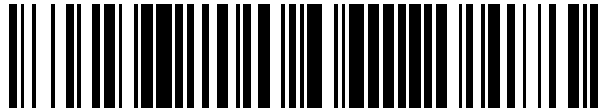


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 967**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)
C25D 13/20 (2006.01)
C23C 22/78 (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01)
C23C 22/80 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2012 E 12775501 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 2771499**

54 Título: **Procedimiento para el recubrimiento de superficies metálicas con una composición acuosa de múltiples componentes**

30 Prioridad:

24.10.2011 DE 102011085091

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

21.01.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KOLBERG, THOMAS;
SCHUBACH, PETER;
WALTER, MANFRED;
KOMP, CAROLA y
DRÖGE, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 556 967 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 el recubrimiento de superficies metálicas con una composición acuosa de múltiples componentes

Descripción

5 La invención se refiere a un procedimiento para el recubrimiento de superficies metálicas con composiciones acuosas, en el que, en una etapa de pretratamiento, se utiliza una composición acuosa basada en silanos que contiene al menos un silano y/o un compuesto que contiene silicio y que está emparentado con los silanos y, eventualmente, otros componentes adicionales y, sin secar, se continúa tratando el recubrimiento a temperaturas mayores que, por ejemplo, 70°C, utilizando al menos una etapa de enjuague acuoso posterior a esta etapa de pretratamiento y, a continuación, se lleva a cabo un proceso de pintura electroforética por inmersión, en donde durante la etapa de enjuague acuoso se agrega al menos en el último paso de enjuague al menos un tensioactivo.

10 Los procedimientos más frecuentemente usados para el tratamiento de superficies metálicas, en particular de piezas, flejes (bobinas) o secciones de flejes de al menos un material metálico o para el pretratamiento de superficies metálicas antes del barnizado de superficies metálicas se basan, muchas veces, por una parte en el uso de compuestos de cromo (VI), eventualmente junto con diversos aditivos o, por otra parte, en fosfatos tales como, por ejemplo, fosfatos de cinc/manganeso/níquel, eventualmente junto con diversos aditivos.

15 Debido a los riesgos toxicológicos y ecológicos que conllevan, en particular, los procedimientos que implican el uso de cromatos o los procedimientos que contienen níquel, desde hace muchos años se vienen buscando alternativas para dichos procedimientos en todos los campos de la técnica de superficie para sustratos metálicos; sin embargo, una y otra vez se llega a la conclusión de que, en muchas aplicaciones, los procedimientos totalmente libres de cromato o de níquel no satisfacen al 100% el espectro de rendimiento o no lo hacen con la seguridad deseada. Se intenta, entonces, mantener los contenidos de cromato o níquel lo más bajos posible y, en la medida que se pueda, sustituir el Cr⁶⁺ por Cr³⁺. Especialmente en la industria automovilística, por ejemplo, en el pretratamiento de la carrocería antes de pintar, se utilizan fosfataciones de gran calidad que han situado la protección contra la corrosión del automóvil en un elevado nivel de calidad. Con este fin, se utilizan habitualmente fosfataciones de cinc/manganeso/níquel. A pesar de los muchos años de investigación y desarrollo, no ha sido posible producir fosfataciones libres de níquel sin que se generen evidentes limitaciones de la calidad en las aplicaciones multimetálicas tal como sucede a menudo con las carrocerías que, como se hace típicamente en Europa, en el mismo baño se realiza el pretratamiento de superficies metálicas de acero, de acero galvanizado y aluminio o aleaciones de aluminio. Sin embargo, dado que los contenidos de cinc, aun siendo comparativamente menos abundantes, serán clasificados previsiblemente dentro de un tiempo como toxicológicamente inaceptables, se plantea la cuestión de si es posible alcanzar una protección equivalente contra la corrosión con otros procedimientos químicos.

20 En especial en la industria del automóvil, se utiliza a menudo como primera capa de pintura un barnizado electroforético por inmersión con una pintura electroforética de inmersión (ETL, por sus siglas en alemán) tal como, por ejemplo, una pintura electroforética catódica de inmersión (KTL). Las composiciones y condiciones de aplicación de la pintura electroforética de inmersión son esencialmente conocidas.

25 El empleo, por ejemplo, de silanos/silanoles en composiciones acuosas para la preparación de recubrimientos de protección contra la corrosión con un elevado contenido de siloxanos/polisiloxanos es esencialmente conocido. Con el fin de simplificar, en lo sucesivo se hará referencia a silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos sólo con el término silano. Estos recubrimientos están acreditados, si bien, en parte, los procedimientos para el recubrimiento con una composición acuosa que contiene predominantemente silano, además de disolvente(s), resultan difíciles de aplicar. Estos recubrimientos no siempre se preparan con propiedades extraordinarias. Adicionalmente, pueden surgir problemas derivados de recubrimientos de silano transparentes demasiado finos sobre el sustrato metálico, así como errores de aplicación visibles a simple vista o con coadyuvantes ópticos. La protección contra la corrosión y la adhesividad de la pintura de los recubrimientos formados con altos contenidos de siloxano y/o polisiloxano a menudo, pero no siempre, es alta y, en parte también en los casos de aplicaciones adecuadas para usos determinados, no es suficientemente alta. Se requieren procedimientos adicionales, en los que se usa al menos un silano, que muestran una elevada seguridad del procedimiento y una alta calidad de los recubrimientos realizados con ellos, sobre todo en lo que se refiere a la resistencia a la corrosión y la adhesividad de la pintura.

30 En la fabricación de composiciones acuosas que contienen silanos se ha acreditado, además, el uso de una cantidad adicional, pequeña o grande, de al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en monómeros, oligómeros y polímeros orgánicos. En este tipo de composiciones, la clase y cantidad de la adición de silanos tiene, en parte, una importancia decisiva para el éxito. Sin embargo, habitualmente las cantidades adicionales de silanos son comparativamente pequeñas, a menudo de sólo hasta 5% en peso con respecto a todos los contenidos sólidos, y actúan como "agentes de acoplamiento", en donde debería prevalecer el efecto de potenciación de la adhesión especialmente entre el sustrato metálico y la pintura y, eventualmente, entre el pigmento y los componentes orgánicos de la pintura, pero en donde puede producirse en parte, de manera subordinada,

también un reducido efecto de reticulación. De forma predominante, a los sistemas de resinas de endurecimiento térmico se agregan suplementos muy reducidos de silano.

En el uso de soluciones que contienen silanos para el recubrimiento de superficies metálicas se sabe, hasta ahora, que las soluciones que contienen esencial o predominantemente silanos y sus derivados son sensibles al agua cuando los recubrimientos no se han secado de manera suficiente, de forma que el enjuague con agua de los recubrimientos recién aplicados que aún no se han secado por completo da lugar, por lo general, a un deterioro de los recubrimientos causado, por ejemplo, por desprendimiento, dado que no son suficientemente resistentes al enjuague. Aparentemente, las capas muy delgadas de óxido/hidróxido de la piel de óxido "natural" de las superficies metálicas no son suficientes para mantener la adhesión de los silanos recién aplicados antes de un secado exhaustivo. Solamente después de que los recubrimientos se hayan sometido a secado, por ejemplo, durante 5 minutos a 80°C de PMT (temperatura máxima del metal), por ejemplo, durante 25 minutos a 70°C de PMT o mayor, estos recubrimientos resultan generalmente insensibles al agua, puesto que la condensación de los silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos ha avanzado con mayor intensidad. El grado de secado, que está relacionado con una condensación de los silanos/silanoles/ siloxanos/polisiloxanos, y que da lugar a la resistencia al enjuague del recubrimiento que contiene siloxanos/polisiloxanos varía en función de la estabilidad de fase, del recubrimiento y del tipo de enjuague.

Las instalaciones de fosfatación existentes, especialmente en la industria del automóvil, para la limpieza y pretratamiento, por ejemplo, de las carrocerías antes del barnizado no requieren instalaciones de secado. No obstante, aún así, una planta de este tipo en forma de canal mide más de cien metros de longitud. Muchas veces, el extremo de estas instalaciones, es decir, el final del canal de donde salen las carrocerías ya fosfatadas, limita directamente con una instalación para el recubrimiento con una pintura catódica de inmersión (KTL), de manera que normalmente no hay sitio disponible para la construcción adicional de una instalación de secado.

El documento DE 102005015576 A1 describe los efectos durante el pre-enjuague y/o el enjuague posterior, antes o después del pretratamiento con silanos según la invención mencionada en ese documento. El documento DE 2017327 A1 describe un procedimiento en el que, sobre superficies metálicas con base de cinc (a) se empapa la superficie metálica con un líquido acondicionador acuoso compuesto por una solución acuosa de 1,5 a 10,0% en peso de hidróxido de sodio o potasio, junto con, respectivamente, al menos 0,05% en peso de iones de hierro, así como un agente secuestrante del hierro, con un valor de pH de al menos 13, (b) se enjuaga con agua el líquido acondicionador acuoso del metal, (c) se deposita sobre la superficie metálica un recubrimiento de conversión de fosfato de cinc y (d) se aplica sobre el mismo una película de pintura por electroforesis.

Con el uso de una pintura electroforética de inmersión después de un pretratamiento basado en silanos surgía el problema, especialmente en la industria del automóvil, de reducir la tensión de la pintura electroforética de inmersión en comparación con un proceso procedimental posterior, consistente en un recubrimiento con fosfato de cinc, dado que las capas de fosfato de cinc, comparativamente más gruesas, generan una resistencia eléctrica claramente mayor en el baño de inmersión electroforética. Por medio del uso de tensiones eléctricas más bajas en el baño de inmersión electroforética en presencia de un recubrimiento de pretratamiento basado en silanos comparativamente más fino, con una resistencia eléctrica comparativamente menor, pueden surgir problemas con la lisura, la homogeneidad y expresión visual de la pintura electroforética de inmersión aplicada y, en la zona opuesta de la pintura, precisamente en los puntos de ataque, piezas metálicas con deformaciones complejas.

Con el uso de una pintura electroforética de inmersión después de un pretratamiento basado en silanos surgía el problema, especialmente en la industria del automóvil, de mejorar la calidad del recubrimiento de pintura electroforética de inmersión, puesto que en determinadas situaciones no es suficiente el agarre de piezas de trabajo y construcciones con complejas deformaciones tal como, por ejemplo, en carcasas y carrocerías para permitir grosores de capa lo más uniformes posible del recubrimiento de pintura electroforética de inmersión tanto en el exterior como en el interior, satisfaciendo también, además, todos los restantes requisitos de calidad de la pintura.

Existía, por lo tanto, la tarea de proponer un procedimiento para composiciones acuosas, cuyos recubrimientos exhiban una composición química lo más inocua posible desde el punto de vista medioambiental y garanticen una elevada resistencia a la corrosión y que sean apropiados para aplicaciones sobre metales múltiples, en las que se puedan tratar o pretratar en el mismo baño, por ejemplo, superficies metálicas de acero y con un contenido elevado de cinc y, eventualmente, también superficies metálicas con un alto contenido de aluminio. Existía, igualmente, la tarea de proponer una secuencia de procedimientos desde el pretratamiento hasta la pintura electroforética de inmersión mediante la cual se puedan aplicar recubrimientos de la forma más sencilla y con la mayor calidad posible del pretratamiento basado en silanos y del recubrimiento con una pintura electroforética de inmersión, especialmente sobre carrocerías en la fabricación en serie de automóviles. Además, existía la tarea de proponer un procedimiento con composiciones que contienen silanos que se pudiera aplicar sin problemas en las instalaciones existentes de la industria del automóvil y que fuera apropiado, en particular, para el recubrimiento de carrocerías en la fabricación de automóviles. En este caso, la calidad de los recubrimientos de la superficie de la carrocería, referida tanto al recubrimiento de pretratamiento como al recubrimiento de pintura electroforética de inmersión, debe ser similar a la alcanzada con los recubrimientos de protección contra la corrosión de alta calidad obtenidos con las fosfataciones de cinc/manganeso/níquel, con el fin de no poner en riesgo los parámetros estándar de calidad.

