchas formas de ejecución al menos un correspondiente fluoruro complejo o/y al menos una sustancia complejada tal como, por ejemplo, un quelato de titanio, especialmente al menos un alcóxido de titanio, siendo preferidos los compuestos de titanio o/y de circonio menos reactivos. Preferentemente, la relación de peso de silano/silanol/siloxano/polisiloxano a fluoruro complejo a base de titanio o/y de circonio, calculada como silano o/y polisiloxano añadido, recalculado respectivamente como molar sobre H_2TiF_6 es menor que 2 : 1, menor que 1,5 : 1, menor que 1 : 1 ó menor que 0,5 : 1.

En algunas formas de ejecución la composición conforme a la invención contiene al menos un compuesto que contiene titanio o/y circonio exento de fluoruro como, por ejemplo, un quelato. Este compuesto puede servir de llevar el titanio o/y el circonio de otra forma a la composición y es por lo tanto una posibilidad de una fuente de un compuesto de este tipo. Un compuesto de este tipo puede mejorar claramente la protección contra la corrosión y mantener la composición acuosa en solución de forma estable. Preferentemente, la composición conforme a la invención tiene un contenido de quelatos de titanio o/y de circonio en el intervalo de 0,1 a 200 g/L, particularmente preferido en el intervalo de 1 a 150, 3 a 110, 5 a 90, 7 a 70, 10 a 50 ó 15 a 30 g/L. Especialmente, el contenido de estos compuestos se elige de modo que sobre la superficie metálica permanezca un contenido de titanio o/y de circonio en el intervalo de 3 a 60 ó 5 a 45 mg/m^2 , calculado como metal, obtenido por fluorescencia de rayos X. Un compuesto de este tipo se añade especialmente cuando no hay contenido ningún otro compuesto que contenga titanio o/y circonio en la composición conforme a la invención. Puesto que es particularmente ventajoso que en la composición conforme a la invención haya contenido al menos un compuesto que tenga titanio o/y circonio. Como compuesto de este tipo se puede emplear especialmente titanato de dihidroxo-bis-(amoniolactato)titanato.

En el procedimiento conforme a la invención la composición acuosa no contiene casi ningún **contenido de fluoruro** o un contenido de fluoruro libre F_{libre} en el intervalo de 0,01 a 5 g/L o/y un contenido en fluoruro total F_{total} en el intervalo de 3 a 200 g/L. De modo particularmente preferido la composición tiene un contenido de fluoruro libre F_{libre} en el intervalo de 0,1 a 3,5, de 0,3 a 2 ó 0,5 a 1 g/L o/y un contenido de fluoruro total F_{total} en el intervalo de 3 a 180, de 5 a 140, de 8 a 110, de 10 a 90, de 12 a 75, de 15 a 60 ó de 20 a 40 g/L. En muchas formas de ejecución a la composición conforme a la invención no se añade ningún ácido fluorhídrico, ningún monofluoruro o/y ningún bifluoruro. Entonces en la composición conforme a la invención se puede formar un contenido de ácido fluorhídrico, monofluoruro o/y bifluoruro sólo en pequeñas cantidades en virtud de las condiciones de equilibrio, a partir de al menos un fluoruro complejo o/y de su derivado. En formas de ejecución aisladas a la composición conforme a la invención se añade ácido fluorhídrico, monofluoruro o/y bifluoruro en un contenido total de 0,01 a 8 g/L calculado como fluoruro libre F_{libre} , especialmente de 0,1 a 5 ó de 0,5 a 3 g/L.

En el marco de esta invención el término "silano" debe abarcar también sus productos de hidrólisis, condensación, polimerización y reacción, es decir especialmente silanoles, siloxanos y eventualmente polisiloxanos. El término "polisiloxano" debe abarcar en este caso también los productos de condensación, polimerización y reacción del polisiloxano.

En el procedimiento conforme a la invención, la composición no tiene en algunas formas de ejecución contenido alguno de al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano y en muchas formas de ejecución, preferentemente un contenido de al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano en el intervalo de 0,1 a 200 g/L, calculado en base del silano o polisiloxano del respectivo compuesto de partida. De modo particularmente preferido tiene un contenido de al menos un compuesto a base de al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano en el intervalo de 0,5 a 180, de 1 a 160, de 2 a 140, de 3 a 120, de 4 a 100, de 5 a 90, de 6 a 80, de 8 a 70, de 10 a 60, de 12 a 50, de 15 a 40 ó de 20 a 30 g/L, calculado respectivamente en base del silano o polisiloxano del respectivo compuesto de partida. Si el contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano es demasiado bajo, se empeora la protección contra la corrosión del recubrimiento – especialmente en el caso de superficies cincadas al fuego. Si el contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano es demasiado alto, puede llevar a la inestabilidad de la solución y, con ello, a precipitaciones o/y a la humectación incompleta de la superficie metálica. Una adición y contenido de al menos un tensioactivo (agente de humectación) puede prevenir problemas en el caso de altos contenidos, pero también puede perjudicar la protección contra la corrosión del recubrimiento formado. Se encontró que un contenido de la menos un agente tensioactivo puede influir en parte muy fuertemente sobre las propiedades del recubrimiento conforme a la invención, sobre todo en la protección contra la corrosión. La protección contra la corrosión se puede mejorar claramente especialmente con menos calidades de alto valor de HDG. Para ello se añade preferentemente al menos un tensioactivo no iónico, eventualmente alternativa o adicionalmente también al menos un tensioactivo catiónico. Un segundo tensioactivo puede actuar eventualmente como inductor de disolución. Añadido especialmente como silano/silanol/siloxano o/y polisiloxano con frecuencia mejora claramente la protección contra la corrosión. En la mayoría de las formas de ejecución se añade especialmente un silano, mientras que al menos un polisiloxano se añade solo en algunas formas de ejecución o bien solo o adicionalmente con al menos un silano.

Ventajosamente, la composición contiene respectivamente al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano, especialmente a base de alcoxisilano, alquilsilano, amidosilano, aminosilano, bis-silil-silano, epoxisilano, fluorosilano,

imidossilano, iminossilano, isocianatossilano, metacrilatossilano o/y vinilossilano. Entre estos silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos se han acreditado particularmente en varias formas de ejecución aquellos en base de aminosilanos, sin embargo pudiendo ser también significativos los otros silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos aquí citados, según la forma de ejecución. Al añadir silanos o/y sus derivados, los cuales se presentan eventualmente después de la condensación ulterior especialmente con un valor de pH algo incrementado, tales como por ejemplo silanos/silanoles/siloxanos con al menos un grupo que contiene nitrógeno como, por ejemplo, de respectivamente al menos un grupo amino (= aminosilanos), grupo amido, grupo imino o/y grupo imido o/y bajo la admisión de protones con al menos un grupo amonio, estos silanos/silanoles/siloxanos contribuyen a un incremento del valor del pH. También por ello el valor del pH se puede incrementar, por ejemplo desde valores originales en el intervalo de 0,5 a 2 a valores en el intervalo de 1,5 a 4. Particularmente preferido es un contenido de silanos/silanoles/siloxanos con al menos un grupo que contiene nitrógeno como, por ejemplo, de respectivamente un grupo amino (= aminosilanos), grupo amido, grupo imino o/y grupo imido. Los alquilsilanos pueden ser especialmente di-, tri- o/y tetrafuncionales. Los alquilsilanos pueden ser especialmente sin cadena lateral orgánicamente funcional o pueden presentar especialmente un grupo en posición final, que contenga nitrógeno. Eventualmente, los alquilsilanos pueden ser sin cadena lateral, pero también pueden presentar al menos una cadena lateral con una longitud de cadena de hasta diez átomos de C. Preferentemente, la composición acuosa en algunas formas de ejecución contiene respectivamente una adición y un contenido de al menos un compuesto en base de al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano a) con al menos un grupo que contiene nitrógeno como, por ejemplo, al menos un grupo amino o un grupo amido o un grupo amonio, b) en base de bis-silano(s), c) en base de epoxisilano(s), d) en base de fluorosilano(s), e) en base de isocianatossilano(s), f) en base de metacrilatossilano(s), g) en base de vinilossilano(s), h) en base de alcoxisilanos o/y i) en base de alquilsilano, respectivamente en el intervalo de 0,5 a 160 g/L, particularmente preferido en el intervalo de 1 a 120, de 2 a 80, de 3 a 50, de 5 a 35 o de 8 a 20 g/L. Silanos particularmente preferidos son 3-aminopropiltrimetoxisilano o/y 3-aminopropiltrimetoxisilano (APS), N-[2-(aminoetil)]-3-aminopropiltrimetoxisilano (AEAPS), metilsilano, butilsilano, epoxisilano o/y tetraetoxisilano (TEOS). En algunos silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos con mayores contenidos de fluoruro se puede llegar a la formación de gas HF.

