

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 880**

51 Int. Cl.:

B05D 1/18 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)
B05D 1/00 (2006.01)
B05D 1/04 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2009 E 09747849 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 2367638**

54 Título: **Procedimiento para recubrir superficies con partículas y uso de los recubrimientos producidos por este método**

30 Prioridad:

12.11.2008 DE 102008043682

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

21.10.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ETTRICH, CINDY;
SCHWAMB, MICHAEL y
WASSERFALLEN, DR. DANIEL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 548 880 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para recubrir superficies con partículas y uso de los recubrimientos producidos por este método

La invención se refiere a un procedimiento para recubrir, en particular, superficies metálicas con partículas a fin de conseguir una elevada densidad de partículas, a un recubrimiento correspondiente y al uso de los recubrimientos producidos mediante este procedimiento.

Se conocen muchos procedimientos con los que se pueden aplicar a través de sistemas líquidos partículas a, en particular, superficies metálicas. La mayoría de los procedimientos tienen el inconveniente de que las técnicas aplicadas son a menudo comparativamente engorrosas y caras para conseguir una elevada densidad de partículas en recubrimientos orgánicos o esencialmente orgánicos comparativamente gruesos. Cuanto mayor es el contenido de sólidos e ingredientes activos en la composición líquida, mayores son los problemas que se pueden presentar para depositar una mayor densidad de partículas, en particular en forma de capas definidas a partir de capas delgadas, en particular de monocapas o capas con un grosor de varios diámetros de partícula, como capa de partículas sobre la, en particular, superficie metálica y producir a partir de éstas recubrimientos correspondientemente cerrados.

En la práctica industrial actualmente corriente, este problema se resuelve mediante el empleo de barnizados catódicos por inmersión (KTL, por sus siglas en alemán) en los que, con ayuda de campos eléctricos y formulaciones de barniz correspondientemente adaptadas, se deposita sobre el sustrato una capa de acabado relativamente gruesa.

Esta técnica tiene el inconveniente de que, además de la cantidad necesaria de energía eléctrica y además de cubas de inmersión adecuadas, que conducen a un incremento de los costes, también se producen los denominados adelgazamientos en los bordes, ya que los campos eléctricos están constituidos de manera no homogénea en los bordes macroscópicos y los bordes pueden quedar recubiertos de manera desigual y eventualmente también incompleta. Además, el recubrimiento de cavidades apenas es posible o incluso es imposible debido a los problemas de contorno por las faltas de intensidad de campo eléctrico, y requiere un alto desembolso a fin de evitar estas cavidades y producir una capa cerrada.

Por ejemplo, en el caso de un electrobarnizado por inmersión (ETL, por sus siglas en alemán) como, por ejemplo, el barnizado catódico por inmersión (KTL), esta técnica presenta los siguientes inconvenientes: un baño de inmersión correspondiente, junto con todos los equipos eléctricos y mecánicos del control de la temperatura, suministro de corriente y aislamiento eléctrico, equipo de circulación y equipo para la adición, hasta la eliminación del ácido de anolito que se origina durante el recubrimiento electrolítico, y con una ultrafiltración para el reciclaje de barniz, así como los dispositivos de control, es de construcción muy costosa. La conducción del proceso requiere un esfuerzo técnico muy elevado también debido a las grandes intensidades de corriente y cantidades de energía, así como a la homogenización de los parámetros eléctricos en todo el volumen del baño y el ajuste preciso de todos los parámetros de proceso así como el mantenimiento y la limpieza de la instalación.

Es un deseo largamente perseguido formar de manera eficiente y económica recubrimientos homogéneos de, o con, un elevado número de partículas y con una elevada densidad de partículas, a fin de producir a partir de ellos recubrimientos cerrados en el mayor grado posible y esencialmente planos. Si se emplean partículas orgánicas, en muchas variantes de realización éstas pueden transformarse en película. En el caso de partículas inorgánicas como, por ejemplo, en el caso de dióxido de titanio o en el caso de óxido de aluminio se consigue a menudo con esta técnica la máxima funcionalización posible de una, en particular, superficie metálica. A menudo resulta adecuado para ello utilizar nanopartículas y/o partículas especialmente finas.

Cuando se depositan partículas orgánicas desde una dispersión sobre una superficie metálica, esto tiene habitualmente el inconveniente de que, como aditivos para la dispersión, se necesitan coadyuvantes reológicos tales como, por ejemplo, agentes humectantes y/o coadyuvantes para formación de película, a fin de aplicar una película seca de grosor lo más uniforme posible sobre superficies comparativamente rugosas. En este caso pueden aparecer defectos durante el secado y/o la formación de película, como se muestra esquemáticamente en sección transversal en la Figura 1A. En superficies técnicas que son rugosas en la microescala no se originan habitualmente sobre esquinas, bordes y depresiones distribuciones que se autorregulen, que cubran la superficie, cerradas y homogéneas, sino que el material formador de película se puede acumular en las depresiones (véase la Figura 1A), como ocurre, por ejemplo, en la aplicación sin corriente en un procedimiento de recubrimiento en bobina, por ejemplo mediante aplicación con rasqueta. Esto ha conducido a que en muchas aplicaciones tales como, por ejemplo, en el caso de procedimientos de recubrimiento en bobina, se rellenan las depresiones de microescala, mientras que el grosor del recubrimiento en los bordes y picos es mínimo e incluso algunos bordes y picos sobresalen del recubrimiento (véase la Figura 1A).

Si se depositan partículas inorgánicas en un intenso campo eléctrico con tensión aplicada externamente, esto tiene habitualmente el inconveniente de que las partículas se depositan preferiblemente en lugares con alta intensidad de campo eléctrico, lo que conduce a grosores de capa y distribuciones irregulares. Estas irregularidades en la escala micrométrica ya no resaltan tanto en el caso de procedimientos de inmersión electroforéticos debido a los elevados

grosos de capa, en el orden de magnitud de aproximadamente 20 μm (Figura 1B).

La Figura 1C reproduce de forma esquemática en sección transversal la película seca del procedimiento según la invención del recubrimiento orgánico o esencialmente orgánico sobre el, en particular, sustrato metálico, con omisión de al menos una capa de tratamiento previo y, opcionalmente, también de al menos un recubrimiento adicional, como por ejemplo una capa de barniz de color.

El documento US 2004/0157047 A1 enseña un procedimiento continuo para preparar "self-assembled multilayer coatings" (recubrimientos multicapa autoensamblados, en inglés) sobre películas orgánicas. El documento WO 96/02383 A1 describe procedimientos para formar estructuras multicapa sobre un sustrato con películas ultradelgadas de materiales iónicos diferentemente cargados. En ambos documentos se describe un apilamiento alternado con capas muy delgadas de determinadas sustancias con carga opuesta dispuestas enfrentadamente.

Por tanto, el objeto es proponer un procedimiento con el cual se puedan depositar un alto número de partículas de manera sencilla, homogéneamente, de manera que cubra la superficie y con elevada densidad de partículas sobre, en particular, superficies metálicas por medio de un sistema líquido, sin corriente y, en caso necesario, también de manera resistente al enjuague. Existía además el objeto de proponer para ello un procedimiento en varias etapas lo más sencillo posible.

El objeto se consigue con un procedimiento para recubrir sin corriente superficies metálicas de objetos, que eventualmente pueden haber sido recubiertas previamente (= superficies a recubrir) con un gran número de partículas inorgánicas insolubles en agua y/u orgánicas insolubles en agua, con formación de una capa de partículas resistente al enjuague, en el cual las partículas son aplicadas en una composición acuosa estabilizable o estable, en forma de una dispersión, sobre las superficies a recubrir y son mantenidas principalmente por fuerzas electrostáticas sobre las superficies a recubrir, caracterizado

porque primeramente se activan con un agente activante las superficies a recubrir, formándose con el agente activante sobre las superficies a recubrir una capa de activación con cargas, estando cargadas y/o resultando cargadas estas cargas opuestamente a las cargas de las partículas de la composición a aplicar posteriormente,

porque se forma sobre la superficie a recubrir una capa de activación que, en el caso de una capa de activación catiónica, se genera mediante la puesta en contacto con al menos un compuesto catiónico y que, en el caso de una capa de activación aniónica, se genera mediante la puesta en contacto con al menos una sustancia aniónica,

porque se utiliza como compuesto o compuestos catiónicos para formar la capa de activación al menos un silano protonable y/o protonado o porque se utiliza como sustancia o sustancias aniónicas para formar la capa de activación al menos un compuesto desprotonable, al menos un compuesto desprotonado y/o al menos un anión desprotonado seleccionado de a) sustancias con grupos de borato, carbonato, carboxilato, halogenuro tal como, por ejemplo, cloruro y/o fluoruro, hidróxido, fosfato, fosfonato, sulfato y/o sulfonato y b) complejos cargados negativamente y/o sus ésteres o bien c) polímero orgánico aniónico

porque las partículas aplicadas en un paso de recubrimiento con una composición que contiene partículas están cargadas y/o resultan cargadas opuestamente a las cargas de la capa de activación,

porque se utilizan como partículas dispersiones acuosas aniónicamente estabilizadas de partículas poliméricas o bien dispersiones acuosas catiónicamente estabilizadas de partículas poliméricas,

porque en uno o en cada paso de recubrimiento con una composición que contiene partículas se forma respectivamente sobre las superficies a recubrir una capa con un grosor medio de varios tamaños medios de partícula de las partículas aplicadas y, eventualmente, se transforma posteriormente en película y/o se reticula la o cada capa de partículas, produciéndose a partir de las superficies recubiertas con partículas recubrimientos esencialmente cerrados o cerrados, con un grosor de capa en el intervalo de 100 nm a 15 μm .

Preferiblemente, se aplican las partículas por medio de fuerzas electrostáticas de atracción, sobre las superficies a recubrir, con una composición acuosa estabilizable o estable en forma de una dispersión (= suspensión y/o emulsión). Preferiblemente, las partículas que han sido aplicadas, en particular electrostáticamente, con una composición acuosa estabilizable o estable en forma de una dispersión (= suspensión y/o emulsión), se sujetan a continuación sobre las superficies electrostáticamente o bien electrostáticamente y con fuerzas de van-der-Waals, enlaces covalentes y/o reacciones de complejación.

Preferiblemente, en el procedimiento según la invención, en el o en cada paso de recubrimiento con una composición que comprende partículas, con independencia de la duración ulterior de este paso de recubrimiento, se forma en cada caso sobre las superficies a recubrir una capa con un grosor medio de uno o varios tamaños medios de partícula de las partículas aplicadas.

Preferiblemente, en el caso de al menos un segundo paso de recubrimiento electrostático con una composición que contiene partículas, las partículas están y/o resultan cargadas opuestamente a las cargas de la capa de partículas respectivamente aplicada con anterioridad. Si se forman una sobre otra varias capas de partículas a partir de

composiciones que contienen partículas, estas capas están y/o resultan construidas preferiblemente de manera alternada a base de partículas que están y/o resultan cargadas positivamente con protones y/o cationes y por partículas que están y/o resultan cargadas negativamente con aniones.

5 Los objetos y/o partículas a recubrir pueden ser los hechos de cualquier material. Preferiblemente, los objetos y/o partículas tienen superficies de metal, aleación, material sintético, material compuesto, material natural, vidrio y/o cerámica. Pueden servir también como objetos cualesquiera objetos metálicos habituales, que deban ser protegidos frente a la corrosión. No obstante, en principio, pueden ser todos los objetos de en cada caso al menos un material sintético, material compuesto, material natural, vidrio, cerámica y/o material metálico, que eventualmente ya estén recubiertos, que deban ser recubiertos ahora. Por ejemplo, se pueden recubrir de manera conforme a la invención
10 elementos de material sintético para carrocerías, parachoques, equipos y edificios. Lo mismo que para los objetos rige también para las partículas, produciéndose partículas recubiertas. Esto se aplica en particular para partículas de mayor tamaño y para partículas compuestas.

15 La expresión "recubrimiento sin corriente" en el contexto de la presente solicitud significa que durante el recubrimiento con la composición que contiene partículas no se aplica desde el exterior ninguna tensión eléctrica que perjudique esencialmente la aplicación de las partículas de la composición debido a la atracción electrostática.

20 La expresión "superficie o superficies a recubrir" en el contexto de la presente solicitud significa, en particular, superficies metálicas de, en particular, objetos metálicos y/o de, en particular, partículas metálicas, que eventualmente pueden estar prerrecubiertas, por ejemplo, con un recubrimiento metálico como, por ejemplo, a base de cinc o aleación de cinc y/o con al menos un recubrimiento de una composición de pretratamiento o de tratamiento como, por ejemplo, a base de cromato, Cr^{3+} , compuesto de Ti, compuesto de Zr, silano/silanol/siloxano/polisiloxano y/o polímero orgánico.

25 Los términos "polímero" o "polímeros" en el contexto de la presente solicitud significan monómero o monómeros, oligómero u oligómeros, polímero o polímeros, copolímero o copolímeros, copolímero o copolímeros de bloque, copolímero o copolímeros de injerto, sus mezclas y sus composiciones de base orgánica y/o esencialmente orgánica. Habitualmente, los "polímero" o "polímeros" en el contexto de la presente solicitud se presentan predominantemente o por completo como polímero o polímeros y/o copolímero o copolímeros.

El término "pretratamiento" significa un tratamiento (= poner en contacto con una composición habitualmente líquida las superficies a recubrir), en donde posteriormente, eventualmente después de un recubrimiento posterior, se aplica otro recubrimiento para proteger la secuencia de capas y el objeto, como, por ejemplo, al menos un barniz.

30 Los términos "tratamiento" o "pasivación" significan una puesta en contacto de las superficies a recubrir con una composición habitualmente líquida en donde a continuación, durante cierto tiempo o de manera permanente, no se aplica otro recubrimiento protector adicional, como por ejemplo al menos un capa de barniz. En este caso se puede aplicar, por ejemplo, un aceite, una composición que contiene aceite o una composición pasivante tal como, por ejemplo, con un contenido de al menos un compuesto de titanio y/o de circonio. Si más tarde se deben dotar estas
35 superficies de manera permanente con una protección de alta calidad, estos recubrimientos del tratamiento o pasivación a menudo se eliminarán con anterioridad. Además, en determinadas fases de proceso el término "tratamiento" puede significar parcialmente también una puesta en contacto y, por ejemplo, limpieza, decapado y/o recubrimiento, con independencia de la definición antes indicada.

40 La expresión "resistente al enjuague" en el contexto de la presente solicitud significa que, en las condiciones de la instalación y secuencia de procedimiento respectivas, en cada caso el último recubrimiento como, por ejemplo, a) una capa de activación y/o b) una capa de partículas, no es eliminado por completo por un proceso de enjuaguado (= enjuague), y por lo tanto no son eliminados por completo, en el caso a) su efecto activante para el recubrimiento electrostático con las partículas a aplicar posteriormente o, respectivamente, en el caso b) un recubrimiento producido a partir de partículas, de manera que a partir de la capa de partículas se puede producir un
45 recubrimiento, preferiblemente un recubrimiento cerrado.

50 La expresión "partículas insolubles en agua" en el contexto de la presente solicitud significa que la solubilidad en agua de las partículas es tan baja que no se produce ningún traspaso, o se produce sólo un mínimo traspaso, de los componentes individuales de las partículas a la fase acuosa. Entre estas partículas insolubles en agua se cuentan también partículas estabilizadas en las que la estabilización se efectúa y/o tiene lugar en la fase acuosa y, preferiblemente, se puede lograr con al menos un emulsionante no iónico o/e iónico, y opcionalmente con al menos un agente de control de fluencia y/o con al menos un agente espesante.

55 La expresión "partículas eléctricamente conductoras" en el caso de la composición que contiene partículas en el contexto de la presente solicitud significa que la conductividad eléctrica de las partículas es tan baja que no se produce ningún menoscabo sustancial de la atracción eléctrica de las cargas opuestas entre la capa de activación y partículas o entre las partículas de diferentes capas de partículas una sobre otra.