- Ahora, se ha encontrado que la adición de al menos un tensioactivo en la etapa de enjuague que se lleva a cabo durante el enjuague con agua después del pretratamiento basado en silanos o, al menos, en la última de una serie de etapas de enjuague efectuadas tras el enjuague con agua después del pretratamiento basado en silanos, permite una uniformización del recubrimiento de la pintura electroforética de inmersión tan alta que se logra un mejor agarre de la pintura electroforética de inmersión y, posiblemente, también del campo eléctrico que se forma durante la pintura electroforética de inmersión, y que los grosores de capa de la pintura electroforética de inmersión, por ejemplo desde el exterior hacia el interior o, por ejemplo, en el caso de una carcasa o en una carrocería, alcancen una clara uniformidad.
- La adición de fluoruro complejo ayuda a minimizar o impedir en el pretratamiento basado en silanos los perjuicios de la unión del silano a la superficie metálica, de forma que el enjuague no pueda ejercer una acción perjudicial o, en caso de desarrollarla, ésta sea reducida. Igualmente, una combinación de al menos dos fluoruros complejos en la composición de pretratamiento basado en silanos, en especial de ácido fluorotitanico y de ácido fluorocircónico o sus sales, permite incrementar de manera extraordinaria la calidad de los recubrimientos.
- Se ha observado que no sólo es posible enjuagar los recubrimientos recién aplicados y que aún no se han secado por completo y, por lo tanto, que no han experimentado una condensación mayor, sino que esta forma de actuar resulta incluso conveniente, porque los recubrimientos de pretratamiento preparados y los enjuagues de este tipo exhiben, en parte independientemente de la composición química de la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos (= silano/silanol/siloxano/polisiloxano y/o silano/silanol/siloxano), una mejor protección contra la corrosión y una mejor adhesión de la pintura. Este hecho contradice experiencias anteriores, según las cuales el enjuague de un recubrimiento a base de silano recién aplicado y que aún no se ha secado por completo produce a menudo y fácilmente un perjuicio de la calidad de la capa, si no contribuye incluso de manera parcial o aislada a la completa separación del recubrimiento.
- Asimismo, se ha encontrado que resulta posible y conveniente aplicar sobre los recubrimientos de pretratamiento basados en silanos recién aplicados y aún no completamente secos y que, por lo tanto, no han experimentado aún una condensación mayor, que eventualmente se enjuagan en este estado, una pintura tal como una pintura electroforética de inmersión, un recubrimiento semejante a una pintura, un imprimante o un adhesivo. La aplicación de este tipo de composiciones sobre películas húmedas a base de silanos es conveniente porque los recubrimientos preparados y los enjuagues de este tipo, en parte independientemente de la composición química del baño acuoso, tienen incluso una mejor protección contra la corrosión y una mejor adhesión de la pintura.
- Ahora, se ha observado también que el uso de una composición acuosa que contiene hierro, antes de aplicar la composición de pretratamiento a base de silanos, permite una tensión incrementada durante la pintura electroforética de inmersión. En este caso, a menudo se han podido utilizar tensiones aproximadamente 5 a 15% más elevadas. También se ha encontrado en este caso que el agarre generado mejora en aproximadamente 5 a 15% a causa de la mayor tensión.
- La tarea se resuelve con un procedimiento para mejorar el agarre de un recubrimiento de pintura electroforética de inmersión mediante el recubrimiento de superficies metálicas con una composición de pretratamiento que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano, que se distingue por que esta composición contiene, además de agua y, eventualmente, además de al menos un disolvente orgánico y/o al menos una sustancia que influye sobre el pH
- a) al menos un compuesto a) seleccionado de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos, de los cuales al menos uno de estos compuestos todavía puede experimentar condensación, y
 - b) al menos un compuesto b) que contiene titanio, hafnio y/o circonio, así como
 - c) al menos un tipo de catión c), seleccionado de cationes de metales del 1° al 3^{er} y 5° al 8° grupos secundarios, incluidos los lantánidos, así como del 2° grupo principal del sistema periódico de elementos, y/o al menos un compuesto c) correspondiente, y/o
 - d) al menos un compuesto d) orgánico, seleccionado de monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y copolímeros de bloque,
- en donde el recubrimiento recién aplicado con la composición de pretratamiento se enjuaga al menos una vez con agua, en donde, eventualmente, el enjuague con agua contiene un tensioactivo y en donde, después del enjuague con agua, se aplica un recubrimiento con una pintura electroforética de inmersión,
- en donde el recubrimiento con esta composición, recién aplicado, no está completamente seco cuando se realiza el enjuague, de manera que el al menos un componente a) es capaz de experimentar condensación hasta el enjuague del recubrimiento de pretratamiento con agua y/o no está intensamente condensado hasta el recubrimiento con una pintura electroforética de inmersión, y/o
- en donde el recubrimiento de pretratamiento recién aplicado con la composición de pretratamiento no se seca por completo hasta la subsiguiente aplicación de un recubrimiento de pintura electroforética de inmersión, de modo que

el al menos un compuesto a) capaz de experimentar condensación no se condensa de forma intensa hasta la aplicación del subsiguiente recubrimiento de pintura electroforética de inmersión, y

en donde, antes del tratamiento con una composición de pretratamiento basada en silanos, se lleva a cabo un tratamiento acuoso que contiene un compuesto de hierro disuelto en agua.

- 5 La tarea se resuelve, además, con el uso de sustratos metálicos, recubiertos según el procedimiento según la invención, de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 21, en la industria del automóvil, para vehículos sobre carriles, en la industria aeronáutica y aeroespacial, en la construcción de aparatos, construcción de maquinaria, en la industria de la construcción, en la industria de mobiliario, para la fabricación de carriles de protección, lámparas, perfiles, revestimientos o piezas pequeñas, para la fabricación de carrocerías o piezas de carrocería, de componentes individuales, elementos pre-montados o relacionados, preferiblemente en la industria del automóvil o aeronáutica, para la fabricación de dispositivos o instalaciones, en especial de dispositivos domésticos, dispositivos de control, dispositivos de comprobación o elementos de construcción.

15 Además, la tarea se resuelve con el uso de una composición acuosa de pretratamiento basada en silanos, en un procedimiento de recubrimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 22, para sustratos metálicos, para mejorar el agarre de un recubrimiento de pintura electroforética de inmersión, en el cual una composición acuosa basada en silanos, según al menos una de las reivindicaciones 1 a 16, se pone en contacto con un sustrato metálico, en el que el recubrimiento recién aplicado con esta composición se enjuaga al menos una vez con agua, en donde se enjuaga al menos una vez con agua que contiene un tensioactivo, en donde, después del enjuague con agua, se aplica un recubrimiento de pintura electroforética de inmersión, en donde el recubrimiento recién aplicado con esta composición no se seca por completo hasta dicho enjuague, de manera que el al menos un compuesto a) capaz de condensarse no experimenta una condensación más intensa hasta el enjuague con agua del recubrimiento de pretratamiento y/o hasta el recubrimiento con una pintura electroforética de inmersión y en donde, antes del tratamiento con una composición acuosa de pretratamiento basada en silanos, se lleva a cabo un tratamiento acuoso que contiene un compuesto de hierro disuelto en agua.

25 Por último, la tarea se resuelve con el uso de una composición acuosa de pretratamiento basada en silanos, en un procedimiento de recubrimiento según al menos una de las reivindicaciones 2 a 22 para sustratos metálicos, para mejorar el agarre de un recubrimiento de pintura electroforética de inmersión, en el que, antes del pretratamiento basado en silanos, el sustrato se pone en contacto al menos una vez con una composición acuosa que contiene hierro, tras lo cual se hace contactar una composición acuosa basada en silanos según al menos una de las reivindicaciones 2 a 16 con un sustrato metálico, en donde el recubrimiento recién aplicado con esta composición se enjuaga al menos una vez con agua en donde, eventualmente se enjuaga al menos una vez con agua que contiene un tensioactivo, en donde, después del enjuague con agua, se aplica un recubrimiento con pintura electroforética de inmersión, en donde el recubrimiento de pretratamiento recién aplicado con la composición de pretratamiento no se seca por completo hasta la aplicación de un recubrimiento subsiguiente de pintura electroforética de inmersión, de manera que el al menos un compuesto a) capaz de experimentar condensación no se condensa de forma intensa hasta la aplicación del subsiguiente recubrimiento de pintura electroforética de inmersión, y en donde, antes del tratamiento con una composición acuosa de pretratamiento basada en silanos, se lleva a cabo un tratamiento acuoso que contiene un compuesto de hierro disuelto en agua.

40 En una realización, también es posible utilizar en la mitad de esta secuencia de procedimiento una segunda capa de conversión y/o un recubrimiento tras la aplicación de una solución de enjuague. La segunda capa de conversión o el recubrimiento subsiguientes a la aplicación de una solución de aclarado es, preferiblemente, una composición acuosa basada en al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano, de al menos un compuesto que contiene titanio, hafnio, circonio, aluminio y/o boro tal como, por ejemplo, un fluoruro complejo, de al menos un compuesto orgánico seleccionado de monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y copolímeros de bloque, y/o de al menos un compuesto que contiene fósforo u oxígeno. En muchas variantes de la realización, la concentración de la composición acuosa para la segunda capa de conversión o la solución de enjuague en total es menor que una composición acuosa comparable para la primera capa de conversión, a saber el recubrimiento de pretratamiento basado en silanos según la invención.

50 Resulta especialmente conveniente, antes de aplicar un recubrimiento subsiguiente, enjuagar inicialmente el recubrimiento recién aplicado con agua o con una solución acuosa. En este caso, la película húmeda del pretratamiento basado en silanos según la invención se puede enjuagar, sin un secado previo más intenso de la película húmeda, con agua y/o con una composición acuosa que, eventualmente, contiene un tensioactivo. Sobre esta película húmeda, que todavía no ha sido sometida a un secado más intenso, se puede aplicar seguidamente un recubrimiento subsiguiente. El enjuague de la película húmeda tras el pretratamiento con silanos se lleva a cabo, de manera preferida, inmediatamente después de recubrir con la composición acuosa que contiene silanos, en particular, en un plazo de uno a dos minutos después del recubrimiento con el pretratamiento con silanos según la invención, y de forma especialmente preferida, dentro de los 30 segundos o, incluso, 10 segundos después de este recubrimiento. Cuando se utilizan múltiples enjuagues con agua, es preferible que al menos el último de estos enjuagues con agua contenga al menos un tensioactivo. Preferiblemente, la pintura electroforética de inmersión se aplica inmediatamente después del enjuague, en especial, en un plazo de dos o tres minutos después del enjuague del recubrimiento de pretratamiento basado en silanos y, de forma especialmente preferida, después de 60

segundos o, incluso, de 20 segundos. La pintura, en este caso, puede ser especialmente una pintura electroforética de inmersión o una pintura húmeda que contiene agua. Por otra parte, sobre todo en la producción industrial, a menudo ocurre que el intervalo de tiempo desde el final del enjuague con agua hasta la aplicación de la pintura electroforética de inmersión es de 1 hasta 120 minutos, preferiblemente, sin embargo, de sólo 2 hasta 60, o 3 hasta 40, o 4 hasta 20 minutos. Entonces, es conveniente que durante este tiempo de espera no se efectúe un secado más intenso del recubrimiento de pretratamiento basado en silanos. En tal caso, es conveniente adoptar medidas para evitar que los recubrimientos de pretratamiento basados en silanos que se han enjuagado experimenten un secado más completo y, a ser posible, que no se sequen más intensamente, utilizando, por ejemplo, un sistema para el mantenimiento de la humedad tal como, por ejemplo, toberas que pulvericen una niebla de agua.