Según el tipo y grado de la polimerización como por ejemplo de una condensación también se pueden formar en este caso siloxanos o/y polisiloxanos. Alternativamente se ha mostrado que también la adición y el contenido de al menos un polisiloxano o también la adición de una combinación a base de silano y polisiloxano puede ser ventajosa.

En el procedimiento conforme a la invención la composición contiene ventajosamente al menos un monómero/oligómero/polímero/copolímero orgánico. El término copolímero abarca también en el sentido de esta solicitud copolímeros de bloque o/y copolímeros injertados. La adición y el contenido de al menos un compuesto orgánico de este tipo, preferentemente al menos en parte a base de metacrilato, epóxido, etileno, poliéster o/y uretano es significativo en algunas formas de ejecución para mejorar la protección contra la corrosión, la adherencia de la laca, la maleabilidad, el rozamiento o/y la admisión de impurezas que contienen aceite de las superficies metálicas engrasadas o/y ensuciadas. Esto último sirve frecuentemente para evitar una limpieza de las superficies metálicas engrasadas o/y ensuciadas. De este modo, una pequeña cantidad de agente de acabado de laminación procedente de un proceso de acabado, una pequeña cantidad de aceite antioxidante de un engrasado por motivos del antioxidante temporal o/y una pequeña cantidad de aceite de maleado de una instalación de maleado puede ser admitida por una superficie metálica recubierta conforme a la invención. Preferentemente, la composición acuosa tiene un contenido de al menos un monómero/oligómero/polímero/copolímero orgánico en el intervalo de 0,1 a 180 g/L, de modo particularmente preferido en el intervalo de 2 a 120, de 5 a 80, de 8 a 55 ó de 12 a 30 g/L. Preferentemente el contenido de monómero/oligómero/polímero/copolímero orgánico se sitúa tan alto que la maleabilidad mejora, disminuyendo especialmente el rozamiento durante el maleado. Preferentemente, el contenido de monómero/oligómero/polímero/copolímero orgánico se sitúa tan bajo para mantener la estabilidad de la composición acuosa y quede garantizada un buen aspecto de la superficie del recubrimiento, de modo que no se formen especialmente recubrimientos mate o/y a rayas. Preferentemente la composición contiene al menos un monómero/oligómero/polímero/copolímero orgánico a base de o/y con un contenido de metacrilato, epóxido, etileno, poliéster o/y uretano. El al menos un componente aquí citado puede ser también al menos un componente de copolímero(s). Preferentemente, la composición acuosa contiene un componente de al menos un monómero/oligómero/polímero/copolímero orgánico a base de a) metacrilato, b) epóxido, c) etileno, d) poliéster o/y e) uretano respectivamente en el intervalo de 0,5 a 80 g/L, particularmente preferido en el intervalo de 2 a 60, de 5 a 50, de 8 a 40 ó de 15 a 30 g/L.

En el procedimiento conforme a la invención la composición contiene preferentemente respectivamente al menos un compuesto inorgánico o/y orgánico en forma de partículas. Partículas orgánicas pueden estar presentes especialmente como componente en el polímero/copolímero orgánico. Preferentemente, la composición acuosa tiene en algunas formas de ejecución un contenido de partículas inorgánicas o/y orgánicas en el intervalo de 0,05 a 80 g/L, particularmente preferido en el intervalo de 0,3 a 50, de 1 a 30, de 1,5 a 15 ó de 2 a 10 g/L.

Preferentemente, la composición conforme a la invención contiene al menos un compuesto inorgánico en forma de partículas a base de Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 o/y partículas anticorrosivas, las cuales presentan un diámetro medio menor que 300 nm, medido bajo un microscopio electrónico de rastreo. Las partículas inorgánicas tales como las a base de Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 o/y ZrO_2 actúan también frecuentemente como partículas con efecto barrera y eventualmente bajo la unión a la superficie metálica. En este caso, por ejemplo partículas de ZnO pueden actuar de

5 forma anticorrosiva hasta que se produzca su eventual disolución. Las partículas anticorrosivas puede ser especialmente aquellas a base, por ejemplo, de silicato, sobre todo silicato alcalino o/y silicato alcalinotérreo, pero también a base de fosfatos, fosfosilicatos, molibdatos, etc. Las partículas anticorrosivas pueden ayudar, especialmente en virtud de su función barrera o/y de la liberación de iones, a actuar de forma anticorrosiva. Preferentemente, el contenido de partículas inorgánicas es tan alto para que las partículas ejerzan una función barrera y se obtenga una protección incrementada contra la corrosión.

10 En algunas formas de ejecución la composición conforme a la invención contiene al menos un acelerador tal como, por ejemplo, al menos un acelerador seleccionado del grupo constituido por aceleradores en base de clorato, nitrito, nitrobenzenosulfonato, nitroguanidina, perborato y a menos otros compuestos inorgánicos con propiedades oxidantes, conocidos de la fosfatación. Estos compuestos pueden contribuir también a reducir o evitar la formación de hidrógeno en la superficie límite con la superficie metálica. En algunas formas de ejecución la composición acuosa contiene al menos uno de estos aceleradores en el intervalo de 0,05 a 30 g/L, particularmente preferido en el intervalo de 0,3 a 20, de 1 a 12, de 1,5 a 8 ó de 2 a 5 g/L.

15 Preferentemente, la composición conforme a la invención contiene al menos un aditivo tal como, por ejemplo, respectivamente al menos un reticulante, un desemulsionante, un emulsionante, un desespumante, un inhibidor de la corrosión o/y una cera. En caso necesario, se puede añadir al menos un aditivo como es habitual y conocido en recubrimientos de conversión, pasivaciones, respectivamente lacas/imprimaciones. Preferentemente la composición acuosa contiene al menos un aditivo con un contenido total de los aditivos en el intervalo de 0,001 a 50 g/L, particularmente preferido en el intervalo de 0,01 a 30, de 0,1 a 10, de 0,5 a 6 ó de 1 a 3 g/L.

20 El problema se soluciona, además, con un recubrimiento preparado según el procedimiento conforme a la invención, sobre una superficie metálica.

La composición comprende preferentemente:

- 1 hasta 100 g/L de Al, Cr (III) o/y Zn juntos,
- 6 hasta 400 g/L de fosfato como PO₄,
- 25 1 hasta 200 g/L de formadores de complejos a base de ácido fosfórico, fitina y tanino, pero sólo 0 ó 1 a 30 g/L a base de fitina o/y tanino,
- 3 a 100 g/L de Ti o/y Zr juntos calculados como metal,
- 0,1 a 200 o aproximadamente cero g/L de F al menos de un compuesto de flúor (F_{total}) o/y
- 0,1 a 200 g/L de compuesto(s) de silicio
- 30 así como eventualmente además al menos alguno de los demás compuestos mencionados en esta solicitud de patente.

La composición acuosa contiene de modo especialmente preferido:

- 8 a 75 g/L de Al, Cr(III) o/y Zn juntos,
- 40 a 280 g/L de fosfato como PO₄,
- 35 20 a 120 g/L de formadores de complejos a base de ácido fosfónico, fitina y tanino, pero solamente 0 ó 1 a 30 g/L a base de fitina o/y tanino,
- 3 a 60 g/L de Ti o/y Zr juntos calculados como metal,
- 5 a 120 o aproximadamente cero g/L de F de al menos un compuesto de flúor (F_{total} o/y 10 a 160 g/L de compuesto(s) de silicio
- 40 así como eventualmente además alguno de los demás compuestos mencionados en esta solicitud de patente.

Preferentemente, la relación de peso de (Al, Cr³⁺, Fe, Mn y Zn) : (Ti y Zr) o/y de (Al, Cr³⁺ y Zn) : (Ti y Zr) se sitúa en el intervalo de 0,1 : 1 a 3 : 1. De modo particularmente preferido, estas relaciones de equilibrio se sitúan en el intervalo de 0,5 : 1 a 2,5 : 1 ó de 1 : 1 a 2 : 1.