En el procedimiento según la invención existen dos variantes de proceso básicas:

En el procedimiento según la invención se prefiere formar una capa de activación sobre la superficie a recubrir,

lo que se produce en la variante A) del procedimiento, en el caso de una capa de activación catiónica, mediante la puesta en contacto con al menos un compuesto catiónico, y en la variante B) del procedimiento, en el caso de una capa de activación aniónica, mediante la puesta en contacto con al menos un compuesto aniónico.

5 En el procedimiento según la invención se prefiere emplear como compuesto o compuestos catiónicos al menos un silano protonable y/o protonado y/o al menos un compuesto protonable y/o protonado, en particular que contenga nitrógeno, o bien emplear como compuesto o compuestos aniónicos al menos un compuesto desprotonable y/o al menos un anión desprotonado y/o al menos un compuesto desprotonable y/o desprotonado (= aniónico).

10 En la variante A) del procedimiento, la capa de activación está y/o resulta cargada positivamente con protones y/o cationes (= generación de carga positiva), como por ejemplo con al menos un catión de al menos un compuesto de amonio cuaternario y/o con al menos un ácido, y la primera capa de partículas aplicada sobre la misma de una composición que contiene partículas está y/o resulta correspondientemente cargada negativamente con aniones, en particular grupos aniónicos tales como, por ejemplo, grupos carboxilato y/o grupos hidróxido - o bien, a la inversa, en la variante B) del procedimiento la capa de activación está y/o resulta cargada negativamente con grupos aniónicos (= generación de carga negativa) y la primera capa de partículas aplicada sobre la misma de una composición está y/o resulta cargada positivamente con protones y/o con cationes. En el contexto de la presente solicitud a los compuestos aniónicos también se les denomina aniones.

20 Si se forman una sobre otra varias capas, en particular 2, 3, 4 o 5 capas, a partir de partículas de respectivamente, o alternadamente, distintas composiciones que contienen partículas, preferiblemente estas capas son, de manera alternada, de partículas que están y/o resultan cargadas positivamente con protones (H^+) y/o con cationes, y de partículas que están y/o resultan cargadas negativamente debido a grupos aniónicos tales como, por ejemplo, grupos carboxilato o grupos hidróxido. La expresión "protones y/o cationes" abarca asimismo aquí compuestos con grupos funcionales como, por ejemplo, grupos amonio cuaternario, y agentes complejantes.

25 La activación y/o la intensificación de la activación sirven para cargar las superficies con muchas cargas eléctricas. Si se aplican sobre las superficies agentes activantes catiónicamente cargados, las partículas a aplicar después deben estar cargadas aniónicamente, para ser atraídas y ancladas correspondientemente. Si se aplican sobre las superficies agentes activantes aniónicamente cargados, las partículas a aplicar después deben estar cargadas catiónicamente, para ser atraídas y ancladas correspondientemente. Cuanto mayor resulta y es la carga de la capa de activación o de las partículas, más partículas y de manera más adherente se pueden aplicar sobre la misma las partículas de la siguiente capa. Habitualmente, estas capas de partículas son después también más resistentes al enjuague.

30 En el procedimiento según la invención, el agente activante, la capa de activación, la composición que contiene partículas y/o las partículas pueden estar y/o resultar cargados eléctricamente de manera positiva o negativa, según se requiera. Correspondientemente, actúan de manera catiónica o aniónica.

35 De manera particularmente preferible, la capa de activación o las partículas de la última capa de partículas resultan cargadas, en particular, con un líquido cargable positivamente o respectivamente negativamente y/o cargado positivamente o negativamente y/o con cargas eléctricas positivas o respectivamente negativas de un gas o bien en vacío (= generación de carga positiva o respectivamente negativa). Lo mismo rige para la intensificación de una capa de activación cargada positivamente o, respectivamente, negativamente o las partículas de la última capa de partículas.

40 Los agentes activantes catiónicos contienen al menos una sustancia catiónica, los agentes activantes aniónicos contienen al menos una sustancia aniónica.

45 En particular, una capa de activación catiónica y/o partículas cargadas catiónicamente pueden resultar cargadas eléctricamente más intensamente de manera positiva, adicionalmente, por ejemplo con y/o en un líquido acuoso ácido tal como, por ejemplo, una solución o dispersión. Esto se realiza preferiblemente a un valor de pH en el intervalo de 1 a 7,5, de manera particularmente preferible a un valor de pH en el intervalo de 1,5 a 7, de 2,5 a 6 o de 3,5 a 5, por ejemplo con una solución o dispersión acuosas que contengan ácido y/o cationes.

50 En particular, una capa de activación aniónica y/o partículas cargadas aniónicamente pueden resultar cargadas eléctricamente más intensamente de manera negativa, adicionalmente, con y/o en un líquido acuoso básico tal como, por ejemplo, una solución o dispersión. Esto se realiza preferiblemente con un líquido acuoso a un valor de pH en el intervalo de 7 a 14, de manera particularmente preferible a un valor de pH en el intervalo de 8,5 a 13, de 9,5 a 12 o de 10 a 11, por ejemplo con una solución o dispersión acuosas que contengan hidróxido.

55 La generación de carga positiva en un agente activante, en una capa de activación, en una composición que contiene partículas y/o en partículas se puede realizar preferiblemente mediante tratamiento con gas ionizado, mediante decapado ácido con un fluido decapante (gas, solución, dispersión y/o pasta), tratamiento con líquido portador de protones y/o cationes y/o mediante un tratamiento, por ejemplo, con al menos un ácido para la generación de carga positiva. Se prefiere particularmente una generación de carga positiva mediante soluciones acuosas de ácidos o bien con soluciones reactivas de sustancias, como por ejemplo en el caso de compuestos de amonio cuaternario, que porten grupos catiónicos.

- 5 En el procedimiento según la invención, la generación de carga positiva en una capa de activación, o en partículas de la capa de partículas, se realiza preferiblemente mediante tratamiento con al menos un ácido y/o con al menos una sustancia que porte grupos catiónicos, o bien la generación carga negativa en una capa de activación, o en partículas de la capa de partículas, preferiblemente mediante tratamiento con al menos un anión y/o con al menos una sustancia que porte grupos aniónicos.
- 10 En el procedimiento según la invención, la producción y activación de la capa de activación catiónica o la puesta en contacto y activación de partículas de la capa de partículas se realizan preferiblemente con al menos un compuesto catiónico de silicio y/o la generación de carga positiva en la capa de activación o en partículas de la capa de partículas se realiza preferiblemente mediante tratamiento con al menos un ácido y/o con grupos catiónicos.
- 15 Preferiblemente, para una activación positiva y/o para una generación de carga positiva se utiliza adicionalmente al menos un tratamiento con protones, en particular de al menos un ácido, y/o con cationes, como por ejemplo de cationes metálicos o/e iones amonio, con inclusión de compuestos catiónicos, como por ejemplo de al menos un compuesto de amonio cuaternario, de al menos un agente complejante como, por ejemplo el complejo hemo (Fe^{2+}) y/o de al menos un compuesto catiónico que contiene silicio, soluble en agua, como por ejemplo al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano/silazano/polisilazano, en particular con en cada caso al menos un grupo que contenga nitrógeno.
- 20 Para agentes activantes catiónicos son adecuados compuestos con al menos un grupo que contenga nitrógeno y/o ácidos. Para agentes activantes catiónicos ha demostrado ser adecuado, por ejemplo, el contenido de al menos una sustancia catiónica como, por ejemplo, al menos un silano y/o al menos un compuesto de un tipo distinto de éste, que contenga al menos un grupo que contiene nitrógeno tal como, por ejemplo, grupo amino, imino, amido o/e imido. Además, también son ventajosos muchos compuestos de amonio y/o ácidos.
- 25 El recubrimiento con un agente activante que contiene, por ejemplo, al menos un compuesto protonado, como por ejemplo al menos un silano protonado, funcionaliza la superficie y la carga positivamente.
- En el procedimiento según la invención, la producción y activación de la capa de activación aniónica o la puesta en contacto y activación de partículas de la capa de partículas se realizan preferiblemente con al menos un compuesto aniónico y/o la generación de carga negativa en la capa de activación o en partículas de la capa de partículas se realiza preferiblemente mediante tratamiento con al menos un anión y/o con al menos un compuesto aniónico.
- 30 Como sustancias aniónicas adecuadas en agentes activantes aniónicos, para la generación de carga negativa y/o para su intensificación, son adecuadas aquí, en particular: a) sustancias con grupos de borato, carbonato, carboxilato, halogenuro tal como, por ejemplo, cloruro y/o fluoruro, hidróxido, fosfato, fosfonato, sulfato y/o sulfonato, b) complejos cargados negativamente y/o sus ésteres. Entre los grupos carboxilato son posibles grupos carboxilato de cualesquiera ácidos carboxílicos. Para agentes activantes aniónicos ha demostrado ser adecuado, por ejemplo,
- 35 c) el contenido de al menos un polímero orgánico aniónico tal como, por ejemplo, a base de poli(ácido acrílico), poli(ácido fosfónico), poli(ácido vinilfosfórico), ésteres de poli(ácido vinilfosfórico) y/o sus derivados.
- 40 La generación de carga negativa en un agente activante, en una capa de activación, en una composición que contiene partículas y/o en partículas de la última capa de partículas, se puede realizar preferiblemente mediante irradiación con radiación beta (electrones), mediante tratamiento con gas ionizado, por puesta en contacto con un líquido como, por ejemplo, con un líquido limpiador alcalino, con un decapante alcalino y/o mediante un pretratamiento con al menos una sustancia cargada negativamente. Se prefiere particularmente una generación de carga negativa con aniones y, en particular, mediante soluciones acuosas portadoras de aniones tales como, por ejemplo, soluciones con al menos un hidróxido metálico tal como, por ejemplo, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, y/o con un compuesto orgánico de metal alcalino. Es particularmente preferida aquí una solución, una
- 45 dispersión y/o un gas con al menos una sustancia básica, como por ejemplo con al menos un agente activante aniónico, en particular con un álcali, por ejemplo a base de KOH y/o NaOH y/o, por ejemplo, con en cada caso al menos un fosfonato, éster de ácido fosfórico y/o sulfonato.
- 50 La generación de carga positiva o negativa puede intensificarse si la capa de activación cargada o las partículas cargadas de la última capa de partículas entran en contacto con al menos una sustancia correspondientemente cargada, lo que conduce a una carga positiva o negativa aún más intensa.
- De manera particularmente preferible, las superficies a recubrir, las partículas de la composición que contiene partículas, o las partículas de la última capa de partículas, resultan cargadas negativamente, en particular, con un líquido cargado negativamente y/o cargable negativamente y/o con cargas ionizadas, en particular en un líquido acuoso alcalino. Lo mismo se aplica correspondientemente a la intensificación de una generación de carga negativa.
- 55 La generación de carga negativa en un agente activante, en una capa de activación, en una composición que contiene partículas y/o en partículas puede intensificarse si, preferiblemente, se lleva a cabo adicionalmente al menos un tratamiento después de la funcionalización de la superficie con las mismas cargas que ya se han aplicado,

preferiblemente llevando a cabo adicionalmente al menos un tratamiento alcalino con gas ionizado, con un líquido limpiador y/o mediante decapado alcalino. Se prefiere particularmente una generación adicional de carga negativa con una solución acuosa de al menos un hidróxido metálico tal como, por ejemplo, hidróxido de sodio y/o de potasio.

- 5 La al menos un sustancia activante y/o activable puede estar contenida en el agente activante o en un líquido para la generación de carga negativa, preferiblemente en una concentración en el intervalo de 0,01 a 200 g/L, de 0,1 a 120 g/L, de 0,5 a 70 g/L, de 1 a 30 g/L o de 2 a 10 g/L. A menudo se da el caso de que la al menos una sustancia que es activa aquí está al mismo tiempo parcialmente activada y es activable aún algo más.

Resulta particularmente ventajoso y/o particularmente adecuado para determinados desarrollos de procedimiento industrial y equipos, que se forme una capa de activación resistente al enjuague.

- 10 En el procedimiento según la invención se forma preferiblemente una capa de activación resistente al enjuague, con la al menos una sustancia activante y/o activable del agente activante.

Resulta particularmente ventajoso y/o particularmente adecuado para determinados desarrollos de procedimiento industrial y equipos, que se forme una capa o que en cada caso se forme una capa de partículas resistente al enjuague.

- 15 Dado que un agente líquido como, por ejemplo, un agente activante o como, por ejemplo, una composición que contiene partículas, eventualmente puede no fluir por completo después del recubrimiento fuera de depresiones de sustratos a recubrir dotados de formas complejas tales como, por ejemplo, carrocerías en la industria del automóvil, sin un paso de enjuague posterior, por ejemplo con un enjuague con agua, se puede originar una acumulación del agente activante y producirse recubrimientos excesivamente gruesos en estas depresiones, así como salpicaduras, que pueden conducir a irregularidades y defectos de barnizado. Por lo tanto, preferiblemente los sustratos recubiertos con un agente activante y/o con una composición que contiene partículas se enjuagan. En particular, se utiliza aquí agua desionizada. Durante el enjuague de los sustratos recubiertos con agente activante, la capa de activación, o respectivamente la capa de partículas, deben ser eliminadas en la menor medida posible, y no deben ser eliminadas por completo. Por lo tanto, la capa de activación o la capa de partículas para tales instalaciones y desarrollos de procedimiento deben ser suficientemente resistentes al enjuague.
- 20
- 25

- Dado que en un proceso de enjuague a menudo se elimina por el enjuague una parte del recubrimiento reciente, es ventajoso comprobar mediante análisis de fluorescencia de rayos X (RFA, por sus siglas en alemán) el contenido que queda de, por ejemplo, elementos en la capa de activación. Ha demostrado ser ventajoso que se conserve en el enjuague la mayor fracción posible de la capa de activación, ya que en algunas variantes de realización la densidad de deposición y la velocidad de deposición mejoran aproximadamente en proporción al grosor de la capa de activación.
- 30

- En el procedimiento según la invención, se puede realizar un enjuague de la capa de activación y/o de la capa de partículas preferiblemente con un líquido de enjuague acuoso en escurrimiento y/o en corriente, por ejemplo mediante enjuague por lavado, enjuague por aspersion y/o enjuague por inmersión. El enjuague se puede llevar a cabo, en particular, como enjuague por inmersión, en particular mediante inmersión en un baño agitado, como enjuague por aspersion, por ejemplo mediante aspersion sobre la superficie que se ha de enjuagar, y/o por enjuague por lavado de la superficie a enjuagar. En cada enjuagado se puede realizar el enjuague varias veces si fuera necesario, por ejemplo al menos una vez con agua desionizada, después al menos una vez con una calidad de agua menos altamente purificada y/o con un líquido de enjuague final.
- 35

- Los contenidos residuales de la capa de activación que se obtienen tras un enjuague con, en particular, agua desionizada, evidencian que a pesar de un enjuague intensivo se retienen habitualmente contenidos suficientemente altos en la capa de activación. Estos contenidos son suficientes para preparar eficazmente la superficie activada para los posteriores pasos de tratamiento.
- 40

- En la aplicación de un agente activante catiónico o aniónico, en muchas realizaciones puede ser ventajoso cuidar de que el recubrimiento resultante sea o resulte resistente al enjuague. Además, en caso de un agente activante aniónico a menudo hay que cuidar de que el recubrimiento también se aplique o quede aplicado de manera uniforme y/o de que el agente activante aplicado sea estable frente a la hidrólisis.
- 45

- Como sustancias particularmente preferidas para un agente activante catiónico, se ha revelado provechoso el empleo de al menos uno, de al menos dos o de al menos tres silanos diferentes. Estos permiten no sólo una protección acrecentada frente a la corrosión y una adherencia aumentada de la capa o recubrimiento posteriores, sino también una buena carga con protones y/o cationes. Además, los agentes activantes catiónicos han demostrado ser particularmente apropiados en particular para distribuciones de partícula homogéneas de las partículas posteriormente depositadas.
- 50

- El término "silano" se utiliza aquí para silanos, silanoles, siloxanos, polisiloxanos, sus productos de reacción y/o derivados, que en este contexto también son a menudo "mezclas de silano". Debido a las variadas reacciones químicas, a partir de uno, a partir de dos, tres, cuatro, cinco o más silanos se forman una multitud de productos de reacción y sus derivados. El término "condensación" en el contexto de la presente solicitud designa todas las formas
- 55

de reticulación, reticulación ulterior y reacciones químicas ulteriores de los silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos.