Se asume que el al menos un silano/silanol/siloxano que conserva la capacidad de condensación todavía es más fuertemente reactivo desde el punto de vista químico y que puede reaccionar de forma más intensa con la pintura electroforética de inmersión aplicada posteriormente que un silano/silanol/siloxano/polisiloxano que ya se haya secado por completo, esté fuertemente condensado y haya sido afectado térmicamente. Se asume que esto también es viable después de un tiempo de espera de hasta varias horas después del enjuague, si no se han aplicado temperaturas mayores de, por ejemplo, 40°C, que provocan una completa desecación del recubrimiento de pretratamiento basado en silanos. En este sentido, el término "silano" se utiliza para silanos, silanoles, siloxanos, polisiloxanos y sus productos de reacción o derivados que, a menudo, también son mezclas de "silano". El término "condensar", en el sentido de esta solicitud, designa todas las formas de reticulación, de la reticulación adicional y de las restantes reacciones químicas de los silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos. Por lo general, en este caso se parte de un suplemento de silano, en donde el al menos un silano añadido a menudo está al menos parcialmente hidrolizado, con lo que, habitualmente, tras el primer contacto con agua o humedad se forma al menos un silanol, a partir del cual se puede formar al menos un siloxano y, más adelante, eventualmente también al menos un polisiloxano. El término "recubrimiento" en el sentido de esta solicitud se refiere al recubrimiento que se forma con la composición acuosa, incluida la película húmeda, la película desecada, la película completamente seca, la película desecada a temperatura elevada y, eventualmente, la película adicionalmente reticulada por acción térmica y/o por radiación.

La composición acuosa de pretratamiento basada en silanos es una solución acuosa, una dispersión acuosa y/o una emulsión. Preferiblemente, su valor de pH es mayor que 1,5 y menor que 9, de forma especialmente preferida, se encuentra en el intervalo de 2 a 7, de forma muy especialmente preferida, se encuentra en el intervalo de 2,5 a 6,5 y, en especial, en el intervalo de 3 a 6. Con un valor de pH de, por ejemplo, 2,5, se puede producir una precipitación claramente reducida de compuestos de titanio o circonio a partir de, por ejemplo, el fluoruro complejo, lo cual repercute en una ligera disminución de las propiedades de la capa. A un valor de pH de aproximadamente 7, el fluoruro complejo que contiene el baño se puede tornar inestable y se pueden producir precipitados.

De forma especialmente preferida, a la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos se puede agregar al menos un silano y/o al menos un compuesto equivalente con al menos un grupo amino, con al menos un grupo urea y/o con al menos un grupo ureido (grupo imino), puesto que los recubrimientos preparados de esta manera muestran a menudo una mayor adhesión a la pintura y/o una mayor afinidad por la siguiente pintura electroforética de inmersión. Especialmente con el uso de al menos un silano y/o al menos un compuesto equivalente con al menos uno de estos grupos, se debe prestar atención al hecho de que, a valores de pH menores que 2, la condensación transcurre eventualmente de forma muy rápida. Preferiblemente, la parte de aminosilanos, ureidosilanos y/o silanos con al menos un grupo urea y/o de los correspondientes silanoles, siloxanos y polisiloxanos, puede estar añadida a la suma de todo tipo de compuestos seleccionados de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos y ser, de manera especialmente preferida, mayor que 20, mayor que 30 o mayor que 40% en peso, calculado como los silanoles correspondientes y, de forma muy especialmente preferida, mayor que 50, mayor que 60, mayor que 70 o mayor que 80% en peso, aumentando eventualmente incluso hasta 90, hasta 95 o hasta 100% en peso.

Preferiblemente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos tiene un contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano a) en el intervalo de 0,005 hasta 80 g/L, calculado sobre la base de los silanoles correspondientes. De forma especialmente preferida, este contenido se encuentra comprendido en el intervalo de 0,01 hasta 30 g/L, de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 0,02 hasta 12 g/L, hasta 8 g/L o hasta 5 g/L, especialmente en el intervalo de 0,05 hasta 3 g/L o en el intervalo de 0,08 hasta 2 g/L o hasta 1 g/L. Estos intervalos de contenido se refieren especialmente a las composiciones del baño.

Sin embargo, cuando se utiliza un concentrado determinado para preparar una composición de baño correspondiente, en particular para diluir con agua y, eventualmente, por medio de la adición de al menos otra sustancia, es recomendable mantener separado, por ejemplo, un concentrado A, que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano a), de un concentrado B que contiene todos o prácticamente todos los restantes componentes, reuniendo estos componentes solamente una vez dentro del baño. En este caso, se puede agregar eventualmente también, respectivamente, al menos un silano, silanol, siloxano y/o polisiloxano también en estado parcial o completamente sólido, en estado sólido y/o en forma de dispersión o solución. Los intervalos de concentración del baño, sin embargo, pueden exhibir diferentes niveles de contenido en función de la aplicación.

De manera especialmente preferida, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos contiene al menos, respectivamente, un silano, silanol, siloxano y/o polisiloxano a) con al menos un grupo seleccionado de grupos

5 acrilato, grupos amino, grupos de anhídrido de ácido succínico, grupos carboxilo, grupos epoxi, grupos glicidoxi, grupos hidroxilo, grupos ureido (grupos imino), grupos isocianato, grupos metacrilato y/o grupos urea por molécula, en donde pueden figurar también grupos aminoalquilo, alquilaminoalquilo y/o alquilamino. De manera especialmente preferida, esta composición contiene, respectivamente, al menos un silano, silanol, siloxano y/o polisiloxano a) con al menos dos grupos amino, con al menos tres grupos amino, con al menos cuatro grupos amino, con al menos cinco grupos amino y/o con al menos seis grupos amino por molécula.

10 Los silanos, silanoles, siloxanos y/o polisiloxanos en la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos o, por lo menos, los compuestos agregados inicialmente a la composición acuosa son o, al menos una parte de los mismos es preferiblemente soluble en agua. De manera resumida, los silanos, en el sentido de esta solicitud, se consideran solubles en agua cuando a temperatura ambiente tienen en la composición que contiene silano/silanol/siloxano/ polisiloxano una solubilidad en agua de al menos 0,05 g/L, preferiblemente de al menos 0,1 g/L, de forma especialmente preferida, de al menos 0,2 g/L o de al menos 0,3 g/L. Esto no supone que cada uno de estos silanos deba tener esta solubilidad mínima, sino que se debe alcanzar en promedio este valor mínimo. Preferiblemente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos contiene al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano seleccionados de silanos libres de flúor y los correspondientes silanoles/siloxanos/polisiloxanos a partir de, respectivamente, al menos un acilosilano, un alcoxisilano, un silano con al menos un grupo amino como un aminoalquil-silano, un silano con al menos un grupo ácido succínico y/o un grupo anhídrido de ácido succínico, un bis-silil-silano, un silano con al menos un grupo epoxi tal como un glicidoxi-silano, un (met)acrilato-silano, un multi-silil-silano, un ureido-silano, un vinilsilano y/o al menos un silanol y/o al menos un siloxano o polisiloxano de la composición química correspondiente a los silanos mencionados anteriormente. Contiene al menos un silano y/o (respectivamente) al menos un silanol monómero, dímero, oligómero y/o polímero, y/o (respectivamente) al menos un siloxano monómero, dímero, oligómero y/o polímero, en donde en lo sucesivo, los oligómeros deben comprender también dímeros y trímeros. De forma especialmente preferida, el al menos un silano o el correspondiente silanol/siloxano/ polisiloxano tiene, respectivamente, al menos un grupo amino, un grupo urea y/o un grupo ureido.

De manera especial, la composición contiene y/o se le agrega inicialmente al menos un silano y/o al menos un silanol/siloxano/polisiloxano correspondientes, seleccionados de los grupos o basados en

- (3,4-epoxialquil)trialcoxisilano,
- (3,4-epoxicicloalquil)trialcoxisilano,
- 30 3-acriloxialquil-trialcoxisilano,
- 3-glicidoxialquil-trialcoxisilano,
- 3-metacriloxialquil-trialcoxisilano,
- 3-(trialcoxisilil)alquil-ácido succínico-silano,
- 4-amino-dialquil-trialcoxisilano,
- 35 4-amino-dialquilalquilalquil-dialcoxisilano,
- aminoalquil-aminoalquil-trialcoxisilano,
- aminoalquil-aminoalquil-alquil-dialcoxisilano,
- aminoalquil-trialcoxisilano,
- bis-(trialcoxisililalquil)amina,
- 40 bis-(trialcoxisilil)etano,
- gamma-acriloxialquil-trialcoxisilano,
- gamma-aminoalquil-trialcoxisilano,
- gamma-metacriloxialquil-trialcoxisilano,
- (gamma-trialcoxisililalquil)dialquilentriamina,
- 45 gamma-ureidoalquil-trialcoxisilano,
- N-2-aminoalquil-3-aminopropil-trialcoxisilano,
- N-(3-trialcoxisililalquil)alquilendiamina,

- N-alkilaminoisoalkil-trialcoxisilano,
 N-(aminoalkil)aminoalkilalkil-dialcoxisilano,
 N-beta-(aminoalkil)-gamma-aminoalkil-trialcoxisilano,
 N-(gamma-trialcoxisililalkil)-dialquilentriamina,
- 5 N-fenil-aminoalkil-trialcoxisilano,
 Poli(aminoalkil)alkil-dialcoxisilano,
 Isocianurato de Tris(3-trialcoxisilil)alkilo,
 Ureidoalkil-trialcoxisilano, y
 Vinilacetoxisilano.
- 10 De manera especialmente preferida, la composición contiene y/o le se agrega inicialmente al menos un silano y/o al menos un silanol/siloxano/polisiloxano correspondientes, seleccionados de los grupos o basados en
 (3,4-epoxibutil)trietoxisilano,
 (3,4-epoxibutil)trimetoxisilano,
 (3,4-epoxiciclohexil)propil-trietoxisilano,
- 15 (3,4-epoxiciclohexil)propil-trimetoxisilano,
 3-acriloxipropil-trietoxisilano,
 3-acriloxipropil-trimetoxisilano,
 3-aminopropilsilanotriol,
 3-glicidoxipropil-trietoxisilano,
- 20 3-glicidoxipropil-trimetoxisilano,
 3-metacriloxipropil-trietoxisilano,
 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano,
 3-(trietoxisilil)propil-ácido succínico-silano,
 aminoetilaminopropilmetil-dietoxisilano,
- 25 aminoetilaminopropilmetil-dimetoxisilano,
 aminopropil-trialcoxisilano,
 beta-(3,4-epoxiciclohexil)etil-trietoxisilano,
 beta-(3,4-epoxiciclohexil)etil-trimetoxisilano,
 beta-(3,4-epoxiciclohexil)metil-trietoxisilano,
- 30 beta-(3,4-epoxiciclohexil)metil-trimetoxisilano,
 bis-1,2-(trietoxisilil)etano,
 bis-1,2-(trimetoxisilil)etano,
 bis(trietoxisililpropil)amina,
 bis(trimetoxisililpropil)amina,
- 35 gamma-(3,4-epoxiciclohexil)propil-trietoxisilano,
 gamma-(3,4-epoxiciclohexil)propil-trimetoxisilano,
 gamma-acriloxipropil-trietoxisilano,