45 Junto a los contenidos añadidos, especialmente de aluminio, cromo(III), hierro, manganeso, titanio, cinc o/y circonio, pueden estar contenidos éstos y eventualmente también otros cationes en la composición conforme a la invención: por una parte por arrastre, por ejemplo de baños anteriores, por impurezas o/y por disolución por ejemplo de los materiales del depósito o de las materias prima, así como también de las superficies a recubrir, por otra parte por adición de otros cationes/compuestos con un contenido metálico como, por ejemplo, al menos de un metal alcalino, molibdeno o/y vanadio.

Preferentemente, la composición acuosa conforme a la invención está exenta o esencialmente exenta en muchas formas de ejecución de compuestos a base de ácido carboxílico, ácido acrílico, fenol, almidón, cromo(VI) o/y a base de otros metales pesados tales como, por ejemplo, aquellos en base de cromo, molibdeno, níquel, vanadio o/y wolframio. Preferentemente, en muchas formas de ejecución la composición acuosa conforme a la invención está exenta o esencialmente exenta de compuestos que se emplean en la fosfatación como aceleradores, especialmente de compuestos a base de clorato, nitrito, nitroguanidina, peróxido o/y otros aceleradores que contienen N.

Las composiciones conformes a la invención están preferentemente exentas o esencialmente exentas de cromo(VI). Pero en una parte de las composiciones conformes a la invención puede estar eventualmente también exentas o esencialmente exentas de cromo(III), especialmente entonces eventualmente exentas o esencialmente exentas de cationes o/y compuestos de cromo.

Preferentemente, la composición acuosa no contiene o solo contiene una pequeña cantidad de calcio o/y magnesio de no más que 0,5 g/L. Particularmente preferido de no más que 0,15 g/L, o/y de al menos un metal pesado tóxico, respectivamente no deseado en el medio ambiente tal como, por ejemplo, cromo de no más que 0,5 g/L, particularmente preferido de no más que 0,15 g/L. En composiciones exentas de fluoruro puede estar contenido una cierta o mayor cantidad de calcio o/y de magnesio.

La composición conforme a la invención presenta preferentemente un valor del pH aproximadamente en el intervalo de 0 a 10. El valor del pH se sitúa preferentemente en el intervalo de 0,3 a 8, de 0,5 a 6, de 0,8 a 5, de 1 a 4 ó de 2 a 3. Los concentrados presentan frecuentemente un valor del pH en 0,3 a 3, los baños frecuentemente de 1,5 a 4. El valor del pH al comienzo de los trabajos se sitúa frecuentemente, en elevadas concentraciones o/y en sistemas no agotados, en valores de 0,1 a 2, mayormente en el intervalo de 0,3 a 1. Por dilución con agua o/y por adición de determinadas sustancias básicas tales como, por ejemplo, amoníaco, de al menos un aminocompuesto (monoaminas, diaminas, triaminas, tetraminas, pentaminas y otros) o/y al menos de un compuesto poliamínico (aminocompuesto polímero), de al menos un compuesto menos ácido o en una compuesto casi neutro que contiene silicio o/y al menos un polímero/copolímero orgánico, se puede incrementar el valor del pH en un intervalo de 1 a 10, especialmente de 1,5 a 7, de 1,8 a 5 ó de 2 a 3,5, el cual es frecuentemente ventajoso. Por ello, la propia composición resulta menos corrosiva. El al menos un aminocompuesto o/y al menos un compuesto poliamínico es muy adecuado como inhibidor del decapante. Fundamentalmente, con un alto contenido de al menos un formador de complejo se puede ajustar también un valor del pH de la composición en el intervalo de 2 a casi 10, añadiéndose entonces una mayor cantidad de respectivamente al menos un compuesto casi neutro o/y básico. Para influir sobre el valor del pH se puede añadir especialmente amoníaco, al menos otro compuesto de carácter básico y eventualmente que contenga nitrógeno, al menos un compuesto básico que contiene carbonato, hidróxido o/y óxido, al menos un polímero/copolímero orgánico o/y al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano. Se pueden añadir también, por ejemplo, óxido de circonio, carbonato de manganeso o/y esencialmente polímeros o/y copolímeros neutros o básicos. El contenido de agentes casi neutros o/y básicos, que ayudan a adaptar el valor del pH y que predominantemente o solo se añaden para el fin de adaptar el valor del pH se puede situar preferentemente en cero o en el intervalo de 0,05 a 100 g/L, particularmente preferido en el intervalo de 0,2 a 60, de 1 a 40, de 2 a 25, de 3 a 18 ó de 4 a 12 g/L. En virtud de los contenidos de fluoruro o/y de silano/polisiloxano puede ser ventajoso no medir con un electrodo de vidrio, sino utilizar papel indicador del pH.

En el procedimiento conforme a la invención la composición acuosa presenta preferentemente valores de acidez libre FS (FA) en el intervalo de 2 a 25 puntos, valores de la acidez total GS (TA) en el intervalo de 20 a 45 puntos o/y valores del acidez total Fischer GSF (TAF) en el intervalo de 12 a 20 puntos. El índice de acidez S para la relación de FS : GS (FA : TA) se sitúa preferentemente en el intervalo de 0,1 a 0,6. El índice de acidez para la relación de FS : GSF (FA : TAF) se sitúa preferentemente en el intervalo de 0,2 a 1,3. De modo particularmente preferido, los valores de acidez libre FS (FA) se sitúan en el intervalo de 6 a 16 puntos, valores de la acidez total GS (TA) en el intervalo de 27 a 37 puntos o/y valores de la acidez total Fischer GSF (TAF) en el intervalo de 15 a 18 puntos. De modo particularmente preferido el índice de acidez S para la relación FS : GS (FA : TA) se sitúa en el intervalo de 0,2 a 0,5 o/y el índice de acidez S para la relación de FS : GSF (FA : TAF) se sitúa en el intervalo de 0,35 a 1,0. Estos valores son válidos para titulaciones en el caso de concentraciones de 60 g/L de sustancias sólidas y principios activos, a excepción de contenidos de amoníaco.

Una cantidad de 60 g de la composición acuosa a analizar se completa primero con agua hasta 1 litro y, por ello, se diluye. Para la determinación del ácido libre se titulan hasta el punto de inflexión 10 ml de la composición, después de diluir a 100 ml con agua totalmente desalinificada (agua VE), utilizando un procesador de titulación y un electrodo con NaOH 0,1 M. El consumo de NaOH 0,1 M por cada 10 ml de la composición diluida proporciona el valor del ácido libre (FS) en puntos.

El contenido total de iones fosfato se determina de manera que a continuación de la determinación del ácido libre, la solución de titulación después de la adición de solución de oxalato de potasio se titula utilizando un procesador de titulación y un electrodo con NaOH 0,1 N hasta el 2º punto de inflexión. El consumo de NaOH 0,1 M por cada 10 ml de la composición diluida corresponde a la acidez total según Fischer (GSF). Si este valor se multiplica por 0,71, se obtiene el contenido total de iones fosfato, calculado como P₂O₅ (véase W. Rausch: "Die phosphatierung von metallen" editorial Eugen G. Leuze 1988, págs. 300 ff.).

El denominado valor S para la relación FS: GS, respectivamente FS : GSF se obtiene por división del valor del ácido libre por el valor de la acidez total, respectivamente de la acidez total según Fischer.

5 La acidez total (GS) es la suma de los cationes divalentes contenidos, así como de los ácido fosfóricos libres y ligados (los últimos son fosfatos). Se determina por el consumo de lejía de sodio 0,1 molar utilizando un procesador de titulación y un electrodo. Este consumo por cada 10 ml de la composición diluida corresponde al número de puntos de la acidez total.

En la tabla 2 se representa una vista panorámica de los resultados de medición. Se trata de formulaciones con la misma composición de partida, en las cuales únicamente se varía el valor del pH con diferentes cantidades de amoniaco.

10 Preferentemente, para la preparación de una composición acuosa se añaden al concentrado acuoso todos o la mayoría de los compuestos que también están contenidos como aditivos en la solución en las correspondientes partes componentes. La composición del baño se prepara preferentemente a partir del concentrado acuoso por dilución con agua del concentrado acuoso con 10 a 1000% del contenido de sustancias sólidas y principios activos del concentrado. Pero también una solución o dispersión altamente concentrada o/y no diluida se puede emplear
15 ventajosamente en algunas formas de ejecución.