La expresión "capa de activación" en el contexto de la presente solicitud se refiere al recubrimiento formado con el agente activante acuoso, que incluye la película húmeda, la película someramente seca, la película absolutamente seca, la película secada a temperatura elevada y, opcionalmente, la película ulteriormente reticulada por calor y/o por irradiación.

La al menos una sustancia activante, y en particular el al menos un silano en un agente activante catiónico, pueden estar contenidos en el agente activante catiónico o respectivamente aniónico, preferiblemente en una concentración en el intervalo de 0,01 a 100 g/L, de 0,1 a 70 g/L, de 0,5 a 40 g/L, de 1 a 25 g/L, de 1,5 a 12 g/L o de 2 a 6 g/L.

En el procedimiento según la invención puede estar contenido como compuesto de silicio, preferiblemente al menos un silano hidrolizable y/o al menos un silano como mínimo parcialmente hidrolizado. Preferiblemente puede estar contenido al menos un mono-silil-silano, al menos un bis-silil-silano y/o al menos un tris-silil-silano. Se prefieren aquí, en particular, silanos que en el medio ácido estén presentes en forma protonada (silano catiónico). Preferiblemente, puede estar contenido al menos un aminosilano, al menos un silano con al menos dos grupos que contengan nitrógeno tales como, por ejemplo, en cada caso al menos un grupo amido, grupo amino, grupo urea, grupo imido y/o grupo imino, y/o una mezcla de al menos dos distintos silanos protonados en medio ácido. En particular, se prefieren entre ellos aquellos silanos/siloxanos que tienen una longitud de cadena en el intervalo de 2 a 5 átomos de C y un grupo funcional, pudiendo ser este último preferiblemente adecuado para la reacción con polímeros, así como silanos ramificados.

Preferiblemente, el agente activante acuoso comprende al menos un silano seleccionado del grupo de

aminoalquilaminoalquilalquildialcoxisilano,

alfa-aminoalquiliminoalquiltrialcoxisilano,

bis-(trialcoxisililalquil)amina,

bis-(trialcoxisilil)etano,

aminoalquiltrialcoxisilano,

ureidoalquiltrialcoxisilano,

N-(trialcoxisililalquil)alquilendiamina,

N-(aminoalquil)aminoalquiltrialcoxisilano,

N-(trialcoxisililalquil)dialquilentriamina,

poli(aminoalquil)alquildialcoxisilano y

ureidoalquiltrialcoxisilano.

Preferiblemente, el agente activante acuoso comprende al menos un silano seleccionado del grupo de

alfa-aminoetiliminopropiltrimetoxisilano,

aminoetilaminopropilmetildietoxisilano,

aminoetilaminopropilmetildimetoxisilano,

bis(trietoxisililpropil)amina,

bis(trimetoxisililpropil)amina,

gamma-aminopropilrietoxisilano,

gamma-aminopropiltrimetoxisilano,

gamma-ureidopropiltrialcoxisilano,

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

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

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

N-(gamma-trietoxisililpropil)dietilentriamina,

N-(gamma-trimetoxisililpropil)dietilentriamina,
 N-(gamma-trietoxisililpropil)dimetilentriamina,
 N-(gamma-trimetoxisililpropil)dimetilentriamina,
 poli(aminoalquil)etilalcoxisilano y

5 poli(aminoalquil)metilalcoxisilano.

Son compuestos de silicio particularmente preferidos: bis(3-trimetoxisililpropil)amina, bis(3-trietoxisililpropil)amina, 3-aminopropiltriethoxisilano, bis-(triethoxisilil)etano, fenilaminopropiltrimetoxisilano y silano triamino-organofuncional como, por ejemplo, 3,5,7-triamino-trimetoxisilano.

10 Son particularmente preferidos contenidos de al menos un ácido y de al menos un silano catiónico. En realizaciones particularmente preferidas, el agente activante acuoso que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano contiene a) al menos un compuesto seleccionado de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos, b) al menos un compuesto que contiene titanio, hafnio y/o circonio, eventualmente c) al menos un tipo de cationes seleccionados entre cationes de metales de los subgrupos 1° a 3° y 5° a 8° del sistema periódico de los elementos, incluyendo lantánidos, y del 2° grupo principal, y/o al menos un compuesto correspondiente y eventualmente al menos una sustancia
 15 d) seleccionada de: d₁) compuestos exentos de silicio con al menos un grupo que contiene nitrógeno como, por ejemplo, con en cada caso al menos un grupo amino, urea o/e imino y/o de varios grupos amino y/o con al menos un grupo nitro, d₂) aniones de nitrito, d₃) compuestos a base de peróxido y d₄) compuestos que contienen fósforo, aniones de al menos un fosfato y/o aniones de al menos un fosfonato y además e) agua y f) eventualmente también al menos un disolvente orgánico. Preferiblemente, en algunas realizaciones el agente activante puede contener
 20 además también en cada caso al menos un polímero orgánico, al menos una amina, al menos una base, al menos un agente complejante, al menos un tensioactivo, al menos un tipo de partículas inorgánicas, al menos un colorante, al menos un aditivo y/o en cada caso al menos un ácido inorgánico y/o orgánico y/o al menos uno de sus derivados.

25 En pruebas preliminares se había revelado ventajoso que la capa de activación recién aplicada y todavía no seca o bien todavía incompletamente seca, todavía incompletamente condensada y/o todavía incompletamente reticulada se enjuague al menos una vez, en particular con agua desionizada, y/o sin secado más enérgico se revista de igual modo con un recubrimiento orgánico o esencialmente orgánico. De ello han resultado reactividades claramente mejores y propiedades de la capa claramente mejores. El enjuague puede llevarse a cabo, en particular, como enjuague por inmersión, en particular en un baño agitado, o como enjuague por aspersión, por ejemplo mediante aspersión. En el enjuague puede eliminarse por enjuague recubrimiento en exceso que no está firmemente unido.

30 En el procedimiento según la invención se prefiere que, después de una activación de la, en particular, superficie metálica con al menos un compuesto que contiene silicio, soluble en agua, antes y/o después del recubrimiento con la composición que contiene partículas, y eventualmente después de al menos un enjuague con un líquido de enjuague tal como, por ejemplo, agua, en un análisis por fluorescencia de rayos X sea detectable aún un depósito del correspondiente compuesto que contiene silicio con un depósito de Si, calculado como metal, en el intervalo de 2
 35 a 100 mg/m².

40 Si un agente activante tiene funcionalidades, se puede generar carga positivas en las funcionalidades de manera todavía más intensa, por ejemplo mediante un tratamiento ácido, con el fin de permitir una mayor y lo más completa posible generación de cargas con protones y/o cationes. Por ejemplo, las funcionalidades amina de silanos de la capa de activación previamente aplicada pueden resultar cargadas positivamente por el tratamiento ácido de manera todavía más intensa. Además, este tratamiento ácido permite el empleo de silanos en el agente activante en un intervalo de valores de pH adecuado para los silanos utilizados. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido han mostrado una deposición de partículas claramente más densa y más uniforme en la capa de partículas cuando la capa de activación ha sido cargada positivamente con anterioridad, por ejemplo mediante un tratamiento ácido.

45 A la inversa, también es posible cargar negativamente de manera todavía más intensa una capa de activación aniónica mediante, por ejemplo, tratamiento alcalino. En el caso de superficies cargadas aniónicamente las funcionalidades, en particular de la capa de activación aniónicamente cargada, y enjuagada, se pueden generar cargas negativas de manera todavía más intensa, si fuera necesario, mediante tratamiento con un agente activante básico tal como, por ejemplo, amoníaco, de manera que, por ejemplo, a través de la formación de NH₄⁺, por ejemplo, COOH pasa a COO⁻.

50 Después de esto, las correspondientes superficies cargadas positiva o negativamente pueden ser enjuagadas, por ejemplo con agua desionizada, para eliminar ácido o sustancia catiónica en exceso o bien agente alcalino en exceso, así como eventualmente otras sustancias e impurezas.

55 Sobre la capa de activación aniónica o catiónica se aplica luego, eventualmente después de una subsiguiente generación de carga negativa o generación de carga positiva, una capa de partículas. Preferiblemente, las partículas están contenidas en este caso en una dispersión acuosa, en particular en una dispersión estable. Además de agua, esta composición puede contener eventualmente también al menos un disolvente orgánico que no disuelva, o

esencialmente no disuelva, las partículas. Preferiblemente, las partículas se aplican en este caso desde la composición acuosa preferiblemente de manera predominante o de manera exclusiva debido a la atracción electrostática sobre la capa de activación, y posteriormente se sujetan sobre la misma, tanto electrostáticamente y/o con una multitud de interacciones tales como, por ejemplo, fuerzas de van-der-Waals, formación de enlaces covalentes y/o reacciones de complejación.

En el procedimiento según la invención se pueden utilizar como partículas de la composición que contiene partículas los más diversos tipos de partícula, tamaños de partícula y formas de partícula.

Preferiblemente, las partículas de la composición tienen un tamaño medio de partícula d_{50} en el intervalo de 10 nm a 45 μm . El tamaño de partícula puede hacerse variar dentro de amplios límites, en función del perfil de requisitos. Frecuentemente, el tamaño medio de partícula d_{50} se sitúa en el intervalo de 20 nm a 100 nm, de 50 nm a 180 nm, de 0,1 a 10 μm y/o de 5 a 30 μm . Puede ser ventajoso aquí seleccionar un tamaño medio de partícula de las partículas de manera que se pueda formar a partir de una sola capa un recubrimiento con el grosor de capa deseado. Incluso con partículas más grandes es posible con una estabilización adecuada, eventualmente con mayores costes, tanto mantener estas partículas en el seno de una dispersión como también cargarlas electrostáticamente, y depositarlas sobre un sustrato por medio de fuerzas electrostáticas, preferiblemente sin un campo eléctrico externo aplicado. En particular, en el caso de tamaños de partícula pequeños, las partículas de la composición en algunas realizaciones presentan un diámetro esencialmente igual y/o formas esencialmente similares a esferas.

Las partículas pueden estar en la composición, de manera particularmente preferible, en una concentración en el intervalo de 0,1 a 500 g/L, de 1 a 250 g/L, de 5 a 120 g/L o de 10 a 60 g/L. En particular, cuando el diámetro de partícula de las partículas de la composición se presenta en una distribución particularmente amplia y/o distribuido de manera bimodal o multimodal, las partículas más pequeñas pueden en este caso cerrar al menos parcialmente vacíos y los intersticios entre las partículas más grandes, y eventualmente formar capas de partículas particularmente densas. Para este propósito se mezclan entre sí, por ejemplo, dos o tres dispersiones diferentes que sean compatibles entre sí. También se prefiere que la composición acuosa que contiene partículas tenga un valor de pH en el intervalo de 2 a 13, en particular en el intervalo de 3,5 a 12 o de 5 a 11, de manera particularmente preferible en el rango de 7 a 10 o de 8 a 9.

Como partículas en la composición acuosa y/o en la capa de partículas formada a partir de la misma pueden utilizarse preferiblemente óxidos, hidróxidos, carbonatos, fosfatos, fosfosilicatos, silicatos, sulfatos, polímeros orgánicos, ceras y/o partículas compuestas, en particular las basadas en pigmentos anticorrosivos, polímeros orgánicos, ceras y/o partículas compuestas, o bien junto con otros tipos de partículas. Las partículas compuestas presentan en una partícula una mezcla de al menos dos sustancias diferentes. Las partículas compuestas pueden incluir frecuentemente otras sustancias con propiedades muy diferentes. Pueden contener, por ejemplo, de manera parcial o total, la composición de un barniz, eventualmente incluso con un contenido de sustancias no conformadas en partículas tales como, por ejemplo, tensioactivos, antiespumantes, agentes dispersantes, coadyuvantes para barniz, otros tipos de aditivos, colorante, inhibidor de la corrosión, pigmento anticorrosivo ligeramente soluble en agua y/o otras sustancias que son habituales y/o conocidas para mezclas correspondientes. Tales componentes de barniz pueden ser adecuados y/o utilizados con frecuencia, por ejemplo, para recubrimientos orgánicos con la finalidad del desmoldeo, para imprimaciones anticorrosivas y otras imprimaciones, para barnices de color, cargas y/o barnices transparentes. Una imprimación anticorrosiva presenta típicamente partículas eléctricamente conductoras y se puede soldar eléctricamente. En general, en este caso muchas veces se prefiere utilizar en la composición y/o en la capa de partículas formada a partir de la misma: a) una mezcla de partículas química y/o físicamente de distinto tipo, b) partículas, agregados y/o aglomerados de partículas química y/o físicamente de distinto tipo y/o c) partículas compuestas.

Muchas veces se prefiere que la composición que contiene partículas y/o la capa de partículas formada a partir de la misma, además de al menos un tipo de partículas contengan también al menos una sustancia no particulada, en particular aditivos, colorantes, inhibidores de la corrosión y/o pigmentos anticorrosivos ligeramente solubles en agua. Por otro lado, se prefiere en algunas realizaciones que la composición y/o el recubrimiento formado a partir de la misma, contengan también, además de al menos un tipo de partículas orgánicas y al menos una sustancia que contenga silicio no particulada, en particular en cada caso al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano/silazano/polisilazano.

En la composición y/o en la capa de partículas formada a partir de la misma pueden estar contenidas como partículas, en particular partículas de color y/o eventualmente también una proporción limitada de partículas eléctricamente conductoras, en particular a base de fullerenos y otros compuestos de carbono con estructuras similares a la del grafito y/o negro de carbono, eventualmente también nanocontenedores y/o nanotubos. Por otra parte, se pueden utilizar aquí como partículas en la composición y/o en el recubrimiento formado a partir de la misma, en particular partículas recubiertas, partículas química y/o físicamente modificadas, partículas de núcleo y corteza, partículas compuestas a base de diversas sustancias, partículas encapsuladas y/o nanocontenedores.

En el procedimiento según la invención se pueden utilizar como partículas en la composición que contiene partículas, en la capa de partículas y/o en el recubrimiento formado a partir de las mismas, polímeros orgánicos, en

particular a base de aminoplasto, epóxido, acrilato de etileno, (met)acrilato de alquilo, polietileno, poliisobutileno, poliacrilonitrilo, poli(cloruro de vinilo), poli(met)acrilato, poli(met)acrilato de alquilo tal como, por ejemplo, poli(metacrilato de metilo), poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(cloruro de vinilideno), politetrafluoroetileno, poliisopreno, polipropileno, poli(met)acrilato, poliéster, poliéter, poliuretano, resina fenólica, resina alquídica, policarbonato, poliamida, poliestireno, polisulfuro, polisiloxano, poli(vinilacetal), poliactal, acrilato de estireno, sus derivados, sus composiciones y/o sus mezclas.

Como adiciones para los polímeros orgánicos de las partículas se recomiendan, en muchas realizaciones, pigmentos y/o aditivos que se utilizan frecuentemente en barnices e imprimaciones.

En el procedimiento según la invención se prefiere que la composición que contiene partículas, la capa de partículas formada a partir de la misma y/o el recubrimiento formado a partir de las mismas, por ejemplo por formación de película y/o reticulación, contengan además de al menos un tipo de partículas también en cada caso al menos un colorante, un pigmento de color, un pigmento anticorrosivo, un inhibidor de la corrosión, un pigmento de conductividad, un tipo adicional de partículas, un silano/silanol/siloxano/polisiloxano/silazano/polisilazano, un aditivo para barniz y/o un aditivo tal como, por ejemplo, al menos un tensioactivo, un antiespumante y/o un agente dispersante.