- gamma-acriloxipropil-trimetoxisilano,
 gamma-aminopropil-trietoxisilano,
 gamma-aminopropil-trimetoxisilano,
 gamma-metacriloxipropil-trietoxisilano,
 5 gamma-metacriloxipropil-trimetoxisilano,
 gamma-ureidopropil-trialcoxisilano,
 N-2-aminoetil-3-aminopropil-trietoxisilano,
 N-2-aminoetil-3-aminopropil-trimetoxisilano,
 N-2-aminometil-3-aminopropil-trietoxisilano,
 10 N-2-aminometil-3-aminopropil-trimetoxisilano,
 N-(34-(trimetoxisilil)propil-etilendiamina,
 N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropil-trietoxisilano,
 N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropil-trimetoxisilano,
 N-(gamma-trietoxisililpropil)-dietilentriamina,
 15 N-(gamma-trimetoxisililpropil)-dietilentriamina,
 N-(gamma-trietoxisililpropil)-dimetilentriamina,
 N-(gamma-trimetoxisililpropil)-dimetilentriamina,
 poli(aminoalquil)etil-dialcoxisilano,
 poli(aminoalquil)metil-dialcoxisilano,
 20 isocianurato de tris(3-(trietoxisilil)propilo)
 isocianurato de tris(3-(trimetoxisilil)propilo)
 ureidopropil-trialcoxisilano, y
 viniltriacetoxisilano.
- En variantes individuales de realización, la composición acuosa contiene, eventualmente, al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano con un grupo que contiene flúor. Dependiendo de la elección del o de los compuestos de silano, se puede ajustar también la hidrofilia/hidrofobia de forma consecuyente.
- Preferiblemente, en algunas formas de realización se agrega a la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano al menos parcialmente hidrolizado, al menos parcialmente condensado. En particular, durante el procedimiento de mezcla de la composición acuosa se puede agregar, eventualmente, al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano que esté ya pre hidrolizado, pre condensado, respectivamente. Una adición de este tipo es especialmente preferida.
- 30
- En algunas formas de realización, se puede agregar a la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano al menos amplia y/o completamente hidrolizado y/o amplia y/o completamente condensado. En muchas variantes de realización, un silano no hidrolizado se fija peor a la superficie metálica que un silano/silanol al menos parcialmente hidrolizado. Un silano/silanol/siloxano extensamente hidrolizado y no o poco condensado se fija en muchas variantes de realización a la superficie metálica claramente mejor que un silano/silanol/siloxano/polisiloxano al menos parcialmente hidrolizado y ampliamente condensado. En muchas variantes de realización, un silanol/siloxano/polisiloxano completamente hidrolizado y ampliamente condensado muestra sólo una reducida tendencia a fijarse químicamente a la superficie metálica.
- 35
- 40 En algunas formas de realización, se puede agregar a la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos al menos un silano que exhiba una múltiple ramificación y/o que tenga tres hasta doce grupos amino por molécula.
- En algunas formas de realización, se puede agregar adicionalmente a la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos y/o, alternativamente, al o a los silanos/silanoles al menos un siloxano y/o polisiloxano con un contenido nulo o muy bajo – por ejemplo, menor que 20 o menor que 40% en peso de la suma de

silano/silanol/siloxano/polisiloxano – de silanos/silanoles. El siloxano o polisiloxano tiene, preferiblemente, una cadena corta y preferiblemente se aplica mediante un tratamiento de recubrimiento por rodillo. A continuación, esto repercute sobre el recubrimiento eventualmente con una hidrofobicidad más intensa y una mayor protección contra la corrosión al vacío.

5 Preferiblemente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos posee al menos dos o, incluso, al menos tres compuestos de titanio, hafnio y circonio. En este caso, estos compuestos pueden diferenciarse en sus cationes y/o en sus aniones. Preferiblemente, la composición acuosa y, en particular, la composición del baño contiene al menos un fluoruro complejo b), de forma especialmente preferida, al menos dos fluoruros complejos, seleccionados de fluoruros complejos de titanio, hafnio y circonio. Preferiblemente, la diferencia se encuentra no sólo en el tipo de complejo. Preferiblemente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos y, en particular, la composición del baño, muestra un contenido de compuestos b), seleccionados de compuestos de titanio, hafnio y circonio, en el intervalo de 0,01 hasta 50 g/L, calculado como la suma de los correspondientes metales. De forma especialmente preferida, este contenido se encuentra en el intervalo de 0,05 hasta 30 g/L, de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 0,08 hasta 15 g/L, en especial, en el intervalo de 0,1 hasta 5 g/L.

15 Preferiblemente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos contiene al menos un fluoruro complejo, en donde el contenido de fluoruro(s) complejo(s) se encuentra, especialmente, en el intervalo de 0,01 hasta 100 g/L, calculado como la suma de los correspondientes fluoruros complejos metálicos como MeF_6 . Preferiblemente, el contenido se encuentra en el intervalo de 0,03 hasta 70 g/L, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 0,06 hasta 40 g/L y, de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 1 a 10 g/L. El fluoruro complejo puede estar presente, especialmente, como MeF_4 y/o MeF_6 , si bien puede encontrarse también en otros estados o estados intermedios. De manera conveniente, en muchas variantes de realización, hay presentes al mismo tiempo al menos un fluoruro complejo de titanio y al menos un fluoruro complejo de circonio. En este sentido, en muchos casos puede ser conveniente la presencia simultánea en la composición de al menos un complejo de MeF_4 y al menos un complejo de MeF_6 , en especial, un complejo de TiF_6 y un complejo de ZrF_4 , simultáneamente. En este caso, puede ser conveniente agregar las proporciones de estos fluoruros complejos ya al concentrado y, de esta forma, transferirlos al baño.

De manera sorprendente, la combinación de los distintos fluoruros complejos no ejerce una influencia negativa, sino que muestra un inesperado efecto de refuerzo. Estos aditivos basados en fluoruros complejos actúan aparentemente de forma similar o idéntica. Cuando se utiliza una combinación de fluoruros complejos a base de titanio y circonio, y no sólo un fluoruro complejo basado solamente en titanio o basado solamente en circonio, se obtienen siempre, de forma sorprendente, resultados visiblemente mejores que con cada uno de estos aditivos por separado. Presumiblemente, sobre la superficie se deposita un fluoruro complejo a base de titanio o de circonio en forma de óxido y/o hidróxido.

De manera sorprendente, se ha comprobado que sólo es posible llevar a cabo un buen tratamiento de metales múltiples con una única composición acuosa cuando se ha utilizado un fluoruro complejo y que solamente se puede efectuar un muy buen tratamiento de metales múltiples con una única composición acuosa, cuando se utilizan al menos dos fluoruros complejos diferentes tales como, por ejemplo, los basados en titanio y circonio. En los más diversos ensayos llevados a cabo, los fluoruros complejos empleados por separado nunca han mostrado resultados que fueran tan buenos como los obtenidos con la combinación de estos dos fluoruros complejos, independientemente de los aditivos que se usen de forma suplementaria.

Como alternativa al al menos un fluoruro complejo, o además del mismo, se pueden agregar también otros tipos de compuestos de titanio, hafnio y circonio, por ejemplo, al menos un hidroxicarbonato y/o al menos algún otro compuesto hidrosoluble o débilmente hidrosoluble tal como, por ejemplo, un nitrato y/o al menos un carboxilato.

45 Preferiblemente, como cationes y/o los correspondientes compuestos c), se utilizan sólo tipos de cationes o los compuestos correspondientes seleccionados del grupo de aluminio, bario, magnesio, calcio, indio, itrio, lantano, cerio, vanadio, niobio, tantalio, molibdeno, wolframio, plomo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, plata, bismuto, estaño y cinc y, de forma especialmente preferida, del grupo de aluminio, magnesio, calcio, itrio, lantano, cerio, vanadio, molibdeno, wolframio, manganeso, hierro, cobalto, cobre, bismuto, estaño y cinc, cuando no se tienen en consideración los contenidos traza menores de, respectivamente, 0,005 g/L en la composición del baño, con excepción de cobre y plata, calculados como metal. De forma muy especialmente preferida, se utilizan en este caso como cationes y/o los correspondientes compuestos c) sólo tipos de cationes o compuestos correspondientes seleccionados del grupo de magnesio, calcio, itrio, lantano, cerio, manganeso, hierro, cobalto, cobre, estaño y cinc, o seleccionados del grupo de calcio, itrio, manganeso, hierro, cobalto, cobre, estaño y cinc, cuando no se tienen en consideración los contenidos traza menores de, respectivamente, 0,005 g/L en la composición del baño, con excepción de cobre y plata, calculados como metal. Determinados cationes o compuestos de los mencionados pueden ser preferidos también para aumentar la conductividad del correspondiente recubrimiento y/o una superficie de contacto, con el fin de mejorar una fijación a un recubrimiento y/o para utilizar cationes del mismo tipo en la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos en al menos un enjuague con agua y/o en la pintura electroforética de inmersión.

Por otra parte, de forma sorprendente se ha demostrado que los cationes de hierro y cinc y, por lo tanto, también la presencia de los correspondientes compuestos en el baño, los cuales precisamente en composiciones ácidas pueden contribuir a la eliminación aumentada de este tipo de cationes desde la superficie metálica, dentro de un amplio intervalo de contenidos, no actúan negativamente sobre el comportamiento del baño, la formación de capas y las propiedades de la capa.

Preferiblemente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos, en particular la composición del baño, tiene un contenido de cationes y/o de los correspondientes compuestos c) dentro del intervalo de 0,01 hasta 20 g/L, calculado como la suma de los metales. De manera especialmente preferida, se encuentra dentro del intervalo de 0,03 hasta 15 g/L, de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 0,06 hasta 10 g/L y, en particular, dentro del intervalo de 0,1 hasta 6 g/L. De manera muy especialmente preferida, el contenido de cada tipo de cationes o compuestos c) en la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos se encuentra en el intervalo de 0,005 hasta 0,500 g/L, de 0,008 hasta 0,100 g/L o de 0,012 hasta 0,050 g/L, calculado como metales, cuando no se toman en consideración los contenidos de cationes de cobre y plata, los cuales pueden tener una clara influencia en cantidades menores tales como 0,001 hasta 0,030 g/L, en donde 1 ppm corresponde a 0,001 g/L. En función del tipo de catión o del compuesto correspondiente, los contenidos preferidos en la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos se encuentran en diferentes magnitudes.

Preferiblemente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos contiene al menos un tipo de cationes seleccionado de cationes de cerio, cromo, hierro, calcio, cobalto, cobre, magnesio, manganeso, molibdeno, níquel, niobio, tantalio, itrio, cinc, estaño y otros lantánidos y/o, al menos un compuesto correspondiente. En algunas formas de realización, se agregan al menos dos, al menos tres o en la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos hay al menos cuatro tipos diferentes de cationes, o al menos tres, al menos cuatro o al menos cinco tipos diferentes de cationes. De manera especial, se prefieren en este caso combinaciones de cationes o de sus compuestos seleccionados de los grupos 1) de cationes de aluminio, hierro, cobalto, cobre, manganeso, estaño y cinc, 2) de cationes de cerio, hierro, calcio, magnesio, manganeso, itrio, cinc y estaño, 3) de cationes de cobre, manganeso y cinc, o 4) de cationes de aluminio, hierro, calcio, cobre, magnesio, manganeso y cinc. Preferiblemente, no todos los cationes contenidos en la composición acuosa son eliminados de la superficie metálica sólo por la composición acuosa, sino que se agregan a la misma de manera al menos parcial o incluso en cantidades sustanciales. Por consiguiente, un baño recién preparado puede estar exento de determinados cationes o compuestos que sólo se liberen o se formen a partir de reacciones con materiales metálicos o a partir de reacciones en el baño.