Todos los materiales metálicos con sus superficies metálicas pueden ser recubiertos. Preferentemente se recubren las superficies metálicas de aluminio, hierro, cobre, magnesio, titanio, cinc, estaño o/y sus aleaciones, especialmente superficies de cinc, acero, cincadas al fuego (hot dip galvanized, HDG), cincadas electrolíticamente, superficies de Galvalume®, Galfan® o/y Alusi®. La composición conforme a la invención se ha acreditado
20 extraordinariamente sobre todo en el caso de superficies metálicas ricas en cinc o/y aluminio. Para superficies de materiales de hierro y acero se han recomendado especialmente composiciones con un valor del pH en el intervalo de 4 a 10, especialmente de al menos 5 o incluso de al menos 7, para evitar un rápido inicio de herrumbre (Flash Rusting). Los componentes metálicos recubiertos según el procedimiento conforme a la invención se pueden utilizar especialmente en vehículos, como elementos arquitectónicos en la construcción o para el acabado de aparatos y
25 máquinas tales como, por ejemplo, aparatos domésticos.

El recubrimiento preparado conforme a la invención puede presentar una composición del recubrimiento variable en amplios márgenes. Especialmente se puede caracterizar porque contiene:

	Al, Cr o/y Zn calculado como metal	1 a 100 mg/m ² ,
	Ti o/y Zr juntos calculado como metal	1 a 100 mg/m ² ,
30	Compuesto(s) de Si calculado como metal	0,1 a 25 mg/m ² ,
	o/y P ₂ O ₅	3 a 400 mg/m ² ,

De modo particularmente preferido, el recubrimiento conforme a la invención contiene:

	Al, Cr o/y Zn calculado como metal	10 a 70 mg/m ² ,
	Ti o/y Zr juntos calculado como metal	10 a 70 mg/m ² ,
35	Compuesto(s) de Si calculados como metal	1 a 15 mg/m ² ,
	o/y P ₂ O ₅	80 a 220 mg/m ² .

40 Estos contenidos se pueden determinar mediante un procedimiento analítico de fluorescencia por rayos X en una chapa recubierta, cortada adecuadamente. En este caso, la relación de peso de (Al, Cr³⁺ y Zn) : (Ti y Zr) de la composición de recubrimiento se puede situar en el intervalo de 0,5 : 1 a 1,8 : 1, particularmente preferido en el intervalo de 0,9 : 1 a 1,4 : 1.

El peso de la capa formada conforme a la invención puede variar en amplios márgenes. Se puede situar en el intervalo de 0,01 a 12, de 0,05 a 10 de 0,1 a 8, de 0,3 a 6, de 0,5 a 4 ó de 0,8 a 2 g/m². En el caso de recubrimientos en instalaciones de bandas se puede situar especialmente en el intervalo de 10 a 1000 g/m², preferentemente en el intervalo de 30 a 800 o de 60 a 650 g/m², de modo particularmente preferido en el intervalo de 100 a 500 ó de 130 a 400 g/m², de modo muy preferido en el intervalo de 160 a 300 o de 200 a 250 g/m². El contenido total de titanio o/y de circonio en la película secada, en el caso del recubrimiento en instalaciones de bandas, se sitúa preferentemente en el intervalo de 1 a 100 mg/m² de Ti o/y de Zr, calculado como metal, de modo particularmente preferido en el intervalo de 10 a 60 mg/m². El contenido total de titanio y circonio se puede medir, por ejemplo por fluorescencia por rayos X. El contenido total de silicio en la película seca se sitúa en caso de recubrimiento en instalaciones de bandas preferentemente en el intervalo de 1 a 80 g/m² de Si calculado como metal, de modo particularmente preferido en el intervalo de 3 a 40 g/m². El contenido total de P₂O₅ en la película seca se sitúa en caso de recubrimiento en instalaciones de bandas preferentemente en el intervalo de 30 a 400 de P₂O₅, de modo particularmente preferido en el intervalo de 60 a 300 g/m².

El grosor de los recubrimientos conformes a la invención se sitúa frecuentemente en el caso de recubrimiento en instalaciones de banda en el intervalo de 0,01 a 5,0 μm , especialmente en el intervalo de 0,5 a 3,5, de 0,8 a 2,5 ó de 1,0 a 2,0 μm . En el recubrimiento en instalaciones de banda el grosor del recubrimiento se sitúa frecuentemente en el intervalo de 0,01 a 1,2 μm , especialmente en el intervalo de 0,1 a 1,0, de 0,2 a 0,8 ó de 0,3 a 0,6 μm .

- 5 Las composiciones acuosas según la invención presentan frecuentemente una concentración de sustancias sólidas y principios activos (concentración total) en el intervalo de 10 a 800 g/L. Un concentrado puede presentar frecuentemente una concentración total en el intervalo de 200 a 800 g/L, especialmente de 400 a 750 g/L. En caso necesario se puede diluir con agua. La dilución de un concentrado se efectúa preferentemente por un factor en el intervalo de 1,1 a 25, especialmente preferido en el intervalo de 1,5 a 16, de 2 a 10 ó de 3 a 6. El contenido de sustancias sólidas y principio activo a ajustar en la composición acuosa depende sobre todo de los sustratos a recubrir, de la correspondiente instalación y del grosor de la capa húmeda condicionada por la instalación.

- 10 En muchas formas de ejecución la composición conforme a la invención se emplea sobre una **banda** metálica en procedimientos de recubrimiento de bandas. Muchas instalaciones para bandas presentan una velocidad de banda en el intervalo de 10 a 200 m/min. Cuanto más deprisa se traslade la banda, tanto más rápida tiene que tener lugar la reacción entre la composición conforme a la invención y la superficie metálica, para no necesitar sectores demasiado largos de la instalación. El tiempo de reacción entre la aplicación de la composición y su completo secado puede durar desde la fracción de un segundo hasta aproximadamente 60 segundos. Esto puede condicionar, especialmente en las instalaciones para bandas más rápidas, que la composición acuosa sea demasiado poco reactiva y, por lo tanto, tenga que presentar una mayor acidez y un poder decapante más fuerte. Preferentemente su valor del pH se sitúa en el intervalo de 0,5 a 3,5 en el caso de procedimientos de recubrimiento de bandas. La concentración de todas las sustancias sólidas y principios activos de la composición acuosa para el recubrimiento en instalaciones de bandas se sitúa frecuentemente en el intervalo de 200 a 800 o de 300 a 650 g/L. Los contenidos de los componentes, respectivamente aditivos individuales se adaptan de forma correspondiente a los contenidos totales. Habitualmente la composición acuosa se aplica sobre la banda metálica limpia o limpiada, en forma de película húmeda, por rociado y presionado, la cual presenta frecuentemente un grosor de la película húmeda en el intervalo de 1 a 4 μm . En casos aislados, para la aplicación se puede emplear en lugar de esto un "Chemcoater" (aplicador Chem) o "Rollcoater" (aplicador de rodillo).

- 15 La mayoría de las veces la película húmeda se seca sobre las bandas o chapas metálicas (procedimiento de secado o de no aclarado). Preferentemente, el secado puede tener lugar en un intervalo de temperaturas de casi la temperatura ambiente hasta casi 75°C "Peak Metal Temperature" (PMT). La composición conforme a la invención se puede orientar, por ejemplo, por adecuada concentración y adecuado valor del pH, especialmente para un tratamiento lento o rápido en una instalación de bandas. Así ni la película húmeda ni la película secada se aclaran con agua, de manera que los cationes y compuestos extraídos por el decapante no se separan de la superficie metálica, sino que se incorporan en el recubrimiento.

- 20 En el recubrimiento conforme a la invención de piezas metálicas como, por ejemplo, sectores de chapa, piezas de fundición, cuerpos moldeados y piezas de formas complicadas el tiempo de reacción entre el primer contacto de la composición hasta su completo secado (procedimiento de no aclarado) o hasta el separar por aclarado con agua los componentes separables (procedimiento de aclarado) puede durar preferentemente 0,5 a 10 minutos. Fundamentalmente son posibles tiempos más largos. La concentración de todas las sustancias sólidas y principios activos de la composición acuosa se sitúa frecuentemente en el intervalo de 10 a 300 ó de 30 a 200 g/L. Especialmente en el caso de recubrimientos enjuagados puede ser recomendable a veces tratar los recubrimientos con una solución para después del lavado, puesto que en el aclarado con agua frecuentemente se separa mucho. En lugar de una formación de capa en algunas composiciones se puede llegar también a que en contacto con la composición conforme a la invención aparezca esencialmente solo un efecto decapante o/y solo un recubrimiento muy delgado, de manera que, por ejemplo, en el caso de superficies cincadas al fuego en los límites de grano del cinc sea reconocible el dibujo de cristalización del cinc. También esto clarifica la diferencia con una fosfatación.