En el procedimiento según la invención se prefiere que la composición y/o el recubrimiento formado a partir de la misma, además de al menos un tipo de partículas, y eventualmente además de al menos una sustancia no particulada, presente de manera parcial o completa una composición química para una imprimación, un barniz como por ejemplo para una carga, barniz de acabado y/o barniz transparente.

Preferiblemente, la composición que contiene partículas presenta una viscosidad en el intervalo de 1 a 10.000 mPa.s, medida con un viscosímetro de rotación Modular Compact Rheometer Physica MCR 300 de la razón social Paar Physica, según la norma DIN EN ISO 3219. De manera particularmente preferible, presenta una viscosidad en el intervalo de 4 a 5.000 o de 8 a 1.200 mPa.s, de manera muy particularmente preferible en el intervalo de 15 a 800, de 20 a 450, de 40 a 350 o de 60 a 250 mPa.s.

En el procedimiento según la invención, la composición que contiene partículas presenta preferiblemente un potencial zeta en el intervalo de -200 a +200 mV, medido a los valores de pH de una dispersión estable. De manera particularmente preferible, presenta un potencial zeta en el intervalo de -150 a +150 mV o de -100 a +100 mV, de manera muy particularmente preferible en el intervalo de -80 a +40 mV. El potencial zeta caracteriza la carga superficial de las partículas. Esta propiedad se ha medido con un Zetasizer Nano ZS de la razón social Malvern Instruments Ltd.. En este caso, se seleccionaron los valores de pH y las condiciones en las cuales la dispersión (= suspensión y/o emulsión) es estable, es decir, no flocula y/o no coagula más intensamente durante un tiempo prolongado en un líquido acuoso. Cuando el potencial zeta es demasiado alto, puede suceder que las partículas de la capa de partículas se mantengan a distancia debido a las fuerzas de repulsión, y no puedan formar un empaquetamiento denso de las partículas. Si el potencial zeta es demasiado bajo, puede suceder que las partículas no sean suficientemente atraídos por la superficie activada y no se consiga una deposición suficiente.

El valor de pH de esta composición puede variar dentro de amplios límites, y respectivamente se ajustará a los valores de pH apropiados. El recubrimiento puede llevarse a cabo, en particular, a temperaturas entre 5 y 95°C, preferiblemente a temperatura ambiente, o a temperaturas entre 15 y 50°C.

El recubrimiento con la composición que contiene partículas se puede realizar mediante cualquier tipo de aplicación, en particular, por ejemplo, mediante aspersion, inmersión, aplicación con rodillo, etc. El recubrimiento se puede realizarse, en particular, con una dispersión que contenga las partículas cargadas opuestamente a la capa de activación.

En el procedimiento según la invención se prefiere en algunas realizaciones que en cada paso de recubrimiento con la composición que contiene partículas, con independencia de la continuación ulterior del recubrimiento, se forme sobre las superficies a recubrir en cada caso un recubrimiento con un grosor medio de una a diez o de una a cinco capas de partículas, o respectivamente de uno a diez o de uno a cinco tamaños medios de partícula. A menudo, este procedimiento de recubrimiento es un procedimiento que se autorregula, de manera que sólo se forma un recubrimiento durante un tiempo determinado, correspondiente por ejemplo a las fuerzas electrostáticas, con independencia de la duración del contacto con la composición que contiene partículas.

Preferiblemente, en el procedimiento según la invención esencialmente se forma, en algunas realizaciones, sólo aproximadamente una monocapa de las partículas sobre la superficie, en particular metálica, o sobre la superficie, en particular metálica, eventualmente previamente recubierta. En otras realizaciones se forma una capa de partículas que no está completamente cerrada, pero que es todavía suficiente para producir un recubrimiento esencialmente cerrado o cerrado a partir de la capa de partículas. En aún otras realizaciones se deposita una capa de partículas que, en particular, tiene un grosor medio de uno a, por ejemplo, diez tamaños medios de partícula.

En muchas realizaciones, la densidad de partículas sobre las superficies recubiertas se sitúa en el orden de magnitud de aproximadamente 2×10^{10} partículas por mm^2 (en particular en caso de diámetros de partícula en el orden de magnitud de aproximadamente 10 nm - en el caso de 1 capa), de aproximadamente 2×10^{11} partículas por

mm²

(en particular en caso de diámetros de partícula en el orden de magnitud de aproximadamente 10 nm - en el caso en aproximadamente 5 capas),

5 en el orden de magnitud de aproximadamente 2×10^8 partículas por mm² (en particular en caso de diámetros de partícula en el orden de magnitud de aproximadamente 100 nm - en el caso de 1 capa), de aproximadamente 2×10^9 partículas por mm² (en particular en caso de diámetros de partícula en el orden de magnitud de aproximadamente 100 nm - en el caso de aproximadamente 5 capas),

10 en el orden de magnitud de aproximadamente 2×10^6 partículas por mm² (en particular en caso de diámetros de partícula en el orden de magnitud de aproximadamente 1 µm - en el caso de 1 capa), de aproximadamente 2×10^7 partículas por mm² (en particular en caso de diámetros de partícula en el orden de magnitud de aproximadamente 1 µm - en el caso de aproximadamente 5 capas),

15 en el orden de magnitud de aproximadamente 2×10^4 partículas por mm² (en particular en caso de diámetros de partícula en el orden de magnitud de aproximadamente 10 µm - en el caso de 1 capa), de aproximadamente 2×10^5 partículas por mm² (en particular en caso de diámetros de partícula en el orden de magnitud de aproximadamente 10 µm - en el caso de aproximadamente 5 capas),

en el orden de magnitud de aproximadamente 750 partículas por mm² (en particular en caso de diámetros de partícula en el orden de magnitud de aproximadamente 40 µm - en el caso de 1 capa) o de aproximadamente 7.500 partículas por mm² (en particular en caso de diámetros de partícula en el orden de magnitud de aproximadamente 40 µm - en el caso de aproximadamente 5 capas).

20 En muchos casos, la densidad de partículas sobre las superficies recubiertas es tan alta que se forma a partir de las partículas un recubrimiento esencialmente cerrado o un recubrimiento cerrado. En este caso se forma a menudo también sobre los picos y valles de la superficie rugosa, en particular metálica, un recubrimiento esencialmente cerrado o incluso un recubrimiento cerrado. En este caso el grado de cobertura de la superficie, en particular metálica, que se puede determinar en imágenes por AFM de microscopía de fuerza de barrido o en imágenes de microscopía electrónica de barrido (REM, por sus siglas en alemán) es preferiblemente al menos 95%, al menos 98% o al menos 99%.

En el procedimiento según la invención se prefiere que con la composición que contiene partículas se forme una capa con alta densidad de partículas. Se prefiere particularmente que con la composición que contiene partículas se forme así una capa con alta densidad de partículas, resistente al enjuague.

30 En pruebas preliminares, había demostrado ser ventajoso que se enjuagase la capa de activación recién aplicada y todavía no más intensamente seca, al menos una vez en particular con agua desionizada y/o, sin secado más intenso, se revistiese igualmente con partículas, en particular con partículas orgánicas o esencialmente orgánicas. De esta manera se produjeron capas cerradas claramente mejores y densidades de partículas claramente más altas. El enjuague se puede realizar, por ejemplo, como enjuague por inmersión, en particular en un baño agitado, o como enjuague por aspersion, por ejemplo mediante aspersion.

35 El enjuague después del recubrimiento con partículas sirve para eliminar partículas no unidas electrostáticamente y adherencias tales como, por ejemplo, goterones, y para configurar el curso de procedimiento de la manera más cercana posible a la realidad en lo que es con frecuencia habitual en la industria del automóvil, ya que en la industria del automóvil a menudo se realiza un enjuague con agua, ya sea mediante un enjuague por inmersión o un enjuague por aspersion.

40 En caso de que la capa de partículas se enjuague después de su aplicación, se prefiere que las partículas de la capa de partículas se mantengan de manera tan resistente al enjuague que, después de enjuagar con al menos un líquido de enjuague tal como, por ejemplo, agua y/o un líquido acuoso de enjuague posterior, se conserve esencialmente al menos una monocapa de partículas. En el procedimiento según la invención se prefiere que las partículas se adhieran sobre las superficies, en particular metálicas, de manera tan resistente al enjuague que, a pesar de un enjuague con al menos un líquido de enjuague como, por ejemplo, agua y/o un líquido acuoso de enjuague posterior con al menos otra sustancia en particular disuelta, se conserve esencialmente al menos una monocapa de partículas.

50 En principio, el enjuague se puede realizar de cualquier manera y con cualquier secuencia. En cada enjuagado se puede enjuagar varias veces si fuera necesario, por ejemplo al menos una vez con agua desionizada. Si fuera necesario, después de esto se puede enjuagar al menos una vez con una calidad de agua menos altamente purificada y/o con un líquido de enjuague posterior. Eventualmente, primero se enjuaga con agua corriente y después se enjuaga con agua desionizada.

55 El líquido de enjuague posterior puede ser, por ejemplo, uno a base de una solución o dispersión acuosa con, en cada caso, al menos un fosfato, un fosfonato, un silano/silanol/siloxano/polisiloxano, un polímero orgánico, un isocianato, un isocianurato, una melamina, con al menos un compuesto de titanio, con al menos un compuesto de circonio, con al menos un tipo de partículas, con al menos un aditivo para barniz y/o con al menos otro aditivo. Una

solución de enjuague posterior puede ayudar a aplicar a continuación un agente reticulante, un aditivo anticorrosivo, un inductor de adhesión, una capa sellante, una capa protectora obturante de vacíos e intersticios y/o un recubrimiento para un recubrimiento en gradiente.

5 En el procedimiento según la invención se prefiere que la capa de partículas resultante se enjuague con al menos un líquido de enjuague tal como, por ejemplo, agua y/o un líquido acuoso de enjuague posterior, y luego se revista preferiblemente en estado seco o no más intensamente secado, con al menos una composición orgánica tal como, por ejemplo, una imprimación y/o barniz.

10 Preferiblemente, se transforma en película y/o se reticula la al menos una capa de partículas, para formar un recubrimiento lo más cerrado posible y, en caso de sustrato metálico, también resistente frente a la corrosión. La transformación en película y/o reticulación se puede realizar, en particular, durante el secado y/o calentamiento. La reticulación también se puede realizar parcial o totalmente por polimerización radicalica y/o adicionalmente mediante una reticulación posterior, por ejemplo térmica. Los procesos de reticulación son básicamente conocidos.

15 Una formación de la película se puede mejorar mediante el empleo de polímeros termoplásticos y/o mediante la adición de sustancias que sirven como plastificantes temporales. Los coadyuvantes de formación de película actúan como disolventes específicos que reblandecen la superficie de las partículas poliméricas y así permiten su fusión. Es ventajoso aquí que por un lado estos plastificantes permanezcan un tiempo suficiente en la composición acuosa con el fin de poder actuar de manera suficientemente prolongada sobre las partículas poliméricas, y después se evaporen y por lo tanto escapen de la película.

20 Son particularmente ventajosos como coadyuvantes formadores de película los denominados alcoholes de cadena larga, en particular los que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, tales como un butanodiol, un butilglicol, un butildiglicol, un éter de etilenglicol tal como monobutiléter de etilenglicol, monoetiléter de etilenglicol, monometiléter de etilenglicol, propiléter de etilenglicol, hexiléter de etilenglicol, metiléter de dietilenglicol, etiléter de dietilenglicol, butiléter de dietilenglicol, hexiléter de dietilenglicol de glicol o un éter de polipropilenglicol tal como monometiléter de propilenglicol, monometiléter de dipropilenglicol, monometiléter de tripropilenglicol, monobutiléter de propilenglicol, monobutiléter de dipropilenglicol, monobutiléter de tripropilenglicol, monopropiléter de propilenglicol, monopropiléter de dipropilenglicol, monopropiléter de tripropilenglicol, feniléter de propilenglicol, diisobutirato de trimetilpentanodiol, un politetrahidrofurano, un poliéter-poliol y/o un poliéster-poliol.

Una reticulación se puede efectuar, por ejemplo, con determinados grupos reactivos tales como, por ejemplo, grupos isocianato, isocianurato y/o melamina.

30 Preferiblemente, la capa de partículas se seca de una manera que, en particular, pueda transformar en película partículas poliméricas orgánicas presentes, de modo que se forme un recubrimiento en gran parte o por completo homogéneo. Las temperaturas de secado puede elegirse así, en algunas realizaciones, tan elevadas que se puedan reticular los componentes de polímero orgánico.

35 En el procedimiento según la invención, se prefiere en algunas realizaciones que se forme una capa de partículas que contenga partículas esencialmente orgánicas y, por ejemplo, se transforme en película y/o se reticule al secar. La transformación en película tiene lugar en algunas realizaciones incluso sin la presencia de coadyuvantes de formación de película. Aquí, las partículas del recubrimiento, en particular cuando se presentan predominantemente o por completo como polímeros orgánicos, se pueden transformar en película preferiblemente para dar un recubrimiento esencialmente cerrado o para dar un recubrimiento cerrado, en particular al secar. Se prefiere aquí a menudo que la temperatura de secado de un recubrimiento que se compone predominantemente o por completo de polímeros orgánicos, se elija de modo que se forme un recubrimiento esencialmente cerrado o un recubrimiento cerrado. En caso necesario, para la transformación en película se puede añadir al menos un coadyuvante de formación de película, en particular a base de al menos un alcohol de cadena larga. En realizaciones con varias capas de partículas una sobre otra, preferiblemente se aplican primeramente todas las capas de partículas y luego se transforman en película y/o se reticulan conjuntamente.

45 Aquí se prefiere a menudo que el secado, transformación en película y/o reticulación se efectúen en el intervalo de temperaturas de 5 a 350°C, de 8 a 200°C, de 10 a 150°C, de 12 a 120°C o de 14 a 95°C, de manera particularmente preferible en el intervalo de temperaturas de 16 a 40°C, referidos a la temperatura del horno y/o referidos a la temperatura pico del metal (PMT, por sus siglas en inglés). El intervalo de temperaturas elegido depende en gran medida del tipo y cantidad de los componentes orgánicos y eventualmente también de los inorgánicos, y eventualmente también de sus temperaturas de formación de película y/o temperaturas de reticulación.

50 En el procedimiento según la invención es particularmente preferible que la capa de partículas producida se enjuague con un líquido de enjuague tal como agua y/o al menos un líquido acuoso de enjuague posterior y se revista después en estado mojado, húmedo o someramente seco, con al menos una composición orgánica de una imprimación y/o barniz y/o con otras partículas de carga opuesta a las partículas de la capa de partículas precedentemente aplicada.

55 En el procedimiento según la invención, en realizaciones particulares se prefiere que se formen una sobre otra al menos dos capas a partir de partículas, en particular en cada caso con capas de partículas alternadamente

cargadas positivamente y negativamente. En el procedimiento según la invención, en realizaciones particulares se prefiere que se formen una sobre otra al menos dos capas y de éstas al menos dos recubrimientos superpuestos a partir de al menos dos capas de partículas, o que estas capas se transformen de manera parcial o completa en un único recubrimiento, que eventualmente presenta gradientes químicos y/o físicos, en particular en cada caso a partir de capas a base de partículas alternadamente cargadas positivamente y negativamente. En tales apilamientos alternados, se puede depositar la capa de partículas subsiguiente ya sea sobre la capa de partículas o sobre el recubrimiento formado a partir de las partículas. Cuando el recubrimiento respectivo producido a partir de las partículas tiene un número suficiente de cargas y/o cuando ha sido cargado adicionalmente de manera aún más intensa positiva o negativamente, por ejemplo con un tratamiento alcalino o ácido tal como ocurre en la intensificación de la activación, se puede depositar electrostáticamente sobre el mismo una siguiente capa de partículas.