La adición de iones de manganeso o de al menos un compuesto de manganeso, sorprendentemente, ha demostrado ser especialmente conveniente. Aunque, aparentemente, sobre la superficie metálica no se deposita ningún o casi ningún compuesto de manganeso, esta adición parece potenciar la deposición de silano/silanol/siloxano/polisiloxano y de esta forma mejora de manera importante las propiedades del recubrimiento. También una adición de iones de magnesio o, al menos, de un compuesto de magnesio, inesperadamente, ha demostrado ser conveniente, puesto que esta adición estimula la deposición de compuestos de titanio y/o circonio, supuestamente en forma de óxido y/o hidróxido desde la superficie metálica y mejora de este modo claramente las propiedades del recubrimiento. La adición combinada de magnesio y manganeso da lugar, en parte, a recubrimientos todavía más optimizados. Por el contrario, la adición de iones de cobre en el intervalo de 0,001 hasta 0,030 g/L destaca por una influencia significativa. Igualmente, se ha acreditado de manera especial la adición de indio y/o estaño. Ante un contenido más elevado de iones de calcio se debe prestar atención a que no se produzca una desestabilización de un fluoruro complejo por la formación de fluoruro de calcio.

Preferiblemente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos tiene un contenido de al menos un tipo de cationes y/o compuestos correspondientes seleccionado de iones de metal alcalino térreo en el intervalo de 0,01 hasta 50 g/L, calculado como los compuestos correspondientes, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 0,03 hasta 35 g/L, de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 0,06 hasta 20 g/L y, en particular, en el intervalo de 0,1 hasta 8 g/L o hasta 1,5 g/L. Los iones de metal alcalino térreo o los correspondientes compuestos pueden ayudar a reforzar la deposición de compuestos a base de titanio y/o circonio, lo que representa a menudo una ventaja para aumentar la resistencia a la corrosión.

Preferiblemente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos contiene al menos un tipo de cationes seleccionado de cationes de aluminio, hierro, cobalto, magnesio, manganeso, níquel, itrio, estaño, cinc y lantánidos y/o al menos de un compuesto c) correspondiente, especialmente en el intervalo de 0,01 hasta 20 g/L, calculado como la suma de los metales. De manera especialmente preferida, este contenido se encuentra en el intervalo de 0,03 hasta 15 g/L, de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 0,06 hasta 10 g/L, en particular, en el intervalo de 0,020 hasta 6 g/L, de 0,040 hasta 1,5 g/L, de 0,060 hasta 0,700 g/L o de 0,080 hasta 0,400 g/L.

Preferiblemente, la composición contiene al menos un compuesto orgánico d), seleccionado de monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y copolímeros de bloque, en particular, al menos un compuesto basado en acrílico, epóxido y/o uretano. En este contexto, se puede utilizar adicional o alternativamente también al menos un compuesto orgánico con al menos un grupo sililo. En algunas formas de realización, es preferible usar tales compuestos orgánicos que contengan o exhiban un contenido mayor de grupos OH, grupos amino, grupos carboxilato, grupos isocianato y/o grupos isocianurato.

Preferiblemente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos contiene al menos un compuesto orgánico d), seleccionado de monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y copolímeros de bloque en el intervalo de 0,01 hasta 200 g/L, calculado como adición de sólidos. De forma especialmente preferida, el contenido está comprendido dentro del intervalo de 0,03 hasta 120 g/L, de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 0,06 hasta 60 g/L y, en especial, dentro del intervalo de 0,1 hasta 20 g/L. En algunas variantes de realización, estos compuestos orgánicos pueden ayudar a homogeneizar la formación del recubrimiento. Estos compuestos pueden contribuir a la formación de un recubrimiento más compacto, denso, químicamente resistente y/o resistente al agua en comparación con recubrimientos basados en silano/silanol/siloxano/polisiloxano, etc. o sin estos compuestos. En función de la elección del o de los compuestos orgánicos, es posible ajustar también la hidrofilia/hidrofobia con fines determinados. Sin embargo, en algunas aplicaciones, un recubrimiento fuertemente hidrófobo resulta problemático debido a la necesaria fijación de, en especial, pinturas basadas en agua. Con la adición de al menos un compuesto orgánico se puede obtener, de manera especialmente conveniente, una combinación con compuestos dotados de una determinada funcionalidad tales como, por ejemplo, compuestos basados en aminas/diaminas/poliaminas/urea/iminas/diiminas/poliiminas o sus derivados, compuestos basados especialmente en compuestos con extremos terminales protegidos de isocianatos/isocianuratos/melanina, compuestos con grupos carboxilo y/o hidroxilo tales como, por ejemplo, carboxilatos, compuestos de tipo azúcar de cadena larga tales como, por ejemplo, almidón (sintético), celulosa, sacáridos, alcoholes de cadena larga y/o sus derivados. Entre los alcoholes de cadena larga, se agregan en especial los que poseen 4 a 20 átomos de C tales como butanodiol, butilglicol, butildiglicol, éteres de etilenglicol tales como éter monobutílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, éter propílico de etilenglicol, éter hexílico de etilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, éter etílico de dietilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, éter hexílico de dietilenglicol o un éter de propilenglicol tal como éter monometílico de propilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol, éter monobutílico de propilenglicol, éter monobutílico de dipropilenglicol, éter monobutílico de tripropilenglicol, éter monopropílico de propilenglicol, éter monopropílico de dipropilenglicol, éter monopropílico de tripropilenglicol, éter fenílico de propilenglicol, diisobutirato de trimetilpentanodiol, un politetrahidrofurano, un poliéter-poliol y/o un poliéster-poliol.

La proporción en peso de compuestos basados en silano/silanol/siloxano/polisiloxano, calculada para los correspondientes silanoles con respecto a los compuestos basados en polímeros orgánicos, calculados como aditivos de sólidos en la composición, se encuentra, preferiblemente, en el intervalo de 1:0,05 hasta 1:30, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 1:0,1 hasta 1:2, de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 1:0,2 hasta 1:20. En muchas variantes de realización, esta proporción se encuentra en el intervalo de 1:0,25 hasta 1:12, en el intervalo de 1:0,3 hasta 1:8 o en el intervalo de 1:0,3 hasta 1:5.

De manera sorprendente, se ha comprobado que una adición de, en especial, un polímero y/o copolímero orgánico mejora claramente la resistencia a la corrosión en particular sobre el hierro y el acero, por lo que representa una ventaja especial para una mayor seguridad del proceso y la obtención de propiedades del recubrimiento apropiadas y constantes.

Eventualmente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos tiene un contenido de compuestos libres de silicio con al menos un grupo amino, urea y/o ureido, especialmente compuestos de amina/diamina/poliamina/urea/imina/diimina/poliimina o sus derivados, preferiblemente en el intervalo de 0,01 hasta 30 g/L, calculado como la suma de los compuestos correspondientes. De forma especialmente preferida, el contenido se encuentra en el intervalo de 0,03 hasta 22 g/L, de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 0,06 hasta 15 g/L y, en particular, en el intervalo de 0,1 hasta 10 g/L. Preferiblemente, se agrega al menos un compuesto tal como, por ejemplo, aminoguanidina, monoetanolamina, trietanolamina y/o un derivado ramificado de urea con un resto alquilo. Por ejemplo, la adición de aminoguanidina mejora claramente las propiedades de los recubrimientos según la invención.

Eventualmente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos tiene un contenido de aniones de nitrito y compuestos con un grupo nitro, preferiblemente dentro del intervalo de 0,01 hasta 10 g/L, calculado como la suma de los correspondientes compuestos. De forma especialmente preferida, el contenido se encuentra en el intervalo de 0,02 hasta 7,5 g/L, de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 0,03 hasta 5 g/L y, en particular, dentro del intervalo de 0,05 hasta 1 g/L. Preferiblemente, esta sustancia se agrega como ácido nitroso HNO_2 , como un nitrito alcalino, como nitrito de amonio, como nitroguanidina y/o como ácido paranitrotoluenosulfónico, en especial como nitrito sódico y/o nitroguanidina.

Sorprendentemente, se ha comprobado que la adición de, especialmente, nitroguanidina a la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos confiere un aspecto muy homogéneo a los recubrimientos según la invención y aumenta de manera notable la calidad del recubrimiento. Esto tiene un efecto muy positivo particularmente en superficies metálicas "sensibles" tales como sobre superficies de hierro o acero tratadas con chorro de arena. La adición de nitroguanidina mejora de forma apreciable las propiedades de los recubrimientos según la invención.

De manera sorprendente, se ha comprobado que la adición de nitrito puede reducir claramente la tendencia a la oxidación sobre todo de las superficies de hierro y acero.