- 25 Fue sorprendente, que el recubrimiento conforme a la invención en contraposición con una capa de fosfato ofrece una fuerte protección contra la corrosión en blanco, aun cuando el recubrimiento conforme a la invención es frecuentemente mucho más de delgado que una capa de fosfato, aún cuando ésta esté exenta de cromo. La protección contra la corrosión en blanco de los recubrimientos conformes a la invención es frecuentemente mejor en un factor de tiempo 20 ó 30 que en el caso de recubrimientos comparables fosfatados con cinc.

- 30 Fue sorprendente, que un contenido incrementado de amoniaco en la composición conforme a la invención no ha empeorado la protección contra la corrosión y que por un contenido de silano, especialmente en superficies cincadas al fuego, haya mejorado mucho.

- 35 Fue sorprendente, que la composición conforme a la invención con un contenido incrementado de formadores de complejos es una solución fuertemente estable, no habitual, aún con muy altos contenidos de sustancias sólidas y principios activos.

Ejemplos y ejemplos comparativos:

Los ejemplos (B) descritos a continuación y los ejemplos comparativos (VB) deben ilustrar con más detalles el objeto de la invención.

Ejemplo comparativo VB 0:

5 Se utilizaron soluciones acuosas para recubrir chapas cincadas al fuego en el recubridor de rodillo de laboratorio, las cuales sólo contenían una adición de dihidrógenofosfato de cinc (al 60%) en el intervalo de 40 a 100 g/L y una correspondiente cantidad molar de ácido ortofosfórico en agua VE. Se obtuvieron recubrimientos con aproximadamente un peso de capa de 110 a 360 mg/m² de P₂O₅. Los recubrimientos, en el ensayo neutro de niebla salina (ensayo NNS) según DIN EN ISO 9227 (ensayo de corrosión en blanco), mostraron ya después de 1 hora
10 manifestaciones de corrosión de 1 a 5% en superficie, y ya después de 8 horas, en toda la superficie capas blancas, densas, de productos de corrosión del cinc. En el ensayo de condensación de agua con clima constante según DIN EN ISO 6270 (ensayo KK) se produjo después de 2 días herrumbre blanca de hasta 10% en superficie. Tales recubrimientos no son utilizables en la industria europea para ningún empleo.

Ejemplo comparativo VB 0a:

15 En comparación con ello, se utilizó una solución acuosa con una adición de dihidrógenofosfato de cinc (al 60%) en el intervalo de 40 a 60 g/L, con la adición de una correspondiente cantidad molar de ácido ortofosfórico, unos 25 g/L de H₂TiF₆ (al 50%), unos 6 g/L de γ-APS (γ-aminopropiltriétoxissilano) y con agua VE como resto, para el recubrimiento de chapas cincadas al fuego mediante un aplicador de rodillo de laboratorio. Se obtuvieron recubrimientos de respectivamente casi 110 a 165 mg/m² de P₂O₅, 36 mg/m² de Ti y 6 mg/m² de Si. Estos recubrimientos mostraron en el ensayo neutro de niebla salina (ensayo NNS) según DIN EN ISO 9227 (ensayo de
20 corrosión en blanco) ya después de 48 a 72 horas un ataque por corrosión sobre toda la superficie de 1 a 5% en superficie, aun cuando no había cromo contenido en el recubrimiento. Para altas exigencias en la industria europea se demandan hoy día resistencias en el ensayo NSS durante 2 días, raramente durante 3 ó 4 días, con manifestaciones de corrosión ≤ 5% en superficie. Esta resistencia a la corrosión en blanco solo se alcanza habitualmente con sistemas ricos en cromo. Con los procedimientos conformes a la invención se alcanzaron resistencias a la corrosión en blanco de 2 a 5 días, variando los sustratos y las composiciones. En el ensayo de condensación de agua con clima constante según DIN EN ISO 6270 (ensayo KK) la mejora en comparación con el ejemplo comparativo VB 0 es claramente más baja que el caso del ensayo con niebla salina (ensayo NSS). Incluso después de 10 días de ensayo KK no se había producido todavía ninguna deposición de herrumbre.

30 Ejemplos conformes a la invención B2 – B6, B 9 – B 25, B 27 – B 34 y B 36 – b 42, así como ejemplos comparativos VB 1 a VB 4, así como VB 1a, VB 7a, VB 8, VB 26, VB 35, VB 43 y VB 44.

Se prepararon composiciones acuosas cuyas composiciones se reflejan en las tablas 1 como concentrados. El factor de dilución indica la dilución sobre la concentración del baño empleado, es decir de un concentrado a un baño, de manera en el caso de un concentrado se utilizaron, por ejemplo 200 g y se diluyeron con agua a 1000 g utilizando el factor de dilución 5. El aluminio se añadió como monofosfato de aluminio, el cromo como fluoruro de cromo(II) complejoado o/y fosfonato de cromo(III), el hierro como nitratohidrato de hierro(III), el manganeso como carbonato de manganeso o/y óxido de manganeso, el cinc como monofosfato de cinc o/y óxido de cinc. Como silanos se añadieron como n° 1) 3-aminopropiltriétoxissilano (APS), como n° 2) N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxissilano (AEAPS) y como n° 3) tetraetoxissilano (TEOS). Como formadores de complejos se añadieron como n° 1) ácido 1-hidroxi-1,1-difosfónico (HEDP) y como n° 2) ácido fítico. Como inhibidores se añadieron como n° 1) sal polímera de amonio cuaternario, como n° 2) sal de amonio cuaternario, como n° 3) polivinilpirrolidona y como n° 4) tetraetanolamina. Como compuesto de titanio o/y de circonio se añadieron ácido hexafluorotitanico, ácido hexafluorocircónico o titanato de dihidroxo-bis-(lactatoamónico). Como cera se añadió una emulsión de cera a base de óxido de polietileno. Para bajar más el coeficiente de rozamiento del recubrimiento conforme a la invención, se puede añadir también al menos un glicol, especialmente al menos un polietilenglicol. El ajuste del valor del pH se efectuó eventualmente mediante solución acuosa de amoniaco. Los datos del margen de ajuste del valor del pH valen al mismo tiempo para concentrados y concentraciones de baño. Al diluir los concentrados para la preparación de soluciones de baño se tuvo cuidado de que no aparecieran precipitaciones. Los concentrados y las soluciones de baño se almacenaron durante 24 horas a temperatura ambiente antes de su empleo.

50 Después se utilizaron respectivamente al menos 9 chapas de acero cincado al fuego (HDG) en los ejemplo B 2 a B 6, B 9 a B 25 y B 36 a B 42, así como en los ejemplos comparativos VB1 a VB 4, así como VB 1a, VB 7a, VB 8, VB 26, VB 35, VB 43 y VB 44, chapas de Galvalume® (AZ) en los ejemplos B 27 a B 32, chapas de Galfan® (ZA) en el ejemplo B 33, respectivamente chapas de Alusi® (AS) en el ejemplo B 34 y ejemplo comparativo VB 35. En la mayoría de los ejemplos se utilizaron chapas de un HDG (HDG/3) de alto valor, el cual se designa en las tablas como HDG, mientras que junto a él se empleó también una calidad de bobina de menor valor HDG/4”).

Las chapas se limpiaron previamente con un paño para separar en gran medida el aceite anticorrosión adherido y para conseguir una distribución más homogénea del aceite, respectivamente de otras impurezas. A continuación se limpiaron las chapas por rociado con un limpiador en polvo suavemente alcalino, exento de silicatos, hasta conseguir

una humectabilidad completa con agua. La duración de esto fue en general de 20 a 30 s. A continuación tuvieron lugar un aclarado por inmersión con agua de ciudad, 6 s de aclarado por rociado con agua de ciudad y 6 s un aclarado con agua EV. La parte principal del agua adherida se eliminó después de las chapas por presionado entre dos rodillos de goma. A continuación las chapas se secaron por soplado con aire a presión exento de aceite.

- 5 Las chapas secadas se pusieron en contacto con ayuda de un revestidor de rodillo de laboratorio con la composición acuosa a aproximadamente 25°C. El valor del pH de la composiciones se determinó con papel indicador de pH. Se aplicó una película húmeda de unos 9 a 10 µm de espesor. Por secado de esta película húmeda se formó una película seca de 0,2 a 0,6 µm de espesor. Para ello, las chapas tratadas de esta manera se secaron casi a 40 respectivamente 65°C PMT. A continuación, los bordes de las chapas recubiertas se cubrieron con cinta adhesiva habitual en el comercio para excluir efectos de canto durante el examen de la corrosión.