Antes de la aplicación de partículas, resulta ventajoso añadir a la composición que contiene partículas al menos una sustancia con grupos aniónicos o al menos una sustancia con grupos catiónicos, para cargar con cargas las partículas de la composición. Las sustancias preferidas para este fin ya se han mencionado en el caso de los medios activantes y en el caso de los medios intensificantes.

Habitualmente es ventajoso que las partículas aquí depositadas unas sobre otras en diferentes capas estén y/o resulten cargadas alternadamente aniónicamente y catiónicamente, para permitir la atracción electrostática entre las distintas capas y en lo posible no producir ningún punto de perturbación y ninguna capa de separación tales como, por ejemplo, desprendimiento de capas, traslaciones, formación de grumos, separaciones de fases, estrías y deslaminaciones dentro de y entre los recubrimientos, eventualmente también para que sean mutuamente compatibles químicamente y/o en el proceso de formación de película. Puede ser ventajoso aquí que los diferentes tipos de partículas superpuestos se unan entre sí a través de una reacción química adecuada mediante la creación de enlaces covalentes tales como reacciones de adición, de condensación y/o de sustitución tal como, por ejemplo, en reacciones entre un grupo amino con un grupo epoxi o entre un grupo alcohólico con un grupo carboxilo por esterificación o entre un grupo alcohólico y/o grupo amino con un grupo isocianato y/o grupo isocianato bloqueado.

Como superficies se pueden emplear, en principio, superficies de todo tipo de materiales - eventualmente también de varios materiales de distinto tipo, de manera adyacente y/o sucesiva en el proceso - en particular todos los tipos de materiales metálicos. Entre los materiales metálicos son posibles, en principio, todos los tipos de materiales metálicos, en particular los de aluminio, hierro, cobre, titanio, cinc, estaño y/o aleaciones con un contenido de aluminio, hierro, acero, cobre, magnesio, níquel, titanio, cinc y/o estaño, cuyo uso también puede realizarse de manera adyacente y/o sucesiva. Eventualmente, las superficies de los materiales también pueden ser y/o estar previamente recubiertas, por ejemplo con cinc o una aleación que contenga aluminio y/o cinc. Por ejemplo, a objetos de material sintético se les puede dotar ya de un recubrimiento metálico.

Como objetos a recubrir se pueden utilizar, en principio, todos los tipos de objetos, en particular aquellos hechos de al menos un material metálico y/o con al menos un recubrimiento metálico. Son objetos particularmente preferidos, en particular, bobinas, chapas, piezas tales como, por ejemplo, piezas pequeñas, componentes ensamblados, componentes de formas complicadas, perfiles, barras y/o alambres.

En el caso de un pretratamiento previo antes de la activación de una superficie con un agente activante, que debe ayudar a cargar electrostáticamente la superficie, en caso necesario se pueden limpiar primeramente de manera alcalina las superficies a tratar, y eventualmente ponerlas en contacto con una composición para el tratamiento previo, esta última, en particular, a fin de formar una capa de conversión. Después, las superficies así tratadas y/o recubiertas se pueden recubrir eventualmente con una imprimación y/o con una capa de protección eventualmente deformable, en particular con una imprimación anticorrosiva, y/o eventualmente aceitarse. El aceitado sirve en particular para la protección temporal de las superficies, en particular metálicas tratadas y/o recubiertas.

Como pretratamiento es posible, en principio, cualquier tipo de pretratamiento: se pueden emplear, por ejemplo, composiciones de pretratamiento acuosas a base de fosfato, fosfonato, silano/silanol/siloxano/polisiloxano, compuesto de lantánido, compuesto de titanio, compuesto de hafnio, compuesto de circonio, ácido, sal metálica y/o polímero orgánico.

Si fuera necesario, durante el tratamiento ulterior de estos sustratos recubiertos se puede realizar una limpieza, en particular alcalina, con independencia de si antes se ha aplicado aceite o no.

Un recubrimiento con una imprimación anticorrosiva tal como, por ejemplo, una imprimación de soldadura puede permitir una protección adicional frente a la corrosión, en particular en cavidades y partes difíciles de alcanzar de un sustrato, conformabilidad y/o capacidad de ensamblaje, por ejemplo en caso de plegado, encolado y/o soldadura. En la práctica industrial, una imprimación anticorrosiva podría utilizarse en particular cuando después del recubrimiento con la imprimación de protección frente a la corrosión se conforma el sustrato recubierto con la misma tal como, por ejemplo, una chapa, y/o se ensambla con otro componente y sólo después de ello se aplican otros recubrimientos. Si en este curso de procedimiento se aplica adicionalmente una imprimación anticorrosiva bajo la capa de activación y bajo el recubrimiento de partículas, habitualmente se genera una protección frente a la corrosión claramente mejorada.

- Después de la aplicación de la capa de activación y de la capa de partículas, y eventualmente después de producir un recubrimiento esencialmente cerrado o un recubrimiento cerrado a partir de la capa de partículas, sobre esta capa o recubrimiento se puede aplicar al menos una capa esencialmente orgánica, orgánica o esencialmente inorgánica tal como, por ejemplo, la capa de un aglutinante, adhesivo, agente de adherencia, imprimación y/o barniz.
- 5 Se prefiere particularmente aplicar sobre el recubrimiento esencialmente cerrado o cerrado al menos una capa de un barniz o incluso una estructura de barniz de, por ejemplo, barniz de base y barniz transparente, o de un sistema de barniz cualquiera. Si después de esto se aplica otro recubrimiento orgánico, se puede obtener con ello una coloración y/o un mateado, o bien conseguir una posibilidad de ensamblaje. En otras realizaciones puede preferirse conformar las superficies así recubiertas y/o ensamblarlas con al menos otro componente y/o aplicar antes de un
- 10 proceso de encolado una capa adhesiva y/o al menos una pieza moldeada adhesiva.
- En el procedimiento según la invención, las partículas de la capa de partículas se mantienen preferiblemente lo más resistentes al enjuague posible, de manera que tras al menos un enjuague con un líquido de enjuague, como por ejemplo agua y/o al menos un líquido acuoso de enjuague se conserve esencialmente al menos una monocapa de partículas.
- 15 En el procedimiento según la invención, las partículas se adhieren preferiblemente de la manera más resistente al enjuague posible sobre la superficie, en particular metálica, para que a pesar de al menos un enjuague con un líquido de enjuague como, por ejemplo, agua y/o al menos un líquido acuoso de enjuague posterior se conserve esencialmente al menos una monocapa de partículas.
- Los pasos de tratamiento y las posibles composiciones antes del paso de activación y después de la formación de un recubrimiento a partir de la capa de partículas son conocidos, en principio, para el experto en la técnica y se pueden variar de muchas maneras.
- 20 La invención también se resuelve con un recubrimiento que ha sido preparado según el procedimiento conforme a la invención.
- El recubrimiento conforme a la invención se puede emplear preferiblemente para sustratos recubiertos como alambre, malla de alambre, cinta, chapa, perfil, panel, parte de un vehículo o aeronave, elemento para un aparato doméstico, elemento en la construcción, estante, elemento de guardarraíl, de radiador o de vallado, pieza moldeada de geometría complicada o pieza pequeña como, por ejemplo, tornillo, tuerca, brida o resorte. Se emplean de manera particularmente preferible en el sector de la automoción, en la construcción, para la construcción de aparatos, para aparatos domésticos o en la construcción de aparatos de calefacción.
- 25 Se ha encontrado que a partir de las superficies recubiertas según la invención con partículas, se pueden producir después recubrimientos esencialmente cerrados o cerrados, con un grosor de capa en el intervalo de 5 nm a 50 μm , en particular en el intervalo de 15 nm a 40 μm , de 25 nm a 30 μm , de 45 nm a 20 μm , de 60 nm a 15 μm , de 80 nm a 10 μm , de 100 nm a 8 μm , de 130 nm a 6 μm , de 160 nm a 4 μm , de 200 nm a 2 μm o de 400 nm a 1 μm . Antes de su transformación en película y/o antes de su reticulación, las capas de partículas individuales pueden presentar
- 30 grosores de capa correspondientes.
- Se ha encontrado que las superficies recubiertas según la invención con partículas, a partir de las cuales se han preparado a continuación recubrimientos esencialmente cerrados o cerrados, pudieron producirse de manera claramente más sencilla y claramente más económica que, por ejemplo, recubrimientos de electrobarnizado por inmersión o barnizado con polvo.
- 35 Además, se ha encontrado que tales recubrimientos producidos según la invención pueden ser equivalentes en sus propiedades a recubrimientos de electrobarnizado por inmersión o barnizado con polvo de la práctica industrial actual si se utilizan partículas de composición química correspondiente, en particular de mayor tamaño.
- Se ha comprobado, sorprendentemente, que el procedimiento según la invención, que no es en absoluto o no es esencialmente un proceso electrolítico, incluso en el caso de que se auxilie marginalmente con tensión eléctrica, y que por tanto habitualmente no necesita suministro alguno de tensión eléctrica externa, puede hacerse funcionar de una manera sencilla y sin costosa regulación. Este procedimiento puede emplearse en un amplio intervalo de temperaturas y también a temperatura ambiente, si no se considera el secado posterior.
- 45 Además, constituye una ventaja del procedimiento según la invención el hecho de que el recubrimiento, en particular debido a que se forma electrostáticamente, se aplica también en torno a esquinas, bordes y picos. Esto radica en la naturaleza del procedimiento de recubrimiento, que no requiere ninguna tensión eléctrica y, por lo tanto, funciona con independencia de líneas de campo eléctrico.
- 50 Se ha comprobado, sorprendentemente, que en el procedimiento según la invención no se requieren medidas de regulación costosas con respecto a la aplicación del agente activante, y se forman recubrimientos protectores de alta calidad con bajo consumo de productos químicos.
- 55 Se ha comprobado, sorprendentemente, que en el procedimiento según la invención con respecto a la deposición electrostática de partículas, en particular orgánicas, a menudo tiene lugar un proceso que se autorregula, en el que

no son necesarias costosas medidas de regulación y se forman recubrimientos protectores de alta calidad con bajo consumo de productos químicos.

5 Se ha comprobado, sorprendentemente, que las dispersiones utilizadas de partículas poliméricas orgánicas permiten formar sobre las superficiales cargadas electrostáticamente capas de partículas que no sólo han podido ser transformadas en recubrimientos ampliamente cerrados o cerrados, ampliamente homogéneos u homogéneos - en contraste con las mismas dispersiones que fueron aplicadas sin una activación correspondiente de la superficie, sino que las capas de partículas también han podido anclarse de manera resistente al enjuague sobre la superficie.

Se ha comprobado además, sorprendentemente, que los recubrimientos preparados según la invención pueden presentar una protección frente a la corrosión claramente mejorada para su grosor de capa.

10 Se ha comprobado además, sorprendentemente, que, dependiendo de la selección del sustrato, de los diversos agentes activantes y las diversas dispersiones de partículas, se pueden preparar recubrimientos conforme a la invención que se pueden adaptar de manera individual en su adherencia de barniz y protección frente a la corrosión a los requisitos respectivos.

Figuras:

15 Figura 1A: Diagrama esquemático de la formación de una película seca delgada según el estado de la técnica, por ejemplo con recubrimiento en bobina.

Figura 1B: Diagrama esquemático de la deposición de una capa KTL gruesa con un grosor L de película de aproximadamente 25 µm según el estado de la técnica.

20 Figura 1C: Diagrama esquemático de la formación una película delgada seca mediante un procedimiento según la invención.

Figura 2A: Imagen REM de una chapa limpiada y no tratada ulteriormente (VB 1).

Figura 2B: Imagen REM de una chapa activada mediante tratamiento con silano sin posterior tratamiento ácido, pero después de tratada con una dispersión de partículas poliméricas, aún sin transformar en película (B12).

25 Figura 2C: Imagen REM de una chapa activada mediante tratamiento con silano, con posterior tratamiento ácido y después de tratada con una dispersión de partículas poliméricas, ya transformada en película (B7). La imagen indica que, gracias a un recubrimiento de partículas denso y que rodea también bordes y picos, después de la transformación en película resulta un recubrimiento uniforme, que cubre también los bordes y picos, ampliamente homogéneo u homogéneo que, gracias a esta cobertura de alta calidad y homogeneidad puede conducir a una protección acrecentada frente a la corrosión. Las grietas reconocibles en la imagen pueden evitarse, al menos parcialmente, en el procedimiento según la invención. Son en parte consecuencia de la irradiación con un haz de electrones bajo el microscopio electrónico de barrido y con el tratamiento subsiguiente pueden ser reparadas y/o rellenadas.

30 Figura 2D: Imagen REM de una chapa limpiada que no ha sido tratada con un agente activante, sino sólo con una dispersión de partículas poliméricas, aún sin transformar en película (VB12). En comparación con las Figuras 2B y 2C, se han depositado muy pocas partículas.

Figura 3: Imagen REM de una chapa activada mediante tratamiento con silano, sin posterior tratamiento ácido, pero después de tratada con una dispersión de partículas poliméricas (aún sin transformar en película). Esta Figura expone la misma muestra que la Figura 2B, sólo que con una ampliación mayor. Se apreciará el contraste con la deposición aún más homogénea y aún más densa de la Figura 4 (B12).

40 Figura 4: Chapa activada mediante tratamiento con silano, con posterior tratamiento ácido y después de tratada con una dispersión de partículas poliméricas. Esta imagen AFM, obtenida con un microscopio de fuerza atómica del tipo QS 01830 de la razón social Currenta, muestra una superficie no transformada en película de la capa de partículas en comparación con la Figura 3, habiendo conducido el tratamiento ácido a una capa aún más densa y que muestra menos vacíos, y más pequeños (B 28). La imagen indica que con el denso recubrimiento de partículas y que también rodea bordes y picos, tras de la transformación en película resulta un recubrimiento uniforme, que también cubre bordes y picos, ampliamente homogéneo u homogéneo, que debido a esta cobertura de alta calidad y homogeneidad puede conducir a una protección acrecentada frente a la corrosión.

Ejemplos y Ejemplos Comparativos:

50 Los Ejemplos (B) y Ejemplos Comparativos (VB) que se describen en lo que sigue deben ilustrar con más detalle el objeto de la invención.

Explicación de los pasos de proceso y composiciones:

KSP = imprimación anticorrosiva, VB = pretratamiento.

Tipo de sustrato (chapas):

- 1: Chapa de acero cincado electrolíticamente con una aplicación de capa de cinc de 5 µm, grosor de chapa 0,81 mm.
- 2: Chapa de acero cincado al fuego, grosor de chapa aproximadamente 0,8 mm.
- 5 3: Acero laminado en frío, grosor de chapa aproximadamente 0,8 mm.
- 4: Aleación de aluminio de calidad AC 170, grosor de chapa aproximadamente 1,0 mm.

Se prepararon soluciones o dispersiones acuosas de diversos tipos para poner en contacto con estas chapas, y/o recubrirlas.

I. Pretratamiento previo:

- 10 En el pretratamiento previo antes de la activación de la superficie con un agente activante que debe ayudar a cargar electrostáticamente la superficie, en caso necesario se limpiaron primeramente de manera alcalina las superficies metálicas a tratar, y eventualmente se las puso en contacto con una composición para el pretratamiento, a fin de formar una capa de conversión, después eventualmente se revistieron con una imprimación anticorrosiva y eventualmente se aceitaron. El aceitado sirvió para proteger transitoriamente las superficies metálicas limpiadas y/o recubiertas. En el tratamiento posterior de estos sustratos recubiertos se llevó a cabo una limpieza alcalina con independencia de si antes se había aplicado o no aceite.
- 15

Limpieza alcalina durante el pretratamiento:

- 20 1: Gardoclean® S 5160 de la Chemetall GmbH. Planteamiento y condiciones de proceso: preparar a 20 g/L con agua corriente, rociar durante 20 segundos a 60°C, a continuación enjuagar durante 20 segundos con agua corriente, después enjuagar con agua desmineralizada y secar.

Pretratamiento sin cromo:

- 1: A base de TiF₆, ZrF₆, PO₄, silano y polímero, deposición de capa 4-6 mg/m² de Ti.
- 2: A base de TiF₆, PO₄, silano y orgánico, deposición de capa 6 - 9 mg/m² de Ti.