- Eventualmente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos tiene un contenido de compuestos basados en peróxido tales como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno y/o al menos un peróxido orgánico, preferiblemente en el intervalo de 0,005 hasta 5 g/L, calculado como H₂O₂. De forma especialmente preferida, el contenido se encuentra en el intervalo de 0,006 hasta 3 g/L, de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 0,008 hasta 2 g/L, en especial, en el intervalo de 0,01 hasta 1 g/L. En presencia de titanio, se forma a menudo en el baño un peroxo-complejo de titanio que tiñe la solución o dispersión de color anaranjado. Sin embargo, típicamente esta coloración no se produce en el recubrimiento, dado que aparentemente este complejo no se incorpora como tal en el recubrimiento. Por consiguiente, se puede calcular el contenido de titanio o de peróxido a través del color del baño. Preferiblemente, la sustancia se agrega como peróxido de hidrógeno.
- De forma inesperada, se ha comprobado que una adición de peróxido de hidrógeno a la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos mejora la calidad óptica de los sustratos recubiertos.
- Eventualmente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos tiene un contenido de compuestos que contienen fósforo, preferiblemente en el intervalo de 0,01 hasta 20 g/L, calculado como la suma de los compuestos que contienen fósforo. Preferiblemente, estos compuestos contienen fósforo y oxígeno, especialmente como oxianiones y como los compuestos correspondientes. De forma especialmente preferida, el contenido se encuentra en el intervalo de 0,05 hasta 18 g/L, de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 0,1 hasta 15 g/L y, en especial, en el intervalo de 0,2 hasta 12 g/L. Preferiblemente, como sustancia d₄) se agrega al menos un ortofosfato, un fosfato oligómero y/o polímero y/o un fosfonato. El al menos un ortofosfato y/o sus sales y/o sus ésteres puede/pueden ser, por ejemplo, al menos un fosfato alcalino, un ortofosfato que contiene hierro, manganeso y/o cinc, y/o al menos una de sus sales y/o ésteres. En su lugar o adicionalmente, se puede agregar también un metafosfato, polifosfato, pirofosfato, trifosfato y/o sus sales y/o sus ésteres. Como fosfonato se puede agregar, por ejemplo, al menos un ácido fosfónico tal como, por ejemplo, al menos un ácido alquil-difosfónico y/o sus sales y/o sus ésteres. Los compuestos que contienen fósforo de este grupo de sustancias no son tensioactivos.
- De forma sorprendente, se ha comprobado que una adición de ortofosfato a la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos mejora claramente la calidad de los recubrimientos, especialmente sobre sustratos galvanizados por electrolisis.
- Además, se ha comprobado sorprendentemente que una adición de fosfonato a la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos según la invención mejora notablemente la resistencia a la corrosión de superficies ricas en aluminio, en especial en valores del ensayo CASS.
- Eventualmente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos tiene un contenido de al menos un tipo de aniones seleccionados de carboxilatos tales como, por ejemplo, acetato, butirato, citrato, formiato, fumarato, glicolato, hidroxiacetato, lactato, laurato, maleato, oxalato, propionato, estearato, tartrato y/o al menos un compuesto correspondiente no y/o sólo parcialmente disociado.
- Eventualmente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos tiene un contenido de aniones de carboxilato y/o compuestos de carboxilato en el intervalo de 0,01 hasta 30 g/L, calculado como la suma de los compuestos correspondientes. De forma especialmente preferida, el contenido se encuentra en el intervalo de 0,05 hasta 15 g/L, de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 0,1 hasta 8 g/L y, en especial, en el intervalo de 0,3 hasta 3 g/L. Como carboxilatos se pueden agregar, de forma especialmente preferida, al menos un citrato, lactato, oxalato y/o tartrato. La adición de al menos un carboxilato puede ayudar a la formación de un complejo con un catión y mantenerlo más fácilmente en solución, con lo que se puede lograr que el baño sea más estable y más controlable. Sorprendentemente, se ha encontrado que por medio del contenido de un carboxilato es posible mejorar y facilitar parcialmente la unión de un silano a la superficie metálica.
- Preferiblemente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos contiene también nitrato. Preferiblemente, el contenido de nitrato se encuentra en el intervalo de 0,01 hasta 20 g/L, calculado como la suma de los compuestos correspondientes. De forma especialmente preferida, el contenido se encuentra en el intervalo de 0,03 hasta 12 g/L, de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 0,06 hasta 8 g/L y, en especial, en el intervalo de 0,1 hasta 5 g/L. El nitrato puede ayudar a homogeneizar la formación del recubrimiento, especialmente sobre acero. Eventualmente, el nitrito puede transformarse en nitrato, con frecuencia de manera sólo parcial. El nitrato se puede agregar especialmente como nitrato de metal alcalino, nitrato de amonio, nitrato de metal pesado, como ácido nítrico y/o el correspondiente compuesto orgánico. El nitrato puede reducir claramente la tendencia a la oxidación, especialmente en superficies de acero y hierro. Eventualmente, el nitrato puede contribuir a la formación de un recubrimiento libre de defectos y/o de un recubrimiento extraordinariamente liso que, eventualmente, está exento de marcas visibles ópticamente.
- Preferiblemente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos contiene al menos un tipo de catión seleccionado de iones de metal alcalino, iones de amonio y los compuestos correspondientes, especialmente iones de potasio y/o sodio o, al menos, un compuesto correspondiente.
- Eventualmente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos tiene un contenido de fluoruro libre en el intervalo de 0,001 hasta 3 g/L, calculado como F⁻. Preferiblemente, el contenido se encuentra en el intervalo de 0,01

hasta 1 g/L, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 0,02 hasta 0,5 g/L y, de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de hasta 0,1 g/L. Se ha calculado que en muchas variantes de realización resulta conveniente mantener un contenido bajo de fluoruro libre en el baño, porque entonces el baño se puede estabilizar en muchas formas de realización. Un contenido excesivamente alto de fluoruro libre puede influir, en ocasiones, negativamente sobre la velocidad de deposición de los cationes. Además, en muchos casos puede aparecer también fluoruro no disociado y/o no unido a un complejo, especialmente en un intervalo de 0,001 a 0,03 g/L. Preferiblemente, una adición de este tipo se lleva a cabo en forma de ácido fluorhídrico y/o sus sales.

Preferiblemente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos tiene un contenido de al menos un compuesto que contiene fluoruro y/o aniones fluoruro, calculado como F^- y sin tener en consideración los fluoruros complejos, en especial al menos un fluoruro de fluoruro(s) alcalino(s), fluoruro de amonio y/o ácido fluorhídrico, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 0,001 hasta 12 g/L, de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 0,005 hasta 8 g/L y, en especial, en el intervalo de 0,01 a 3 g/L. Los iones fluoruro o los compuestos correspondientes pueden ayudar a controlar o regular la deposición de iones metálicos sobre la superficie metálica, de manera que, por ejemplo, la deposición del al menos un compuesto de circonio pueda reforzarse o reducirse según sea necesario. Preferiblemente, la proporción en peso de la suma de fluoruros complejos, calculados como la suma de los metales correspondientes, con respecto a la suma de los fluoruros libres, calculados como F^- , es mayor que 1:1, de forma especialmente preferida, mayor que 3:1, de forma muy especialmente preferida, mayor que 5:1 y, de forma especialmente preferida, mayor que 10:1.

En el procedimiento según la invención, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos puede contener al menos un compuesto seleccionado de alcóxidos, carbonatos, quelatos, tensioactivos y aditivos tales como, por ejemplo, biocidas y/o antiespumantes.

Como catalizador para la hidrólisis de un silano se puede utilizar, por ejemplo, ácido acético. La neutralización del valor de pH del baño se puede llevar a cabo, por ejemplo, con amoníaco/hidróxido de amonio, un hidróxido alcalino y/o un compuesto basado en amina tal como, por ejemplo, monoetanolamina, en tanto que el valor de pH del baño se puede reducir con ácido acético, ácido hidroxiacético y/o ácido nítrico. Este tipo de contenidos pertenecen a las sustancias que influyen sobre el valor de pH.

Por lo general, los contenidos o adiciones mencionadas anteriormente actúan sobre la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos según la invención como potenciadores, puesto que contribuyen a mejorar aún más las buenas propiedades de la composición acuosa principal según la invención, formada por los componentes a), b) y disolvente(s). Estos aditivos actúan normalmente de igual manera cuando se utiliza solamente un compuesto de titanio o de circonio, o una combinación de los mismos. Sin embargo, se ha comprobado, sorprendentemente, que la combinación de al menos un compuesto de titanio y al menos un compuesto de circonio, en especial como fluoruros complejos, mejora de forma importante las propiedades sobre todo de los recubrimientos generados con los mismos. Por lo tanto, y de manera sorprendente, los diferentes aditivos actúan como en un sistema modular de construcción y contribuyen de forma esencial a la optimización del recubrimiento respectivo. Precisamente, con el uso de la llamada mezcla para multimetales, como la que se usa a menudo para el pretratamiento de carrocerías y en el tratamiento o pretratamiento de diversas piezas pequeñas o piezas de montaje, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos está muy acreditada, dado que puede ser optimizada con los diferentes aditivos sobre la mezcla para multimetales y sus particularidades y requisitos.

En el procedimiento según la invención, se puede recubrir con la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos en el mismo baño una mezcla de diferentes elementos metálicos tal como, por ejemplo, en carrocerías o diversas piezas pequeñas. En este sentido, es posible recubrir simultánea y/o sucesivamente, por ejemplo, sustratos con superficies metálicas seleccionadas de hierro fundido, acero, aluminio, aleaciones de aluminio, aleaciones de magnesio, cinc y aleaciones de cinc en cualquier tipo de mezcla de acuerdo con la invención, en donde los sustratos pueden estar revestidos al menos parcialmente con un metal y/o pueden estar formados, al menos de manera parcial, por un elemento metálico.

Si no hay un contenido de al menos un componente adicional y/o trazas de otras sustancias, el resto está formado hasta 1000 g/L por agua o agua y al menos un disolvente orgánico tal como, por ejemplo, etanol, metanol, isopropanol o dimetilformamida (DMF). Preferiblemente, en la mayor parte de las formas de realización el contenido de disolventes orgánicos es especialmente reducido o nulo. Debido a la hidrólisis del al menos un silano existente, puede obtenerse un contenido de, en especial, al menos un alcohol tal como, por ejemplo, etanol y/o metanol. De forma especialmente preferida, no se agrega ningún disolvente orgánico.

Preferiblemente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos está libre o sustancialmente libre de cualquier tipo de partículas o de partículas con un diámetro medio mayor que 0,02 μm que, eventualmente, podrían ser agregadas por ejemplo sobre la base de óxidos tales como, por ejemplo, SiO_2 . En algunas composiciones, esta también está libre de aditivos de monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y/o copolímeros de bloque orgánicos.

Tan sólo cuando los recubrimientos preparados con la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos han sido sometidos a secado, por ejemplo, durante 5 min a 80°C de PMT (temperatura metálica máxima, por sus siglas

en inglés), por ejemplo, durante 25 min a 70°C o de manera más intensa, estos recubrimientos son insensibles normalmente frente al agua, puesto que la condensación de los silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos está más avanzada. El grado de secado, que está relacionado con la condensación, y el de la resistencia al enjuague del recubrimiento que contiene siloxano/polisiloxano varía en función de la estabilidad de fases, del recubrimiento y del tipo de enjuague.

El recubrimiento de siloxano/polisiloxano aplicado se aplica, preferiblemente, fresco y/o, eventualmente, no ha sido secado o ha sido sometido sólo a un ligero secado cuando se enjuaga. Preferiblemente, el recubrimiento se enjuaga dentro de los 20 segundos siguientes a su aplicación. Dado que la composición acuosa que contiene silanos tiene, en el momento de la aplicación, preferiblemente una temperatura de 10 a 15°C, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 15 a 35°C, y dado, igualmente, que el elemento que se debe recubrir tiene, preferiblemente, una temperatura en el intervalo de 10 a 50°C, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 15 a 35°C, estas temperaturas habitualmente no son tan altas y, a menudo, no tan diferentes como para que se produzca un secado rápido de la película húmeda.

Preferiblemente, la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos tiene un bajo contenido, está esencialmente libre o carece de contenidos elevados de agentes que potencian la dureza del agua tales como, por ejemplo, contenidos de calcio mayores que 1 g/L. Preferiblemente, está libre o tiene un bajo contenido de plomo, cadmio, cromato, cobalto, níquel y/u otros metales pesados tóxicos. Preferiblemente, estas sustancias no se agregan de manera deliberada, si bien puede desprenderse al menos un metal pesado de una superficie metálica, por ejemplo, puede ser arrastrado desde otro baño y/o puede aparecer como impureza. Preferiblemente, la composición tiene un bajo contenido o está esencialmente libre o totalmente libre de bromuro, cloruro y yoduro, dado que, bajo determinadas condiciones, estas sustancias pueden contribuir a la corrosión.

El grosor de capa de los recubrimientos preparados con la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos se encuentra, preferiblemente, en el intervalo de 0,005 a 0,3 µm, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 0,01 a 0,25 µm, de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 0,02 a 0,2 µm, en muchas ocasiones es de aproximadamente 0,04 µm, aproximadamente 0,06 µm, aproximadamente 0,08 µm, aproximadamente 0,1 µm, aproximadamente 0,12 µm, aproximadamente 0,14 µm, aproximadamente 0,16 µm o de aproximadamente 0,18 µm. Los recubrimientos que contienen monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y/o copolímeros de bloque con frecuencia son algo más gruesos que los que están libres o casi libres de los mismos.