- 10 Las chapas recubiertas se examinaron después con el ensayo del agua de condensación en clima constante (ensayo KK) según DIN EN ISO 6270-2 y en el ensayo neutro de niebla salina (ensayo NSS) según DIN EN ISO 9227 en cuanto a su cprotección contra la corrosión en blanco. La evaluación se efectuó visualmente. Los datos de corrosión indicados corresponden a la proporción porcentual de superficie que corresponde a la superficie accesible (100%) a la carga química. En el caso de chapas Galvalume® se evaluaron "la herrmbre negra" y la "herrumbre blanca", sumadas. Los resultados de los exámenes de la corrosión indican el ancho de banda de la protección contra la corrosión, habiéndose utilizado todos los resultados de las mediciones incluidos los valores de medida que se consideran como fuera de lo corriente.

- 15 En los ejemplos comparativos VB 5 a VB 7 se pusieron en contacto chapas cincadas electrolíticamente (ZE) con típicas soluciones de fosfatación que contienen cinc, después de una limpieza suavemente alcalina, aclarado con agua del grifo y activación con titaniofosfato, La fosfatación se efectuó en los ejemplos comparativos VB 5 y VB 6 a temperaturas en el intervalo de la temperatura ambiente hasta 40°C por rociado y aclarado (procedimiento de aclarado), en el ejemplo comparativo VB 7, a 55 hasta 60°C por aplicación de rodillo y secado (procedimiento de no aclarado). Los primeros también se engrasaron con aceite o se volvieron a enjuagar.

- 20 Tabla 1: Aspecto general de las composiciones de las soluciones empleadas y su composición, así como de las propiedades de los recubrimientos preparados con ellas, así como las respectivas composiciones de comparación.

	VB 1a	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	VB 7 ^a	VB 8	B 9	B 10
Sustrato	HDG	HDG	HDG	HDG						
Zn	6,4	12,8	12,8	19,1	19,1	19,1	12,8	12,8	57,1	57,1
Al	7,4	4,9	4,9	2,4	2,4	2,4	-	-	-	-
PO ₄	105,8	107,5	107,5	109,3	109,3	109,3	55,4	55,4	248,8	248,8
P ₂ O ₅	79,1	80,4	80,4	81,7	81,7	81,7	41,4	41,4	189,9	185,9
H ₂ TiF ₆	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	162,5	162,5
Ti	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	47,5	47,5
F _{total}	50,4	50,4	50,4	50,4	50,4	50,4	50,4	50,4	113,0	113,0
Formador de complejos n°, g/L	1) 69,6	1) 34,8	1) 69,6	1) 69,6	1) 34,8	1) 21,9	1) 34,8	1) 34,8	1) 78,0	78,0
Silano n°, g/L	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 78,0	1) 156,0
NH ₃	-	-	-	-	-	-	-	17,4	45,6	35,1
Factor de dilución	5	5	5	5	5	5	5	5	10	10
Valor del pH	0,5-1	0,5-1	0,5-1	0,5-1	0,5-1	0,5-1	0,5-1	2,2-2,5	1,9-2,2	1,9-2,2
Peso de la capa mg/m ²										
Si	6	6	6	6	6	6	6	6	6	12
Ti	37	39	36	37	36	36	37	34	34	33
P ₂ O ₅	225	190	220	220	175	155	96	100	170	165
Ensayo KK 10 días	0%	0%	0%	0%	0%	0%	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ensayo KK 20 días	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	70-90%	5-15%	0%	0%
Ensayo de niebla salina 3 días	<5-10%	<5-15%	<1-10%	<1-5%	<1-10%	<1-1%	n.d.	n.d.	n.d.	<5-15%
Ensayo de niebla salina 4 días	5-10%	<5-20%	<5-10%	1-10%	<1-15%	<1-5%	10-20%	<5-80%	<5-20%	n.d.

	B 11	B 12	B 13	B 14	B 15	B 16	B 17	B 18	B 19	B 20
Sustrato	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG
Zn	57,1	25,5	38,2	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5
Mn	-	-	-	5,6	4,2	-	-	-	-	-
PO ₄	248,8	111,0	166,5	111,0	111,0	111,0	111,0	111,0	111,0	111,0
P ₂ O ₅	185,9	82,9	124,4	82,9	82,9	82,9	82,9	82,9	82,9	82,9
H ₂ TiF ₆	130	72,5	72,5	58,0	72,5	-	72,5	72,5	72,5	72,5
H ₂ ZrF ₆	-	-	-	-	-	40,6	-	-	-	-
Ti, respec. Zr	38,0	21,2	21,2	16,9	21,2	18,3	21,2	21,2	21,2	21,2
F _{total}	90,4	50,4	50,4	40,4	50,4	22,3	50,4	50,4	50,4	50,4
Formador de complejos, n ^o ., g/L	-	1) 34,8	1) 34,8	1) 17,4	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8
Formador de complejos, n ^o ., g/L	2) 104,0	-	-	2) 46,4	-	-	-	-	-	-
Silano n ^o ., g/L	152,0	3) 33,1	2) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 69,6	1) 69,6	1) 69,6
NH ₃	-	-	-	-	-	-	-	17,4	17,4	17,4
Inhibidor de corrosión n ^o ., g/L	-	-	-	-	-	-	-	1) 116,0	2) 116,0	3) 116,0
Factor de dilución	10	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Valor del pH	0,5-1	0,5-1	0,5-1	apr. 1,5	apr. 1,5	0,5-1	0,5-1	1,9-2,2	1,9-2,2	1,9-2,2
Peso de la capa mg/m ² :										
Mn	-	-	-	44	35	-	-	-	-	-
Si	4	6	6	6	6	6	6	14	19	12
Ti, respec. Zr	28	34	36	28	35	33	36	37	59	36
P ₂ O ₅	186	160	295	196	166	144	164	194	260	190
Ensayo KK 10 días	0%	1%	0%	0%	0%	1%	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ensayo KK 20 días	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<1%	0%	0%	0%
Ensayo de niebla salina 3 días	40-60%	15-20%	n.d.	n.d.	5-10%	70-100%	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ensayo de niebla salina 4 días	n.d.	n.d.	10-20%	20-40%	15-25%	n.d.	<5%	0-<5%	0-1%	0-<5%

	B 21	B 22	B 23	B 24	B 25	VB 26	B 27	B 28	B 29	B 30
Sustrato	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	AZ	AZ	AZ	AZ
Zn	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5	-	25,5	38,2	38,2	25,5
Mn	-	-	-	-	13,8	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	13,0	-	-	-	-
Cr	-	-	-	13,7	13,7	-	-	-	-	-
PO ₄	111,0	111,0	111,0	139,9	132,8	240,3	111,0	166,5	166,5	111,0
P ₂ O ₅	82,9	82,9	82,9	104,6	99,2	179,6	82,9	124,4	124,4	82,9
H ₂ TiF ₆	72,5	72,5	72,5	72,5	72,5	162,5	72,5	72,5	72,5	72,5
Ti	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	47,5	21,2	21,2	21,2	21,2
F _{total}	50,4	50,4	50,4	50,4	50,4	113,0	50,4	50,4	50,4	50,4
Formador de complejos, n ^o , g/L	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 42,5	1) 34,8	1) 69,6	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8
Formador de complejos, n ^o , g/L	-	-	-	-	-	-	-	-	2) 34,8	-
Silano n ^o , g/L	1) 34,8	1) 69,6	1) 34,8	1) 69,6	1) 69,6	1) 78,0	1,34,8	1) 69,6	1) 69,6	-
NH ₃	-	17,4	26,1	17,4	17,4	-	21,8	20,9	21,8	23,1
Cera	-	-	17,4	-	-	-	-	-	-	-
Tanino	-	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Inhibidor de corrosión n ^o , g/L	4) 111,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Factor de dilución	5	5	5	5	5	10	5	5	5	5
Valor del pH	1,9-2,2	1,9-2,2	2,2-2,5	1,9-2,2	1,9-2,2	0,5-1,0	1,9-2,2	1,9-2,2	1,9-2,2	1,9-2,2
Peso de la capa mg/m ²										
Si	6	13	8	13	12	6	8	8	12	<1

	B 21	B 22	B 23	B 24	B 25	VB 26	B 27	B 28	B 29	B 30
Ti	33	32	41	38	37	42	42	40	38	37
Cr	-	-	-	32	32	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	154	168	205	235	210	175	150	255	290	180
Ensayo KK 10 días	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5-10%	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ensayo KK 20 días	100%	0-25%	<1-1%	0%	0%	n.d.	0%	0%	0%	1-<5%
Ensayo de niebla salina 3 días	<5-<10%	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<5-40%	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ensayo de niebla salina 4 días	n.d.	<1-5%	1-20%	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<1%
Ensayo de niebla salina 7 días	n.d.	n.d.	n.d.	0%	0-<5%	n.d.	<1-<5%	n.d.	n.d.	1-5%
Ensayo de niebla salina 10 días	n.d.	n.d.	n.d.	0%	0-20%	n.d.	n.d.	<1-<5%	<1%	n.d.