Imprimación anticorrosiva, aplicada mediante recubrimiento con rodillos:

- 25 1: Gardoprotect® 9493 de la Chemetall GmbH, grosor de capa aproximadamente 3,8 µm.
- 2: KSP a base de cinc, poliepóxido e isocianato, grosor de capa aproximadamente 3,0 µm.

En los presentes experimentos, al aplicar una imprimación anticorrosiva no se realizó a continuación ni un conformado ni un alisado. Cuando en este curso de procedimiento se aplicó adicionalmente una imprimación anticorrosiva bajo la capa de activación y bajo el recubrimiento de partículas, se produjo una protección frente a la corrosión claramente mejorada.

30

Aceitado:

- 1: Mediante inmersión en una solución de éter de petróleo con 5% en volumen de un aceite anticorrosivo.

Limpieza alcalina eventualmente después de un aceitado:

- 35 1: Para eliminar el aceite y/o sólo para limpiar: Gardoclean® S5176 y Gardobond® Additiv H7406 de la Chemetall GmbH preparado en agua corriente. Se trataron las chapas durante 3 minutos por aspersion y 2 minutos por inmersión a 60°C, y después se lavaron por aspersion durante 30 segundos con agua corriente y 30 segundos con agua desionizada.

II Activación:

40 La activación sirve para cargar las superficies con muchas cargas. Si aplican a las superficies agentes activantes cargados catiónicamente, las partículas a aplicar deben estar cargadas aniónicamente, para ser atraídas y ancladas correspondientemente. Si se aplican sobre las superficies agentes activantes cargados aniónicamente, las partículas a aplicar deben estar cargadas catiónicamente, para ser atraídas y ancladas correspondientemente.

Carga electrostática de las superficies:

A) Con agentes activantes catiónicamente cargados:

- 45 1: Etoxisilano con funcionalidades amina, ZrF₆, cationes.

2: Etoxisilano modificado con funcionalidad amina, ZrF_6 , cationes.

3: Etoxisilano A más intensamente modificado con funcionalidad amina, ZrF_6 , cationes; valor de pH 3,8 - 4,2.

4: Etoxisilano B más intensamente modificado con funcionalidad amina, ZrF_6 , cationes; valor de pH 4,0 - 4,5.

5: SIVO[®] 110 de la Evonik Industries AG (solución con silano condensado que tiene funcionalidad amina), ZrF_6 , cationes; valor de pH 4-9.

B) Con agentes activantes aniómicamente cargados:

6: Solución acuosa a base de poliacrilato de sodio; valor de pH 9

10 III: Enjuague de la capa de activación:

Dado que en la operación de enjuague se elimina por enjuague una parte del recubrimiento reciente, se pueden determinar los contenidos residuales de la capa de activación juntamente con contenidos elementales de los restos de agentes limpiadores, la capa de pretratamiento, la capa de imprimación anticorrosiva, etc. Se ha revelado ventajoso que en el enjuague se mantenga una fracción lo más alta posible de la capa de activación.

15 Los contenidos elementales de la capa de activación se determinaron mediante análisis por fluorescencia de rayos X (RFA) para la capa de activación, que incluye los contenidos de los tratamientos previos - si estuvieran presentes. Los datos se refieren al contenido elemental después del enjuague. De este modo se pueden estimar los grosores de capa que quedan y compararlos entre una muestra y otra, quedando claro que, a pesar del enjuague intensivo, se mantienen fracciones relativamente elevadas de la capa de activación. Estos contenidos son suficientes para preparar eficazmente la superficie activada para los posteriores pasos de tratamiento IV y V.

20 Estudios paralelos con microscopía de fuerza atómica (AFM, microscopía de fuerza de barrido) y microscopía electrónica de barrido (REM) han evidenciado que se forman recubrimientos cerrados a partir de la combinación de la puesta en contacto con agentes activantes a base de silano, eventualmente mediante la posterior generación de carga positiva por tratamiento ácido, mediante recubrimiento con partículas orgánicas y mediante transformación en película y/o reticulación de la capa de partículas.

25 IV: Generación de carga positiva mediante tratamiento ácido o, respectivamente, generación de carga negativa mediante tratamiento básico:

30 Cuando un agente activante presenta funcionalidades, las funcionalidades pueden resultar cargadas positivamente, por ejemplo mediante un tratamiento ácido, a fin de permitir una generación de carga aún mayor y lo más completa posible con protones y/o cationes. Así, los grupos que contienen nitrógeno, en particular las funcionalidades amina, sobre todo de silanos, se cargan positivamente de manera más intensa mediante el tratamiento ácido. Además, este tratamiento ácido permite el uso de silanos en un intervalo de valores de pH adecuados para estos silanos. Imágenes de microscopía electrónica de barrido han mostrado una deposición de partículas claramente más densa y más uniforme debido a este tratamiento.

35 Tratamiento ácido a temperatura ambiente para la carga más completa posible con protones y/o cationes:

1: Inmersión en ácido acético 0,26 mol/L en agua desionizada.

2: Inmersión en ácido fosfórico 0,087 mol/L en agua desionizada.

3: Inmersión en ácido nítrico 0,26 mol/L en agua desionizada.

4: Inmersión en ácido sulfúrico 0,13 mol/L en agua desionizada.

40 Después de esto, las chapas recubiertas correspondientemente cargadas positivamente se enjuagaron por inmersión con agua desionizada, con el fin de eliminar el ácido en exceso y para configurar el curso de procedimiento de la manera más cercana posible a la realidad en lo que es habitual en la industria del automóvil.

V. Revestimiento con partículas de carga opuesta de las superficies electrostáticamente cargadas:

45 C) Dispersiones acuosas aniómicamente estabilizadas de partículas poliméricas (PU = poliuretano): todos los contenidos de sólido se han ajustado a 30% en peso.

1: Dispersión A de poliuretano de la razón social Alberdingk-Boley. Tamaño medio de partícula d_{50} 150 nm.

ES 2 548 880 T3

Viscosidad 20 - 400 mPa.s. Potencial zeta -50 mV. Temperatura mínima de formación de película 25°C.
Valor de pH 7 - 8.

- 2: Dispersión B de poliéster-poliuretano de secado oxidativo de la Bayer Materials Science AG. Tamaño medio de partícula d_{50} 125 nm. Viscosidad 200 - 350 mPa.s. Potencial zeta -60 mV. Temperatura mínima de formación de película 10 - 15°C. Valor de pH 7,2.
- 5 3: Dispersión C a base de poliacrilato. Tamaño medio de partícula d_{50} 125 nm. Viscosidad 400 mPa.s. Potencial zeta -65 mV. Temperatura mínima de formación de película 19°C. Valor de pH 8.
- 4: Dispersión D a base de poliacrilato. Tamaño medio de partícula d_{50} 150 nm. Viscosidad 20 mPa.s. Potencial zeta -51 mV. Temperatura mínima de formación de película 40°C. Valor de pH 8.
- 10 5: Dispersión E de poliéster-poliuretano de la Bayer Materials Science AG. Tamaño medio de partícula d_{50} 250 - 500 nm. Viscosidad 100 mPa.s. Potencial zeta -57 mV. Temperatura mínima de formación de película 20°C. Valor de pH 7 - 8,5.
- 6: Dispersión F de poliéster-poliuretano de la Bayer Materials Science AG. Tamaño medio de partícula d_{50} 200 - 400 nm. Viscosidad 200 mPa.s. Potencial zeta -50 mV. Temperatura mínima de formación de película 25°C. Valor de pH 7 - 8.
- 15 7: Dispersión G aniónica y no iónica de poliéster-poliuretano de la Bayer Materials Science AG. Tamaño medio de partícula d_{50} 140 nm. Viscosidad 80 mPa.s. Potencial zeta -83 mV. Temperatura mínima de formación de película 30°C. Valor de pH 6 - 8.
- 8: Dispersión H aniónica y no iónica de la Bayer Materials Science AG. Tamaño medio de partícula d_{50} 120 nm. Viscosidad 110 mPa.s. Potencial zeta -80 mV. Temperatura mínima de formación de película 15°C. Valor de pH 7.
- 20 9: Dispersión I aniónica y no iónica de la Bayer Materials Science AG. Tamaño medio de partícula d_{50} 170 nm. Viscosidad 90 mPa.s. Potencial zeta -84 mV. Temperatura mínima de formación de película 30°C. Valor de pH 7.
- 25 10: Dispersión J aniónica y no iónica de la Bayer Materials Science AG. Tamaño medio de partícula d_{50} 110 nm. Viscosidad 40 mPa.s. Potencial zeta -82 mV. Temperatura mínima de formación de película 25°C. Valor de pH 7.

Grupos estabilizantes aniónicos o respectivamente catiónicos para las dispersiones aniónicas de partículas poliméricas:

- 30 1: Grupos A aniónicos en agua.
2: Grupos carboxilato aniónicos en agua.
3: Grupos B catiónicos en agua.

D) Dispersiones acuosas catiónicamente estabilizadas de partículas poliméricas:

- 11: Dispersión J catiónicamente estabilizada de poliéster-uretano alifático de la razón social Picassian Polymers. Tamaño medio de partícula d_{50} 100 nm. Viscosidad 550 mPa.s. Potencial zeta +50 mV. Temperatura mínima de formación de película 20°C. Valor de pH 5.
- 35 12: Dispersión K catiónicamente estabilizada de poliuretano de la razón social Picassian Polymers. Tamaño

medio de partícula d_{50} 120 nm. Viscosidad 300 mPa.s. Potencial zeta +60 mV. Temperatura mínima de formación de película 15°C. Valor de pH 5.

5 El recubrimiento se realizó por inmersión de las chapas activadas y enjuagadas, y eventualmente tratadas con ácido, en una dispersión de partículas opuestamente cargadas, a temperatura ambiente. Después, por inmersión a temperatura ambiente, se enjuagaron con agua desionizada estas superficies cargadas con partículas, y se secaron de manera que las partículas poliméricas pudieron transformarse en película, de modo que se formó un recubrimiento ampliamente o por completo homogéneo. Las temperaturas de secado se eligieron en un valor suficientemente elevado para que pudiesen reticular los componentes poliméricos orgánicos.

10 El enjuague después del recubrimiento con partículas sirve para eliminar partículas y agregados no unidos electrostáticamente, como por ejemplo goterones, y para configurar el curso de procedimiento de la manera más cercana posible a la realidad en lo que es con frecuencia habitual en la industria del automóvil, ya que en la industria del automóvil a menudo se realiza el enjuagado con agua, ya sea mediante un enjuague por inmersión o un enjuague por aspersión.

Secado o secado con formación de película, en particular de los componentes poliméricos orgánicos:

- 15 1: 120°C durante 5 minutos.
2: 160°C durante 1 minuto.

20 Estudios paralelos con microscopía de fuerza atómica (AFM) y con microscopía electrónica de barrido (REM) dejaron claro que se habían formado capas de partículas, según la invención, con una densidad de partículas suficientemente elevada, a partir de las cuales pudieron formarse recubrimientos ampliamente cerrados o cerrados, a partir de la combinación de la puesta en contacto con agentes activantes basados en silano, eventualmente por generación adicional de carga positiva mediante tratamiento ácido, y mediante recubrimiento con partículas orgánicas. Las imágenes de microscopio muestran una distribución homogénea de las partículas orgánicas, mientras que en algunas muestras sin la generación de carga positiva por tratamiento ácido aparecieron recubrimientos algo menos cerrados, lo que indica una carga algo menos intensa.

25 VI. Otros ensayos:

Se aplicó otro barnizado solamente para poder determinar la adherencia del barniz.

Barnizado con sistema de barniz n°:

- 1: Sistema de barniz de tres capas según el sistema de barniz estándar de la Daimler AG con capa funcional en gris plata, con barniz de base acuosa en plata iridio y con barniz transparente.

30 La adhesión del barniz se determinó en muchos Ejemplos mediante el examen del corte en retícula y del impacto de piedra. El corte en retícula se determinó conforme a la norma EN ISO 2409. La separación de corte fue de 2 mm. En las Tablas se puntúa de 0 a 5 (puntuación 0 = mejor puntuación) la adherencia del sistema de barniz según el procedimiento descrito en la norma. El impacto de piedra se determinó conforme a la norma DIN EN ISO 20567-1, y se puntuó de 0 a 5 (puntuación 0 = mejor puntuación) según el esquema de ensayo que se describe en la norma.

35 Todas las determinaciones de la resistencia frente a la corrosión se llevaron a cabo sin capa o capas de barniz adicionalmente aplicadas. El ensayo cíclico VDA se llevó a cabo conforme a la hoja de prueba VDA 621-415 con un ensayo cíclico en una cámara de acuerdo con un ciclo determinado, a lo largo del mayor posible número de ciclos de 7 días hasta la primera aparición de herrumbre de color blanco y/o rojo, lo que se revisaba semanalmente. El ensayo de aspersión de niebla salina se efectuó según la norma DIN EN ISO 9227 NSS y el ensayo climático cíclico por agua condensada según la norma DIN EN ISO 6270-2. El ensayo CASS para aluminio y aleaciones de aluminio se llevó a cabo en una cámara de aspersión salina compatible con la norma DIN EN ISO 9227 CASS. Se ensayó durante el número de días necesario hasta que apareció herrumbre blanca. Se indica el número de días hasta la primera aparición de herrumbre blanca, lo que se revisaba diariamente.

45 La prueba filiforme para aluminio y aleaciones de aluminio se llevó a cabo en una cámara de ensayo con posibilidad de cierre hermético conforme a la norma DIN EN 3665. Se indica el número de días hasta la primera aparición de herrumbre blanca, lo que se revisaba diariamente.

Las siguientes Tablas reproducen una selección ilustrativa de los experimentos realizados y los resultados obtenidos en los mismos.