Preferiblemente, con la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos se forma un recubrimiento con un peso de capa que, con respecto a solamente el contenido de titanio y/o circonio, se encuentra en el intervalo de 1 hasta 200 mg/m², calculado como titanio elemental. De forma especialmente preferida, el peso de esta capa se encuentra en el intervalo de 5 hasta 150 mg/m², de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 8 hasta 120 mg/m² y, en especial, de aproximadamente 10, aproximadamente 20, aproximadamente 30, aproximadamente 40, aproximadamente 50, aproximadamente 60, aproximadamente 70, aproximadamente 80, aproximadamente 90, aproximadamente 100 o aproximadamente 110 mg/m².

Preferiblemente, con la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos se forma un recubrimiento con un peso de capa que, con respecto solamente a los siloxanos/polisiloxanos, se encuentra en un intervalo de 0,2 a 1000 mg/m², calculado como el correspondiente polisiloxano ampliamente condensado. De forma especialmente preferida, el peso de esta capa se encuentra en el intervalo de 2 hasta 200 mg/m², de forma muy especialmente preferida, en el intervalo de 5 a 150 mg/m² y, en especial, es de aproximadamente 10, aproximadamente 20, aproximadamente 30, aproximadamente 40, aproximadamente 50, aproximadamente 60, aproximadamente 70, aproximadamente 80, aproximadamente 90, aproximadamente 100, aproximadamente 110, aproximadamente 120, aproximadamente 130 o aproximadamente 140 mg/m².

De manera sorprendente, se ha encontrado que la calidad de recubrimiento de pretratamiento basado en silanos y la composición del agua de enjuague después de pretratamiento con silano influyen de forma esencial sobre la calidad del recubrimiento de pintura electroforética de inmersión aplicado posteriormente y, en parte, incluso sobre las capas de pintura subsiguientes.

Para el enjuague se utiliza, preferiblemente, un líquido libre de partículas, en especial agua o una solución. De forma especialmente preferida, la calidad del líquido es agua potable, agua pura tal como, por ejemplo, agua totalmente desalinizada (agua VE, por sus siglas en alemán), o un agua que contiene, por ejemplo, al menos un tensioactivo. Un tensioactivo puede contribuir a la homogeneización de la película húmeda. El tensioactivo se puede agregar al agua, que puede ser también una solución acuosa de enjuague, en forma de una mezcla de tensioactivos, en donde se puede usar, preferiblemente, una solución acuosa con un contenido de al menos un tensioactivo y, eventualmente, con un contenido también de al menos un aditivo tal como, por ejemplo, al menos un solubilizador, al menos una sustancia con actividad humectante tal como, por ejemplo, un fosfonato, al menos una sustancia que influye sobre el recubrimiento de pintura electroforética de inmersión y/o sobre la pintura electroforética de inmersión. Como tensioactivo se puede emplear aparentemente cualquier tensioactivo, en donde se prefieren en particular tensioactivos no iónicos tales como, por ejemplo, poliglicol éteres de alcohol graso. En este caso, es conveniente en aplicaciones en las que es habitual que se produzca espuma, tal como en el enjuague ulterior por pulverización, seleccionar tensioactivos y/o mezclas que contienen tensioactivos con escasa, poca o casi nula

actividad espumante que, adicionalmente, pueden contener, por ejemplo, un antiespumante y/o un solubilizador y que, de manera individual o combinada, muestren una tendencia baja, muy baja o prácticamente nula a la formación de espuma, por ejemplo, en procesos de pulverización. En este sentido, se puede seleccionar al menos un tensioactivo del grupo de tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros y otros tensioactivos tales como, por ejemplo, copolímeros de bloque escasamente espumantes. En este caso, puede ser conveniente utilizar una combinación de al menos dos tensioactivos o al menos tres tensioactivos. En este sentido, se puede seleccionar también una combinación de tensioactivos de clases diferentes, por ejemplo, uno o dos tensioactivos no iónicos junto con un tensioactivo catiónico. De forma especialmente preferida, se seleccionan al menos dos tensioactivos químicamente diferentes, seleccionados de los tensioactivos no iónicos. Por otra parte, se prefiere de manera especial una combinación de al menos un tensioactivo por clase, seleccionados de las clases de tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos, anfóteros y tensioactivos adicionales, en particular, una combinación de al menos un tensioactivo no iónico con al menos un tensioactivo de otra clase. Por otro lado, se pueden utilizar solamente tensioactivos no iónicos combinados. De manera conveniente, los tensioactivos no iónicos se seleccionan de etoxilatos y/o propoxilatos de cadena lineal y, preferiblemente, aquellos que tienen grupos alquilo con 8 hasta 18 átomos de C. En tanto se empleen tensioactivos con punto de opacidad, es decir, tensioactivos de naturaleza no iónica, es conveniente que estos tensioactivos no estén disueltos en el medio de enjuague del procedimiento de enjuague por encima del punto de opacidad con el fin de mantener lo más reducida posible la formación de espuma, sobre todo durante la pulverización. En este caso, puede ser especialmente conveniente una mezcla de una alquilamina etoxilada junto con al menos un alcohol alquílico etoxilado o etoxilado-propoxilado para establecer una reducida tendencia a la formación de espuma. De forma especial, es posible optimizar simultáneamente con una combinación de tensioactivos las propiedades reticulantes y antiespumantes tal como, por ejemplo, el goteo del agua de enjuague y la escasez de espuma, así como, sorprendentemente, influir al mismo tiempo también sobre las propiedades de la pintura electroforética de inmersión tales como la impresión visual del recubrimiento de pintura electroforética de inmersión tales como, por ejemplo, las irregularidades y estrías, la uniformidad de los grosores de capa del recubrimiento de pintura electroforética de inmersión, una mejora del agarre de la pintura en la pintura electroforética de inmersión, especialmente en puntos de agarre posterior del sustrato a recubrir, así como la evitación de marcas. Por otra parte, se puede proceder a la adición de al menos un solubilizador tal como, por ejemplo, sulfonato de cumeno, o un glicol, en especial un dipropilenglicol, un poliglicol, una poli(acrilamida y/o una poli(acrilamida modificada, de un biocida, de un fungicida y/o de un agente para ajustar el valor de pH tal como, por ejemplo, una amina o un ácido inorgánico y/u orgánico al agua de enjuague. Por lo tanto, se prefiere un procedimiento en el que para el enjuague del recubrimiento de pretratamiento basado en silanos se utilice un aditivo para el agua de enjuague en el cual, por medio de la combinación de al menos dos tensioactivos diferentes y, eventualmente, otros aditivos suplementarios tales como, por ejemplo, solubilizadores, se mejoren simultáneamente las propiedades reticulantes y antiespumantes. En el procedimiento según la invención, se usa para el enjuague del recubrimiento de pretratamiento basado en silanos la adición de un contenido de tensioactivo al agua de enjuague mediante el cual sea posible influir ventajosamente sobre las propiedades de la pintura electroforética de inmersión y del recubrimiento de pintura electroforética de inmersión. En este sentido, los sustratos tratados con una pintura electroforética de inmersión, cuyo recubrimiento de pretratamiento basado en silanos ha sido enjuagado con agua que contenía tensioactivos, exhiben un agarre de la pintura claramente mejor que los sustratos recubiertos con pintura electroforética de inmersión enjuagados con agua libre de tensioactivos.

Preferiblemente, el contenido de tensioactivos en el agua de enjuague usada para el enjuague posterior al enjuague del pretratamiento basado en silanos se encuentra en el intervalo de 0,001 a 1,6 g/L, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 0,01 a 1,0 g/L o es de 0,05 hasta 0,6 g/L.

El líquido (= agua de enjuague) tiene, preferiblemente, una temperatura en el intervalo de 10 a 50°C, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 15 a 35°C. Puede reticular los objetos recubiertos con la película húmeda por inmersión en un baño y/o en un chorro o película de líquido, por pulverización, por rociamiento o a través de una forma similar de reticulación en la película y/o chorro de líquido de un anillo de enjuague. Preferiblemente, el chorro o película de líquido no impacta sobre el recubrimiento que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano con una presión superior a 2 bar.

De manera alternativa al procedimiento propuesto hasta el momento, que representa también la base de la secuencia del procedimiento de la siguiente Tabla 1, es posible, por una parte, llevar a cabo antes del pretratamiento basado en silanos según la invención, un pre-enjuague y/o un primer recubrimiento con silano con una composición acuosa que contiene al menos un silano, al menos un compuesto seleccionado de compuestos libres de fluoruro de titanio, hafnio, circonio, aluminio y boro, al menos una lejía más intensamente diluida tal como NaOH y/o al menos un fluoruro complejo, y/o, por otra parte, llevar a cabo al menos un enjuague después del pretratamiento acuoso con silanos con una composición acuosa que no contiene solamente agua y que, eventualmente, contiene al menos un tensioactivo para la homogeneización de la película húmeda.

Como pintura electroforética de inmersión se puede usar en el procedimiento según la invención básicamente cualquier tipo de pintura electroforética de inmersión. En variantes aisladas de realización, puede ser conveniente adaptar la composición del pretratamiento acuoso basado en silanos y/o la composición del agua de enjuague posterior a este pretratamiento, al tipo de pintura electroforética de inmersión utilizada, en especial en los que se refiere al o a los tensioactivos usados que no interfieren con el proceso electroforético de pintura por inmersión ni sobre la pintura electroforética de inmersión.

Los recubrimientos preparados con la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos según la invención y, a continuación, con una pintura electroforética de inmersión, pueden ser recubiertos, si es necesario, seguidamente con al menos un imprimante, pintura, adhesivo y/o con una composición orgánica similar a una pintura, en donde, eventualmente, al menos uno de estos recubrimientos adicionales se endurecerá por calentamiento y/o radiación.

Además del procedimiento que se efectúa con el enjuague acuoso que contiene tensioactivos después del pretratamiento con la composición basada en silanos, antes del pretratamiento con la composición basada en silanos se puede llevar a cabo un tratamiento acuoso que contiene al menos un compuesto de hierro disuelto en agua. Esta composición es, preferiblemente, alcalina, especialmente con un pH en el intervalo de 9 a 14. Esta composición puede ser, por ejemplo, un limpiador alcalino que se utiliza en al menos una etapa de proceso y que, en al menos una etapa de proceso, contiene al menos un compuesto de hierro. Sin embargo, en otra forma de realización, esta composición puede estar exenta de algunos o de todos los aditivos propios de un limpiador y actuar, por ejemplo, como enjuague acuoso con un contenido de hierro; en tal caso, se puede utilizar entre procesos y/o después de las etapas de purificación. Esta composición puede tener básicamente durante su aplicación sobre superficies metálicas una temperatura de $>0^{\circ}$ y $<100^{\circ}\text{C}$ y, en especial, como composición limpiadora, puede tener durante su aplicación sobre superficies metálicas una temperatura en el intervalo de 32 hasta 78°C y, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 38 a 70°C o en el intervalo de 40 hasta 60° . El al menos un compuesto de hierro es, preferiblemente, al menos un compuesto de Fe^{2+} disuelto en agua y/o al menos un compuesto de Fe^{3+} disuelto en agua. El contenido total de Fe disuelto en agua de la composición acuosa y el contenido total de Fe de la composición acuosa se encuentran, preferiblemente, en el intervalo de $0,005$ a 1 g/L. De forma especialmente preferida, los contenidos del compuesto de Fe^{2+} disuelto en agua se encuentran en el intervalo de 0 a $0,5$ g/L y los contenidos del compuesto de Fe^{3+} disuelto en agua se encuentran en el intervalo de $0,003$ a $0,5$ g/L. Los compuestos de Fe disueltos en agua se pueden agregar, de manera especial, en forma de sales solubles en agua tales como, por ejemplo, sulfatos y nitratos. Preferiblemente, después de la purificación, se enjuaga al menos una vez con agua, especialmente al menos una vez con agua potable y al menos una vez con agua VE.