	B 31	B 32	B 33	B 34	VB 35	B 36	B 37	B 38	B 39	B 40
Sustrato	AZ	AZ	ZA	Alusi	Alusi	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG
Zn	57,1	57,1	25,5	25,5	12,7	49,9	49,9	38,2	25,5	25,5
PO ₄	248,8	248,8	111,0	111,0	55,5	217,6	217,6	166,5	111,0	111,0
P ₂ O ₅	185,9	185,9	82,9	82,9	41,5	162,6	162,6	124,4	82,9	82,9
H ₂ TiF ₆	166,5	195,0	101,5	72,5	72,5	162,5	162,5	14,5	43,5	87,0
Ti	47,5	57,0	29,7	21,2	21,2	47,5	47,5	4,2	12,7	25,4
F _{total}	113,0	135,6	70,6	50,4	50,4	113,0	113,0	10,1	30,3	60,6
Formador de complejos, n ^o ., g/L	1) 78,0	1) 78,0	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8	1) 117,0	117,0	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8
Silano n ^o ., g/L	-	-	1) 69,6	1) 34,8	1) 34,8	1) 78,0	-	1) 34,8	1) 34,8	1) 34,8
NH ₃	51,8	62,0	23,5	26,1	21,8	52,7	59,7	-	-	-
Factor de dilución	10	10	5	5	5	10	10	5	5	5
Valor del pH	1,9-2,2	1,9-2,2	1,9-2,2	2,2-2,5	1,9-2,2	1,9-2,2	1,9-2,2	0,5-1	0,5-1	0,5-1
Peso de la capa mg/m ²										
Si	<1	<1	13	n.d.	n.d.	6	<1	6	6	6
Ti	35	36	48	n.d.	n.d.	35	35	6	20	42
P ₂ O ₅	168	185	170	n.d.	n.d.	180	180	185	158	160
Ensayo KK 10 días	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<5%	0%	0%
Ensayo KK 20 días	<5%	<5%	<1%	0%	0-15%	15-25%	0-1%	n.d.	n.d.	n.d.
Ensayo de niebla salina 3 días	n.d.	n.d.	n.d.	10-20%	20-50%	<5-50%	60-100%	70-90%	n.d.	<5-10%
Ensayo de niebla salina 4 días	<1%	<1-1%	<5%	20%	20-50%	n.d.	n.d.	n.d.	15-40%	<5-15%
Ensayo de niebla salina 7 días	<5-5%	<1-<5%	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

	B 41	B 42	VB 43	VB 44	B 45	B 46	B 47	B 48	B 49
Sustrato	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG/4	HDG/4	HDG/4	HDG
Zn	85,7	25,5	-	-	25,5	25,5	25,5	25,5	25,5
Al	-	-	9,85	9,85	-	-	-	-	-
PO ₄	373,1	111,0	104,0	104,0	111,0	111,0	111,0	148,0	111,0
P ₂ O ₅	278,9	82,9	77,7	77,7	82,9	82,9	82,9	111,0	82,9
Ti-quelato	-	107,3	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ TiF ₆	162,5	-	72,5	72,5	145,0	145,0	145,0	116,0	145,0
Ti	47,5	17,5	21,2	21,2	42,4	42,4	42,4	33,9	42,4
F _{total}	113,0	-	50,4	50,4	100,8	100,8	100,8	80,6	108,0
Formador de complejos n ^o ., g/L	2) 104,0	1) 69,6	1) 69,6	1) 69,6	1) 69,6	1) 69,6	1) 69,6	1) 69,6	1) 69,6
Formador de complejos n ^o ., g/L	-	-	-	2) 69,6	-	-	-	-	-
silano n ^o ., g/L	-	-	1) 34,8	1) 34,8	1) 69,6	1) 69,6	1) 69,6	1) 69,6	-
NH ₃	-	-	-	-	34,8	34,8	34,8	38,0	-
Reticulante n ^o ., g/L	-	0,3	-	-	-	-	1) 0,75	1) 0,75	-
Reticulante n ^o ., g/L	-	-	-	-	-	-	-	2) 1,50	-
Factor de dilución	10	5	5	5	10	10	10	10	10
Valor del pH	0,5-1	casi 2	0,5-1	0,5-1	1,9-2,2	1,9-2,2	1,9-2,2	1,9-2,2	0-0,5
Peso de la capa mg/m ²									
Si	n.d.	n.d.	6	6	n.d.	5	6	7	<1
Ti	32	35	36	36	n.d.	23	32	27	35
P ₂ O ₅	225	270	225	245	n.d.	74	98	150	162
Ensayo KK 10 días	0%	n.d.	0%	0%	10-15%	15-30%	30-70%	0%	0%
Ensayo KK 20 días	n.d.	<1%	n.d.						
Ensayo de niebla salina 3 días	10-40%	10-30%	n.d.	<5-10%	n.d.	15-40%	0-10%	0-5%	n.d.
Ensayo de niebla salina 3 días	n.d.	n.d.	<5-10%	n.d.	<5-10%	n.d.	n.d.	n.d.	20-30%

ES 2 547 119 T3

Contenidos en g/L	VB 1	VB 2	VB 3	VB 4	VB 5	VB 6	VB 7**
Sustrato	HDG	HDG	HDG	HDG	ZE	ZE	ZE
Zn	63,7	38,2	25,5	25,5	1,6	1,6	1,7
PO ₄	231,2	166,5	111,0	111,0	18,1	18,1	10,3
P ₂ O ₅	172,8	124,4	82,9	82,9	13,5	13,5	7,7
Ti, Zr, silano, polisiloxano respectivamente	0	21,2 Ti	21,2 Ti	16,9 Ti	0	0	0
Silano n ^o ., g/L	0	1) 34,8	0	0	0	0	0
Formador de complejos n ^o ., g/L	2) 69,6	0	0	0	0	0	0
H ₂ TiF ₆	0	72,5	72,5	58,0	0	0	0
F _{total}	0	50,4	50,4	40,3	0	0	0
Mn	0	0	0	0	1,9	1,9	0,85
Ni	0	0	0	0	1,3	1,3	0,31
Factor de dilución	5	5	5	5	14	14	4
Valor del pH	0,5-1	0,5-1	0,5-1	0,5-1	2,8-3,5	2,8-3,5	1,5-2,5
Peso de la capa total mg/m ²	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,8	1,8	0,3
Peso de la capa de Si	n.d.	6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Peso de la capa de Ti	n.d.	32	32	27	n.d.	n.d.	n.d.
Peso de la capa de P ₂ O ₅	240	165	115	105	n.d.	n.d.	n.d.
Tratamiento posterior, aclarado posterior	-	-	-	-	engrasado	lavado con Zr	-
Capa de Zr calculada como metal mg/m ²	-	-	-	-	-	9	-
Ensayo KK 1 día	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1% WR	40-50% WR
Ensayo KK 2 día	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<5% WR	n.d.
Ensayo KK 10 días	<5%	0%	1%	30%	n.d.	n.d.	n.d.
Ensayo KK 21 días	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<1% WR	n.d.	n.d.
Ensayo de niebla salina 1 día	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5-10% WR	20% WR	100% WR
Ensayo de niebla salina 2 días	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	20% WR	50-60% WR	n.d.
Ensayo de niebla salina 3 días	100%	5-10%	10-30%	60-70%	40% WR	n.d.	n.d.
** = Microfosfatación WR = herrumbre blanca, n.d. = no determinado							

Tabla 2: Ejemplos de acideces en el caso de composiciones aproximadamente a base de B 10 con adición reducida de silano, y medidas después de diluir a 60 g/L