ES 2 548 880 T3

Tablas: panorámica de las composiciones de las soluciones/dispersiones empleadas, las secuencias de proceso y las propiedades de los recubrimientos producidos con las mismas

Contenidos en g/L \ Ej. comparativo	VB 1	VB 2	VB 3	VB 4	VB 5	VB 6	VB 7	VB 8	VB 9	VB 10
Tipo de sustrato nº	1	4	1	1	4	1	1	1	1	1
Tratamiento previo:										
Limpieza alcalina nº antes de VB	-	-	1	1	-	-	1	1	1	1
Pretratamiento (VB) nº	-	-	1	2	-	-	1	2	2	2
Imprimación anticorrosiva nº	-	-	1	2	-	-	1	2	2	2
Aceitado	-	-	1	1	-	-	1	1	1	1
Limpieza alcalina nº eventualmente tras aceitado	1	2	1	1	1	1	2	1	1	1
Activación:										
Agente activante nº	-	-	-	-	3	3	3	3	4	5
Contenidos elementales en esta fase de procedimiento (tras enjuague):										
Si mg/m ²	< 1	10	106	109	17	19	116	108	108	105
Ti mg/m ²	< 1	6	30	8	6	< 1	4	< 1	8	9
Zr mg/m ²	< 1	< 1	< 1	2	13	43	10	13	14	15
Mn mg/m ²	18	23	30	38	23	18	33	41	38	44
Tratamiento ácido:										
Ácido nº	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dispersión acuosa de polímero:										
Partícula polimérica nº	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Grupos estabilizantes nº	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Secado nº	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Secado con formación de película nº	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Adhes. de barniz (con pelíc., barnizado)										
Corte en retícula (antes/después de carga)	-	-	-	-	0/0	0/0	1/1	0/0	0/0	1/1
Impacto de piedra	-	-	-	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Corrosión (con película, sin barnizar):										
VDA - comienzo herrumb. blanca, ciclos	1	-	3	2	-	1	3	2	2	2
VDA - comienzo herrumbre roja, ciclos	1	-	5	5	-	1	6	5	5	5
Ensayo CASS, horas	-	24	-	-	24	-	-	-	-	-
Ensayo filiforme, horas	-	24	-	-	24	-	-	-	-	-
Ejemplo comparativo	VB 1	VB 2	VB 3	VB 4	VB 5	VB 6	VB 7	VB 8	VB 9	VB 10

ES 2 548 880 T3

Contenidos en g/L \ Ej. comparativo	VB 11	VB 12	VB 13	VB 14						
Tipo de sustrato nº	1	1	1	1						
Tratamiento previo:										
Limpieza alcalina nº antes de VB	1	-	1	1						
Pretratamiento (VB) nº	2	-	2	2						
Imprimación anticorrosiva nº	2	-	2	2						
Aceitado	1	-	1	1						
Limpieza alcalina nº eventualmente tras aceitado	1	1	1	1						
Activación:										
Agente activante nº	-	-	-	6						
Contenidos elementales en esta fase de procedimiento (tras enjuague):										
Si mg/m ²	109	< 1	108	108						
Ti mg/m ²	8	< 1	8	7						
Zr mg/m ²	1	< 1	1	1						
Mn mg/m ²	34	18	35	34						
Tratamiento ácido:										
Ácido nº	1	-	-	-						
Dispersión acuosa de polímero:										
Partícula polimérica nº	1	3	11	-						

Grupos estabilizantes nº	1	2	3	-						
Secado nº	-	-	-	1						
Secado con formación de película nº	2	-	2	-						
Adhes. de barniz (con pelíc., barnizado)										
Corte en retícula (antes/después de carga)	-	-	-	-						
Impacto de piedra	-	-	-	-						
Corrosión (con película, sin barnizar)										
VDA - comienzo herrumb. blanca, ciclos	2	1	3	2						
VDA - comienzo herrumbre roja, ciclos	5	1	5	5						
Ensayo CASS, horas	-	-	-	-						
Ensayo filiforme, horas	-	-	-	-						
Ejemplo comparativo	VB 11	VB 12	VB 13	VB 14						

ES 2 548 880 T3

Contenidos en g/L \ Ejemplo	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	B 9	B 10
Tipo de sustrato nº	1	1	1	1	4	4	1	4	1	1
Tratamiento previo:										
Limpieza alcalina nº antes de VB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pretratamiento (VB) nº	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Imprimación anticorrosiva nº	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Aceitado	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Limpieza alcalina nº	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Activación:										
Agente activante nº	3	3	4	5	3	5	3	3	3	3
Contenidos elementales tras la activación y tras el enjuague:										
Si mg/m ²	18	20	7	2	16	12	18	16	19	18
Ti mg/m ²	< 1	< 1	< 1	< 1	6	6	< 1	5	< 1	< 1
Zr mg/m ²	45	47	36	13	15	6	41	12	45	46
Mn mg/m ²	20	17	3	5	23	23	18	22	21	19
Tratamiento ácido:										
Ácido nº	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3
Dispersión acuosa de polímero:										
Partícula polimérica nº	1	2	1	1	1	1	3	3	1	1
Grupos estabilizantes nº	1	1	1	1	1	1	2	2	1	1

Secado nº	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Secado con formación de película nº	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Adhes. de barniz (con pelíc., barnizado)										
Corte en retícula (antes/después de carga)	1/1	0/1,5	-	-	0/0	-	5/5	0/0	-	-
Impacto de piedra	4	5	-	-	0,5	-	3,5	0,5	-	-
Corrosión (con película, sin barnizar):										
VDA - comienzo herrumb. blanca, ciclos	2	2	2	2	-	-	2	-	2	2
VDA - comienzo herrumbre roja, ciclos	3	3	3	3	-	-	3	-	3	3
Ensayo CASS, horas	-	-	-	-	48	48	-	48	-	-
Ensayo filiforme, horas	-	-	-	-	48	48	-	48	-	-
Ejemplo	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	B 9	B 10

ES 2 548 880 T3

Contenidos en g/L \ Ejemplo	B 11	B 12	B 13	B 14	B 15	B 16	B 17	B 18	B 19	B 20
Tipo de sustrato nº	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Tratamiento previo:										
Limpieza alcalina nº antes de VB	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1
Pretratamiento (VB) nº	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1
Imprimación anticorrosiva nº	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1
Aceitado	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1
Limpieza alcalina nº tras aceitado	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Activación:										
Agente activante nº	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Contenidos elementales tras la activación y tras el enjuague:										
Si mg/m ²	17	18	19	116	117	117	116	115	116	118
Ti mg/m ²	< 1	<1	<1	4	5	5	4	4	3	4
Zr mg/m ²	44	45	46	9	10	10	10	11	10	10
Mn mg/m ²	20	20	21	33	33	34	33	32	33	33
Tratamiento ácido:										
Ácido nº	4	-	1	1	1	1	1	1	1	1
Dispersión acuosa de polímero:										
Partícula polimérica nº	1	3	3	1	2	3	4	5	6	7

Grupos estabilizantes nº	1	2	2	1	1	2	2	1	1	1
Secado nº	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Secado con formación de película nº	2	-	-	2	2	2	2	2	2	2
Adhes. de barniz (con pelíc., barnizado)										
Corte en retícula (antes/después de carga)	-	-	-	1/1	-	1/1	-	-	-	-
Impacto de piedra	-	-	-	0,5	-	0,5	-	-	-	-
Corrosión (con película, sin barnizar):										
VDA - comienzo herrumb. blanca, ciclos	2	1	2	6	6	6	6	6	5	5
VDA - comienzo herrumbre roja, ciclos	3	2	3	13	10	11	10	9	10	10
Ensayo CASS, horas	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ensayo filiforme, horas	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ejemplo	B 11	B 12	B 13	B 14	B 15	B 16	B 17	B 18	B 19	B 20

Contenidos en g/L \ Ejemplo	B 21	B 22	B 23	B 24	B 25	B 26	B 27
Tipo de sustrato nº	1	1	1	1	1	1	1
Tratamiento previo:							
Limpieza alcalina nº antes de VB	1	1	1	1	1	1	1
Pretratamiento (VB) nº	1	1	1	2	2	2	2
Imprimación anticorrosiva nº	1	1	1	2	2	2	2
Aceitado	1	1	1	1	1	1	1
Limpieza alcalina nº	1	1	1	1	1	1	1
Activación:							
Agente activante nº	3	3	3	3	3	6	6
Contenidos elementales tras la activación y tras el enjuague:							
Si mg/m ²	115	118	116	108	109	107	109
Ti mg/m ²	5	4	4	8	8	9	8
Zr mg/m ²	10	9	10	1	1	1	1
Mn mg/m ²	34	33	33	36	38	38	36
Tratamiento ácido:							
Ácido nº	1	1	1	1	1	-	-
Dispersión acuosa de polímero:							
Partícula polimérica nº	8	9	10	1	3	11	12
Grupos estabilizantes nº	1	1	1	1	2	3	3

Secado nº	-	-	-	-	-	-	-
Secado con formación de película nº	2	2	2	2	2	2	2
Adhes. de barniz (con pelíc., barnizado)							
Corte en retícula (antes/después de carga)	-	-	-	1/1	1/1	-	-
Impacto de piedra	-	-	-	0.5	1	-	-
Corrosión (con película, sin barnizar):							
VDA - comienzo herrumb. blanca, ciclos	5	5	6	5	4	4	4
VDA - comienzo herrumbre roja, ciclos	10	11	10	11	10	7	8
Ensayo CASS, horas	-	-	-	-	-	-	-
Ensayo filiforme, horas	-	-	-	-	-	-	-
Ejemplo	B 21	B 22	B 23	B 24	B 25	B 26	B 27

- 5 En los ejemplos comparativos VB1 VB2 se presentan superficies metálicas desnudas y limpiadas, de E-cinc o respectivamente aleación de aluminio, que no habían sido tratadas ulteriormente ni recubiertas ulteriormente. Su protección frente a la corrosión es correspondientemente baja.

Las chapas de los Ejemplos Comparativos VB3 VB4 se limpiaron adicionalmente de manera alcalina y se revistieron con un pretratamiento y con una imprimación anticorrosiva. En particular, mediante la imprimación anticorrosiva se produjo una resistencia frente a la corrosión claramente acrecentada.

- 10 En los Ejemplos Comparativos VB5 y VB6 se presentan superficies metálicas desnudas y limpiadas, de E-cinc o respectivamente aleación de aluminio, que se habían tratado con un agente activante que contenía silano, pero no se habían recubierto ulteriormente con una dispersión que contuviese partículas. Su protección frente a la corrosión es tan escasa como la de las chapas sólo limpiadas de los Ejemplos Comparativos VB1 y VB2.

En los Ejemplos Comparativos VB7 a VB11 se empleó, además de los tratamientos como en los Ejemplos Comparativos VB3 y VB4, otro tratamiento más con un agente activante que contenía silano, lo que produjo una protección frente a la corrosión igual de buena o ligeramente mejor que en los Ejemplos Comparativos VB3 y VB4.

5 En el Ejemplo Comparativo VB12 se empleó además, como añadidura al Ejemplo Comparativo VB1, otra dispersión de partículas poliméricas.

Al trabajar con partículas poliméricas catiónicas sin empleo previo de un agente activante aniónico (VB13) y con el agente activante aniónico nº 6 sin el empleo de partículas poliméricas catiónicas (VB14) no se produjo una mayor protección frente a la corrosión, aunque en estos Ejemplos Comparativos se había trabajado de nuevo con limpieza adicional, pretratamiento y recubrimiento con imprimación anticorrosiva.

10 En los ejemplos según la invención B1 a B13 se trabajó en cada caso sin limpieza adicional, pretratamiento ni recubrimiento con imprimación anticorrosiva. En este caso se variaron los sustratos metálicos, los agentes activantes y las dispersiones de partículas poliméricas. En B12, se omitió el tratamiento ácido adicional, con lo que se produjo una protección frente a la corrosión claramente peor que en los Ejemplos según la invención comparables. Esto ilustra la importancia de la generación adicional de carga. Sin embargo, los Ejemplos de la invención B1 a B13
15 tienen una protección frente a la corrosión claramente mejor que los Ejemplos Comparativos VB5, VB6 y VB12.

En los ejemplos de la invención B14 a B27 se trabajó en cada caso con limpieza adicional, pretratamiento y recubrimiento con imprimación anticorrosiva. Aquí, se variaron los agentes activantes y las dispersiones de partículas poliméricas, empleándose por un lado agentes activantes catiónicos con dispersiones de partículas poliméricas aniónicas (B14 - B25) y, por otro lado, agentes activantes aniónicos con dispersiones de partículas poliméricas catiónicas (B26, B27). En este caso se logró incluso una protección frente a la corrosión, con respecto a la herrumbre blanca VDA o la herrumbre roja VDA, de hasta 6 o, respectivamente, 13 ciclos. Esto constituye, referido a los grosores de capa muy pequeños utilizados aquí (en los Ejemplos, aproximadamente de 0,08 a 0,3 µm), un incremento y magnitud de la protección frente a la corrosión rara vez logrados en la técnica de superficies.

20 En cuanto a la adhesión de barniz se evidencia una clara influencia de la dispersión de partículas poliméricas elegida y, respectivamente, del sustrato metálico, sobre si se produce una adhesión del barniz muy elevada como en B5 y B8 o bien, como en B7, una adhesión deficiente del barniz.

Se ha comprobado, sorprendentemente, que las dispersiones de partículas poliméricas orgánicas utilizadas no sólo han formado sobre la superficie electrostáticamente cargada una capa cerrada, esencialmente homogénea, sino que esta capa también estaba anclada de manera resistente al enjuague sobre la superficie. En contraste, las mismas dispersiones que se aplicaron sin una activación electrostática correspondiente de la superficie, después del proceso de enjuague presentaban aún vacíos sustanciales en la capa de partículas depositada (Figura 3 en comparación con la Figura 4).

Se sabe que los recubrimientos delgados, por ejemplo con un grosor de capa en el intervalo de 50 nm a 4 µm, debido a la falta del efecto de barrera son sólo limitadamente adecuados para aplicaciones anticorrosivas, ya que la resistencia frente a la corrosión es también una función del grosor de capa. Sin embargo, puesto que los recubrimientos poliméricos orgánicos según la invención que se forman a partir de las partículas orgánicas, pueden cubrir los bordes y picos del sustrato mejor que en otros procedimientos de preparación y pueden estar libres de componentes eventualmente interferentes que podrían limitar la resistencia frente a la corrosión y son requeridos para otros modos de aplicación tales como, por ejemplo, el electrobarnizado por inmersión, por ejemplo debido a la conductividad eléctrica, con los recubrimientos orgánicos producidos según la invención se puede conseguir también una protección frente a la corrosión comparativamente mayor - referida a los mismos grosores de capa.

La considerable mejora de la protección frente a la corrosión se debe al recubrimiento homogéneo y delgado de partículas que, a diferencia de, por ejemplo, el Ejemplo Comparativo VB12, no debe presentar apenas puntos de ataque para el medio corrosivo (Figura 4 - Figura 1C en contraste con la Figura 1A). En recubrimientos convencionales de imprimación anticorrosiva que se aplican mediante rasqueta o por aplicación con rodillo, se originan fácilmente defectos como se muestran en la Figura 1A. El recubrimiento polimérico delgado según la invención evita defectos de ese tipo, e impide por tanto un ataque corrosivo directo sobre el sustrato en puntos cubiertos de manera incompleta. Es de destacar no sólo el efecto sobre la formación de herrumbre blanca sobre sustratos cincados, sino que el recubrimiento según la invención ha sido capaz de mantener durante mucho tiempo sobre estas superficies, incluso después de la formación de herrumbre blanca, una protección frente a la corrosión que ha retrasado considerablemente la formación de herrumbre roja, de manera que puede haber hasta 7 ciclos de ensayo de corrosión entre la herrumbre blanca y la herrumbre roja, lo cual es muy poco habitual.

La elevada homogeneidad de los recubrimientos según la invención también se puede apreciar en las imágenes de REM y de AFM. La Figura 2A (VB1) muestra una chapa limpiada en la que resaltan claramente los bordes agudos del recubrimiento de cinc cristalino. En los Ejemplos B12 y B13 se renunció al pretratamiento, al recubrimiento con una imprimación anticorrosiva y a la segunda limpieza alcalina. A diferencia de B13, en el Ejemplo de la Figura 2B (B12) se prescindió también del tratamiento ácido después del recubrimiento con agente activante, para destacar el fuerte efecto de la generación adicional de carga positiva para el procedimiento según la invención. También en la

5 Figura 2B son reconocibles los bordes agudos del recubrimiento cristalino de cinc junto a una multitud de partículas. Se puede apreciar que a partir de tales capas de partículas se pueden producir recubrimientos que pueden resultar incluso aún más mejorados en su protección frente a la corrosión por la generación adicional de carga positiva antes del recubrimiento con partículas. En contraste con ello, la superficie tratada por el procedimiento según la invención (Figura 2D, B7) presenta un recubrimiento homogéneo que ofrece una protección frente a la corrosión particularmente elevada con relación al grosor de la capa.

En Figura 3 se evidencia claramente en la imagen de microscopía de fuerza de barrido la distribución homogénea de partículas antes de la transformación en película. Aquí se puede observar que las partículas se han dispuesto tanto en los bordes como en las depresiones, en un empaquetamiento ampliamente libre de vacíos y denso.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para recubrir sin corriente superficies metálicas de objetos, que eventualmente pueden haber sido recubiertas previamente (= superficies a recubrir) con un gran número de partículas inorgánicas insolubles en agua y/u orgánicas insolubles en agua, con formación de una capa de partículas resistente al enjuague, en el cual las partículas son aplicadas en una composición acuosa estabilizable o estable, en forma de una dispersión, sobre las superficies a recubrir y son mantenidas principalmente por fuerzas electrostáticas sobre las superficies a recubrir, caracterizado
- 10 porque primeramente se activan con un agente activante las superficies a recubrir, formándose con el agente activante sobre las superficies a recubrir una capa de activación con cargas, estando cargadas y/o resultando cargadas estas cargas opuestamente a las cargas de las partículas de la composición a aplicar posteriormente,
- 15 porque se forma sobre la superficie a recubrir una capa de activación que, en el caso de una capa de activación catiónica, se genera mediante la puesta en contacto con al menos un compuesto catiónico y que, en el caso de una capa de activación aniónica, se genera mediante la puesta en contacto con al menos una sustancia aniónica,
- 20 porque se utiliza como compuesto o compuestos catiónicos para formar la capa de activación al menos un silano protonable y/o protonado o porque se utiliza como sustancia o sustancias aniónicas para formar la capa de activación al menos un compuesto desprotonable, al menos un compuesto desprotonado y/o al menos un anión desprotonado seleccionado de a) sustancias con grupos de borato, carbonato, carboxilato, halogenuro tal como, por ejemplo, cloruro y/o fluoruro, hidróxido, fosfato, fosfonato, sulfato y/o sulfonato y b) complejos cargados negativamente y/o sus ésteres o bien c) polímero orgánico aniónico
- 25 porque las partículas aplicadas en un paso de recubrimiento con una composición que contiene partículas están cargadas y/o resultan cargadas opuestamente a las cargas de la capa de activación,
- 30 porque se utilizan como partículas dispersiones acuosas aniónicamente estabilizadas de partículas poliméricas o bien dispersiones acuosas catiónicamente estabilizadas de partículas poliméricas,
- 35 porque en uno o en cada paso de recubrimiento con una composición que contiene partículas se forma respectivamente sobre las superficies a recubrir una capa con un grosor medio de aproximadamente varios tamaños medios de partícula de las partículas aplicadas y, eventualmente, se transforma posteriormente en película y/o se reticula la o cada capa de partículas, produciéndose a partir de las superficies recubiertas con partículas recubrimientos esencialmente cerrados o cerrados, con un grosor de capa en el intervalo de 100 nm a 15 µm.
- 40 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el o en cada paso de recubrimiento con una composición que comprende partículas, con independencia de la duración ulterior de este paso de recubrimiento, se forma en cada caso sobre las superficies a recubrir una capa con un grosor medio de uno o varios tamaños medios de partícula de las partículas aplicadas.
- 45 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en el caso de al menos un segundo paso de recubrimiento electrostático con una composición que contiene partículas, las partículas depositadas electrostáticamente están cargadas y/o resultan cargadas opuestamente a las cargas de la capa de partículas respectivamente aplicada con anterioridad.
- 50 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se forman una sobre otra varias capas de partículas a partir de composiciones que contienen partículas, estando y/o resultando estas capas construidas preferiblemente de manera alternada a base de partículas que están y/o resultan cargadas positivamente con protones y/o cationes y a base de partículas que están y/o resultan cargadas negativamente con aniones.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se puede realizar un enjuague de la capa de activación y/o de la capa de partículas con un líquido de enjuague acuoso en escurrimiento y/o en corriente, por ejemplo mediante enjuague por lavado, enjuague por aspersion y/o enjuague por inmersión.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa de activación está y/o resulta cargada positivamente con protones y/o cationes y porque la primera capa de partículas aplicada sobre la misma de una composición que contiene partículas está y/o resulta correspondientemente cargada negativamente con aniones y/o con al menos un compuesto aniónico - o a la inversa.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa de activación o las partículas de la última capa de partículas se cargan con un líquido cargado positivamente o negativamente y/o con cargas eléctricas positivas o negativas de un gas o bien en vacío (= generación de carga positiva o negativa).
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa de activación cargada o las partículas cargadas de la última capa de partículas entran en contacto con al menos una sustancia correspondientemente cargada, lo que conduce a una carga positiva o negativa aún más intensa.

- 5 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la generación de carga positiva en la capa de activación o en partículas de la capa de partículas se realiza por tratamiento con al menos un ácido y/o con al menos una sustancia que porta grupos catiónicos, o porque la generación de carga negativa en una capa de activación o en partículas de la capa de partículas se realiza por tratamiento con al menos un anión y/o con al menos una sustancia que porta grupos aniónicos.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la activación de la capa de activación catiónica o de partículas de la capa de partículas se realiza con al menos un compuesto de silicio catiónico y/o la generación carga positiva en la capa de activación o en partículas de la capa de partículas se realiza por tratamiento con al menos un ácido y/o con grupos catiónicos.
- 10 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la activación de la capa de activación aniónica o de partículas de la capa de partículas se realiza con al menos un compuesto aniónico y/o la generación de carga negativa en la capa de activación o en partículas de la capa de partículas se realiza por tratamiento con al menos un anión y/o con al menos un compuesto aniónico.
- 15 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición presenta un potencial zeta en el intervalo de -200 a +200 mV, medido a los valores de pH de una dispersión estable.
- 20 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque como partículas en la composición que contiene partículas, en la capa de partículas y/o en el recubrimiento formado a partir de las mismas, se utilizan polímeros orgánicos a base de epóxido, acrilato de etileno, (met)acrilato de alquilo, polietileno, poliisobutileno, poliacrilonitrilo, poli(cloruro de vinilo), poli(met)acrilato, poli(met)acrilato de alquilo tal como, por ejemplo, poli(metacrilato de metilo), poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(cloruro de vinilideno), politetrafluoroetileno, poliisopreno, polipropileno, poli(met)acrilato, poliéster, poliéter, aminoplasto, poliuretano, resina fenólica, resina alquídica, policarbonato, poliamida, poliestireno, polisulfuro, polisiloxano, poli(vinilacetal), poliactal, acrilato de estireno, sus derivados, sus composiciones y/o sus mezclas.
- 25 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la capa de partículas producida se enjuaga con un líquido de enjuague tal como, por ejemplo, agua y/o al menos un líquido acuoso de enjuague posterior y después se reviste en estado mojado, húmedo o someramente seco, con al menos una composición orgánica de una imprimación y/o barniz y/o con otras partículas de carga opuesta a las partículas de la capa de partículas precedentemente aplicada.
- 30 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se forma una capa de partículas que contiene partículas orgánicas y a continuación se transforma en película y/o se reticula.
- 35 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición que contiene partículas, la capa de partículas formada a partir de la misma y/o el recubrimiento formado a partir de las mismas, por ejemplo por formación de película o reticulación, contienen además de al menos un tipo de partículas también respectivamente al menos un colorante, un pigmento de color, un pigmento anticorrosivo, un inhibidor de la corrosión, un pigmento de conductividad, un tipo adicional de partículas, un silano/silanol/siloxano/polisiloxano/silazano/polisilazano, un aditivo para barniz y/o un aditivo tal como, por ejemplo, en cada caso al menos un tensioactivo, un antiespumante y/o un agente dispersante.
- 40 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición y/o el recubrimiento formado a partir de la misma, además de al menos un tipo de partículas y, eventualmente, además de al menos una sustancia no particulada, presenta de manera parcial o completa una composición química para una imprimación, un barniz como por ejemplo para una carga, barniz de acabado y/o barniz transparente.
- 45 18. Superficies metálicas de objetos que comprenden un recubrimiento producido por el procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes.
19. Uso de los sustratos recubiertos por el procedimiento según al menos una de las precedentes reivindicaciones 1 a 17 como alambre, malla de alambre, cinta, chapa, perfil, panel, parte de un vehículo o aeronave, elemento para un aparato doméstico, elemento en la construcción, estante, elemento de guardarraíl, de radiador o de vallado, pieza moldeada de geometría complicada o pieza pequeña como, por ejemplo, tornillo, tuerca, brida o resorte.

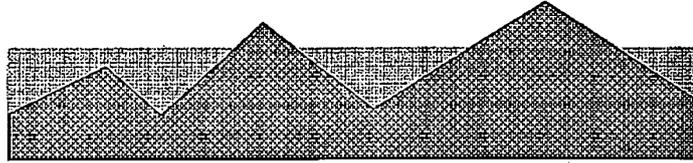


Fig. 1A

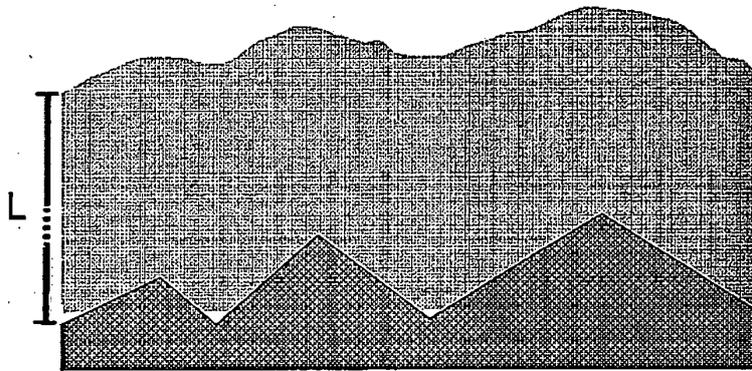


Fig. 1B

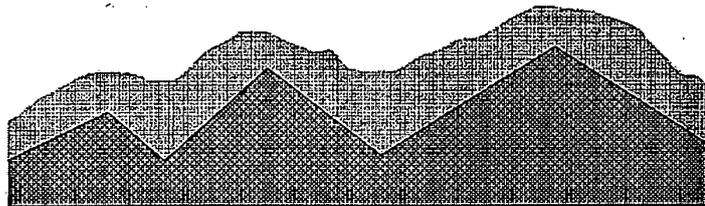


Fig. 1C

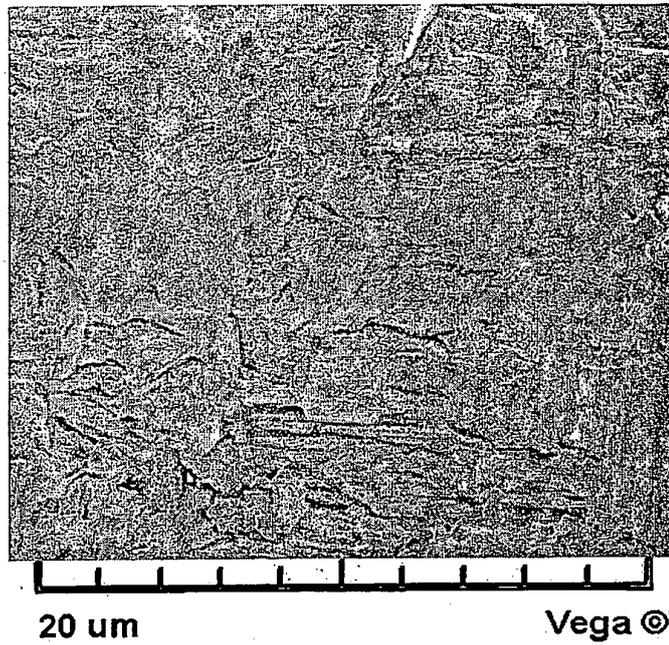


Fig. 2A

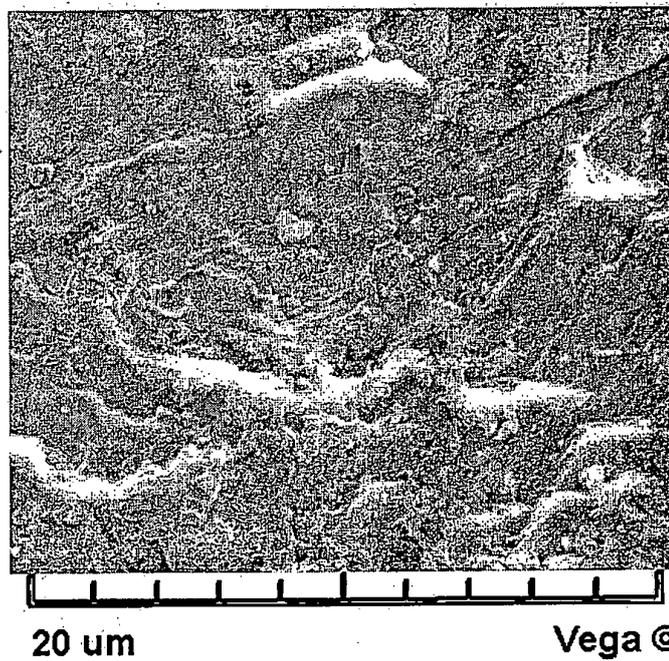


Fig. 2B

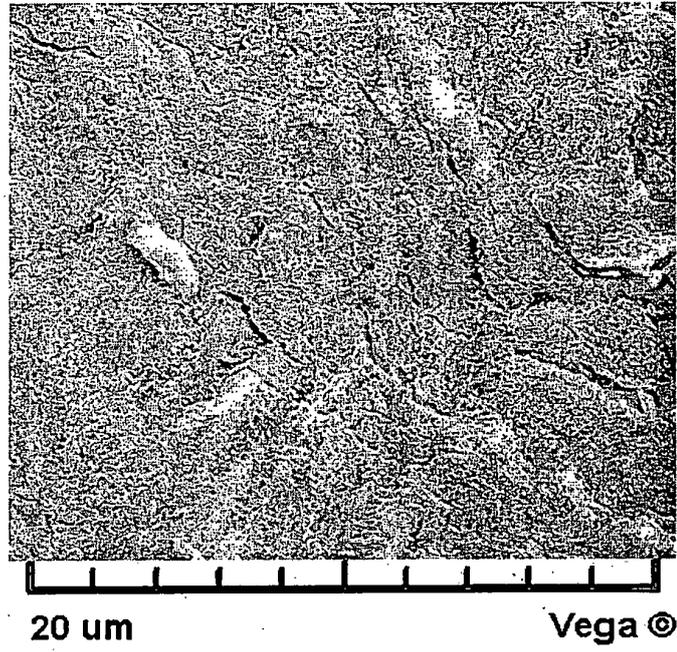


Fig. 2C

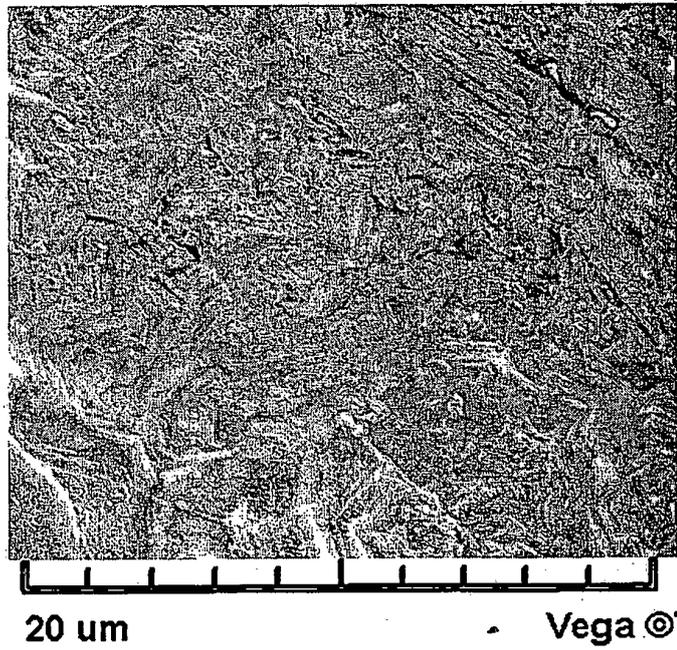


Fig. 2D

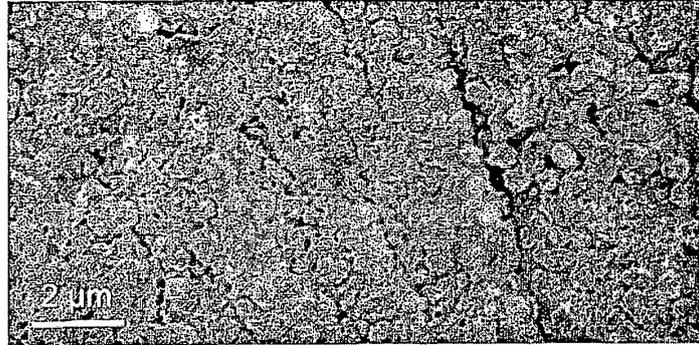


Fig. 3



Fig. 4