	A	B	C
Valor del pH	aprox. 0,5	aprox 2	aprox. 3
Acidez libre (FS, FA)	18,0	9,9	5,3
Acidez total (GS, TA)	38,8	31,5	25,6
Acidez total _{Fischer} (GSF:TAF)	17,6	16,4	15,3
Valor de S (FS:GS,FA : TAF)	0,46	0,31	0,21
Valor de S	1,02	0,60	0,35

5 Los recubrimientos preparados conforme a la invención mostraban un peso de la capa en el intervalo de 350 a 650 mg/m² de recubrimiento total y un grosor de capa aproximadamente en el intervalo de 0,2 a 0,6 µm. Eran tan delgadas y se crearon tan deprisa que las sustancias en los recubrimientos no eran lo suficientemente cristalinas para poder ser determinadas por rayos X. Las fotografías con microscopio electrónico de rastreo de estos recubrimientos permiten reconocer esencialmente la topografía de la superficie del sustrato metálico limpia. Los recubrimientos aplicados conforme a la invención no se reflejaron significativamente de forma topográfica bajo el
10 microscopio electrónico de rastreo. Los recubrimientos son evidentemente capas homogéneas transparentes. Reproducen la superficie metálica ligeramente mate, según el sustrato y el recubrimiento, igual de bien que sin recubrimiento o con un brillo más fuerte. Los recubrimientos no tienen generalmente toque de color.

15 En una serie ulterior se aplicó una laca en polvo a base de poliéster con un grosor de capa de aproximadamente 80 µm sobre las chapas cincadas al fuego y pretratadas a base de la composición de B 10. En el subsiguiente examen de corte transversal de las chapas lacadas según DIN EN ISO 2409, antes de la acción corrosiva se obtuvo siempre un valor de Gt 0.

20 Las composiciones muestran en el ejemplo comparativo VB 1a y en los ejemplos B 2 a B 6 respectivamente aluminio y cinc, cuyos contenidos fueron variados. El ensayo KK de 10 días en los respectivos recubrimientos era inmejorable. En los ejemplos B 7 a B 13, en los cuales como catión solo contenían cinc, se variaron especialmente el contenido de PO₄, el contenido de Ti, el valor del pH, el tipo de formador de complejos y el tipo de silano. En el caso de un bajo contenido de fosfato puede disminuir la protección anticorrosiva. Esto puede perjudicar especialmente los resultados del ensayo KK. El formador de complejos 1) se comportó mejor que el formador de complejos 2). Los silanos 1) y 2) se comportaron algo mejor que el silano 3). En los ejemplos B 14 y B 15 se eligió como cationes cinc y manganeso. En este caso hay que advertir, que el contenido de manganeso no empeora la
25 protección anticorrosiva. En los ejemplos B 16 y B 17 se compara la adición de un compuesto de titanio con la adición de un compuesto de circonio. La adición de un compuesto de titanio posibilita una protección anticorrosiva claramente superior sobre superficies cincadas al fuego. En los ejemplos B 18 a B 21 se añadieron, además, diferentes inhibidores de corrosión. Los inhibidores de corrosión mejoran la protección anticorrosiva, siendo el inhibidor anticorrosivo 4) algo menos protector. La adición de tanino en el ejemplo B 22 no aportó ninguna mejora clara. En los ejemplos B 23 a B 25 y en el ejemplo comparativo VB 26 se variaron las adiciones de cationes. La adición de cromo(III) mejoraba muy claramente la protección anticorrosiva. La utilización de sólo cationes de hierro tuvo menos éxito en la protección anticorrosiva. En los ejemplos B 27 a B 32 sobre Galvalume® se puso de manifiesto una excelente protección anticorrosiva. Una adición de silano no es necesario para las superficies de Galvalume®, pero es ventajosa para una elevada protección anticorrosiva. El ejemplo B 33 manifiesta que también
35 sobre superficies de Galfan® se pueden conseguir buenos resultados de la protección anticorrosiva. En el ejemplo B 34 y ejemplo comparativo VB 35 para superficies de Alusi® debe advertirse que el contenido de cationes y de fosfato no sea demasiado bajo. En los ejemplos B 36 a B 42 y en los ejemplos comparativos VB43 y VB44 se recubrieron nuevamente superficies cincadas al fuego. En los ejemplos B 36 a B 41 se trabajó respectivamente sin silano, así como con un contenido de compuesto de titanio variable. Por la adición de silano, respectivamente por un contenido incrementado de compuesto de titanio resultó una protección anticorrosiva mejorada. El formador de complejos 1) se comporta habitualmente mejor que el formador de complejos 2). EL intercambio de complejo de fluoruro de titanio por un quelato de titanio en el ejemplo B 42 en una composición exenta de silano y exenta de fluoruro proporcionó una excelente protección anticorrosiva. En los ejemplos VB 43 y VB 44 solo se trabajó con aluminio como cationes. Los respectivos recubrimientos se presentaban de aspecto algo mate. La protección anticorrosiva era buena.

45 La protección contra la corrosión en blanco de los ejemplos conformes a la invención, determinada en el ensayo NSS, es generalmente mejor al menos por un factor de tiempo de 20 o 30 que en los revestimientos comparables fosfatados con cinc. Como causa principal de esto, se supone que el recubrimiento conforme a la invención es inusualmente cerrada y está exenta de poros.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para recubrir y pasivar superficies metálicas con una solución acuosa en forma de solución o dispersión, caracterizado porque la composición contiene
6 a 400 g/L de al menos un fosfato calculado como PO₄,
- 5 3 a 200 g/L de al menos un compuesto de titanio o/y de circonio,
1 a 200 g/L de al menos un formador de complejos seleccionado del grupo de compuestos a base de ácido fosfónico, fitina y tanino, siendo el contenido de compuestos a base de ácido fosfónico 0 ó 1 a 200 g/L, y siendo el contenido de compuestos a base de fitina o/y tanino 0 ó 0,05 a 30 g/L, así como
- 10 3,5 a 100 g/L de cationes de aluminio, cromo(III) o/y cinc o/y o de al menos un compuesto con un contenido de aluminio, cromo(III) o/y cinc, calculado como metal, y
porque una película húmeda de la composición acuosa se aplica en seco sobre bandas o chapas metálicas, sin que la película húmeda o la película aplicada en seco se aclare con agua.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición contiene adicionalmente cationes de hierro o/y de manganeso o/y al menos un compuesto con un contenido de hierro o/y manganeso.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la composición tiene un contenido total de cationes de aluminio, cromo(III), hierro, manganeso o/y circonio o/y al menos un compuesto con un contenido de aluminio, cromo(III), hierro, manganeso o/y circonio en el intervalo de 3,5 a 100 g/L, calculado como metal.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición solo contiene esencialmente cationes de aluminio, hierro, manganeso, titanio, cinc o/y circonio.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición tiene un contenido total de al menos un compuesto de titanio o/y de circonio a base de fluoruro complejo en el intervalo de 1 a 200 g/L.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición tiene un contenido de fluoruro libre F_{libre} en el intervalo de 0,01 a 5 g/L o/y un contenido de fluoruro total F_{total} en el intervalo de 3 a 180 g/L.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición contiene al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la composición tiene un contenido de al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano en el intervalo de 0,1 a 200 g/L, calculado en base del silano o polisiloxano de la respectiva composición de partida.
- 30 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición contiene al menos un aditivo tal como, por ejemplo, respectivamente al menos un reticulante, un desmulsionante, un emulsionante, un desespumante, un inhibidor de corrosión o/y una cera.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición presenta un valor de pH en el intervalo de 0 a 10.
- 35 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición presenta valores de acidez libre FS (FA) en el intervalo de 2 a 25 puntos, valores de acidez total GS (TA) en el intervalo de 20 a 45 puntos y valores de acidez total Fischer GSF (TAF) en el intervalo de 12 a 20 puntos.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como superficie metálica se tratan con la composición conforme a la invención aquellas a base de aluminio, hierro, manganeso, titanio, cinc o/y estaño, especialmente piezas, bandas o chapas.
- 40 13. Recubrimiento preparado según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12 sobre una superficie metálica.
14. Utilización de los componentes metálicos recubiertos según el procedimiento conforme a las reivindicaciones 1 a 12 en la construcción de vehículos, como elementos arquitectónicos, en la construcción o para el acabado de aparatos y máquinas tales como, por ejemplo, aparatos domésticos.
- 45