Las instalaciones existentes para la limpieza y fosfatación de carrocerías antes de la pintura tienen a menudo las etapas de proceso que se representan en la columna central de la Tabla 1 siguiente. En la columna derecha se representan las etapas de proceso que, sorprendentemente, se han recomendado en una secuencia abreviada del proceso para la limpieza y recubrimiento con silanos de carrocerías.

Tabla 1. Secuencia típica de las etapas del proceso durante la fosfatación o secuencia recomendada durante el recubrimiento con silanos de carrocerías

	Fosfatación	Recubrimiento con silanos
Limpieza alcalina 1	calentamiento	calentamiento
Limpieza alcalina 2	calentamiento	calentamiento
Enjuague 1	agua potable	agua potable
Enjuague 2	agua potable	agua VE
Activación	muy a menudo, con fosfato de Ti ó Zn	(suprimida)
Enjuague 3	opcional, si no ha habido activación previa	(suprimido)
Pretratamiento	fosfatación, calentamiento	recubrimiento con silanos
Enjuague 4	agua potable	agua VE
Enjuague 5	agua VE	agua VE
Solución de enjuague posterior	opcional	(suprimida)
Enjuague 6	agua VE	(suprimido)
Anillo de enjuague	opcional	(suprimida)

De forma sorprendente, se ha demostrado además que, con determinadas soluciones que no se basan exclusivamente en silanos, no sólo es posible preparar recubrimientos que no sólo son también suficientemente resistentes al enjuague con agua sin un secado más intenso del recubrimiento recién aplicado, sino que exhiben propiedades de capa algo mejores que los recubrimientos comparables secados por completo. Aparentemente, los

recubrimientos basados en silanos que no se han sometido un secado más intenso son más reactivos con respecto a una pintura o a una composición similar a una pintura tal como, por ejemplo, una pintura catódica de inmersión y, de este modo, tienen una adhesión suficiente. De esta forma es posible omitir la etapa de secado, considerada necesaria hasta ahora, renunciando al canal de secado que, bajo determinadas condiciones, mide más de 10 metros de longitud.

Debido al desarrollo durante varias décadas de las fosfataciones de carrocerías con cinc/manganeso/níquel, las capas fosfatadas fabricadas en la actualidad tienen una calidad extraordinaria. Aunque las expectativas parecen indicar lo contrario, cabe esperar obtener las mismas propiedades con los recubrimientos que contienen silanos. Con el procedimiento según la invención resulta posible, sorprendentemente, llevar a cabo el pretratamiento de carrocerías con soluciones basadas en silanos, con contenidos relativamente bajos de las composiciones acuosas, sin afectar a la calidad de los recubrimientos. Si, no obstante, se opta por utilizar contenidos claramente mayores de los componentes del baño, los costes se incrementan, en tanto que, a menudo, la calidad de los recubrimientos obtenidos con ellos no es mayor.

Con el procedimiento según la invención, es posible rebajar la etapa de pretratamiento de 3 a 5 min durante las fosfataciones a aproximadamente 2 min en el recubrimiento con recubrimientos basados en silanos, renunciando al frecuente calentamiento a temperaturas en el intervalo de 50 a 60°C que se usa en la fosfatación. Sin embargo, cuando la composición es más reducida, la temperatura de baño se eleva, preferiblemente, a temperaturas en el intervalo de 15 a 25°C.

Con el procedimiento según la invención, se puede llevar a cabo el pretratamiento de las carrocerías no sólo en instalaciones de menor longitud y que tienen un coste claramente más favorable, sino que se trabaja en condiciones considerablemente más beneficiosas desde el punto de vista medioambiental, dado que se puede reducir al mínimo la cantidad de lodos que contienen metales pesados que se deben eliminar, y dado que se puede hacer circular el agua de manera más intensa, con lo que el consumo de agua se puede reducir de forma evidente. Dado que se produce la precipitación de menos de 1% de la cantidad de lodos que se generan actualmente con la fosfatación con respecto a la superficie metálica que se debe recubrir, el coste de eliminación de residuos químicos también disminuye claramente.

De forma sorprendente, la adición de manganeso a la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos ha demostrado ser especialmente conveniente: aun cuando, aparentemente, no se deposita ningún o casi ningún compuesto de manganeso sobre la superficie metálica, la adición potencia fuertemente la deposición de silano/silanol/siloxano/polisiloxano sobre la superficie metálica. Con la adición de nitroguanidina se comprobó, sorprendentemente, que la óptica de las chapas recubiertas es muy homogénea, especialmente también en superficies sensibles tales como superficies de hierro o acero tratadas con chorro de arena. De manera inesperada, la adición de nitrito redujo claramente la tendencia a la oxidación de sustratos de acero. Sorprendentemente, se ha comprobado que cada adición que proporciona un efecto significativamente positivo, tal como se menciona en esta solicitud, tiene una acción aditiva sobre la mejora del recubrimiento según la invención: tal como ocurre en los sistemas modulares de construcción, mediante la elección de múltiples aditivos es posible seguir optimizando las diversas propiedades, especialmente de un sistema multimetálico.

De manera sorprendente, se ha comprobado que un correcto tratamiento multimetálico con una única composición acuosa sólo es factible cuando se utiliza un fluoruro complejo, y que con una única composición acuosa de pretratamiento basada en silanos sólo se puede obtener un muy buen tratamiento multimetálico si se utilizan al menos dos fluoruros complejos diferentes tales como los que se basan en titanio y circonio. Los fluoruros complejos usados individualmente no han mostrado, en los diferentes ensayos, ningún resultado que fuera equiparable a los obtenidos con la combinación de estos dos fluoruros complejos, independientemente de los aditivos que se agreguen adicionalmente.

No era previsible que se pudiera obtener un aumento tan importante de la calidad de las composiciones acuosas de pretratamiento basadas en silanos con un contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano. Pero en todos los ensayos se puso de manifiesto, sorprendentemente, un claro incremento del nivel de calidad a partir de composiciones acuosas basadas en un silano y solamente un fluoruro complejo de titanio o de circonio.

Además, resultó sorprendente que al comprobar la adhesión de la pintura incluso sobre acero, se obtuvieran calificaciones para el impacto de gravilla de 1 ó 2 con la aplicación, según el procedimiento según la invención, de una composición que contiene al menos un silano y al menos un fluoruro complejo: el acero ha demostrado ser el material más problemático para composiciones acuosas basadas en un silano y solamente un fluoruro complejo a base de titanio o de circonio, sobre todo en lo que respecta a la resistencia a la corrosión (véase el Ejemplo B5).

De acuerdo con la experiencia, el ensayo CASS es problemático en el caso del aluminio y aleaciones de aluminio que, sin embargo, con las composiciones según la invención muestra resultados claramente mejores que los esperados.

Ejemplos y Ejemplos comparativos

Los ejemplos según la invención (B) y los ejemplos comparativos (VB) que se describen a continuación deben explicar más detalladamente el objeto de la invención.

5 Las composiciones acuosas de baño se preparan como mezclas conformes con la Tabla 2, utilizando silanos ya prehidrolizados. Contienen, respectivamente, un silano y, eventualmente, también contenidos bajos de al menos un silano adicional similar, a los que para simplificar se denomina silanos en lugar de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, y en donde normalmente esta multiplicidad de compuestos, en parte compuestos similares en mayor número, se extiende hasta la formación del recubrimiento, de manera que en el recubrimiento hay presentes, a menudo, múltiples compuestos similares. En función del silano, la pre-hidrólisis puede producirse durante varios días a temperatura ambiente, bajo vigorosa agitación, con la condición de que los silanos utilizados no se encuentren ya pre-hidrolizados. Para la pre-hidrólisis del silano, se agrega un exceso de silano a agua y, eventualmente, se cataliza con ácido acético. En variantes individuales de realización, sólo se agregó ácido acético debido al ajuste del valor de pH. En algunas variantes de realización, ya existe un contenido de ácido acético como catalizador para la hidrólisis. Durante la hidrólisis se forma etanol, pero no se agrega. La mezcla terminada se aplica recién preparada.

10 A continuación, al menos 3 chapas por ensayo, depuradas con el limpiador alcalino acuoso y enjuagadas con agua potable y, posteriormente, con agua VE, de acero laminado en frío (CRS), aleación de aluminio Al_6O_{16} o de acero bilateralmente galvanizado por inmersión en caliente o galvanizado por electrolisis, o de Galvanneal® (capa de Zn/Fe sobre acero) se ponen en contacto de forma bilateral con el líquido de tratamiento correspondiente, a 25°C, mediante pulverización, inmersión o tratamiento de recubrimiento con rodillos. Inmediatamente después, las chapas pretratadas de esta forma se enjuagan brevemente con agua VE. Las chapas de los ejemplos comparativos se secan a 90°C PMT y, seguidamente, se pintan con una pintura catódica de inmersión para automóvil (KTL). Sin embargo, las chapas de los ejemplos según la invención se enjuagan inmediatamente después del pretratamiento acuoso basado en silanos e, inmediatamente después del enjuague, se sumergen en el baño de KTL. Posteriormente, se aplica sobre estas chapas una composición de pintura para automóviles completa, disponible en el comercio (pintura electroforética de inmersión, carga, pintura de recubrimiento o barniz transparente; grosor total de la capa aplicada, incluida la KTL, aproximadamente 105 μm) y se examinan su protección contra la corrosión y la adhesión de la pintura. En la Tabla 2 se recogen las composiciones y las propiedades de los baños de tratamiento, así como las propiedades de los recubrimientos.

25 El silano organofuncional A es un trialcóxisilano amino-funcional y tiene un grupo amino por molécula. Al igual que todos los silanos usados en este caso, está presente en la solución acuosa amplia o completamente hidrolizado. El silano organofuncional B tiene, respectivamente, un grupo amino en posición terminal así como un grupo ureido por molécula. El silano C no funcional es un bis-trialcóxisilano; la correspondiente molécula hidrolizada tiene en dos átomos de silicio hasta 6 grupos OH.

30 Los fluoruros complejos de titanio o circonio se utilizan en gran medida sobre la base de un complejo MeF_x tal como, por ejemplo, un complejo MeF_6 . A la correspondiente solución de fluoruro complejo se agregan manganeso en forma de manganeso metálico y, eventualmente, contenidos reducidos de al menos un catión adicional, que no se menciona en la tabla, y se disuelven en dicha solución. Esta solución se mezcla con la composición acuosa. En caso de que no se emplee ningún fluoruro complejo, se agrega nitrato de manganeso. El polímero epoxi sililado tiene un contenido reducido de grupos OH y grupos isocianato y, por lo tanto, también experimenta una reticulación química a temperaturas mayores que 100°C.

35 Los silanos contenidos en la composición, el concentrado y/o el baño acuosos son monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y/o productos de la reacción con otros componentes adicionales como resultado de reacciones de hidrólisis, reacciones de condensación y/u otras reacciones. Las reacciones tienen lugar sobre todo en la solución, en el secado o, eventualmente, también durante el endurecimiento del recubrimiento, especialmente a temperaturas mayores que 70°C. Todos los concentrados y baños demostraron ser estables durante una semana y no experimentaron modificaciones ni precipitaciones. No se agregó etanol. Los contenidos de etanol presentes en las composiciones procedieron solamente de reacciones químicas.

40 En la mayoría de los ejemplos y ejemplos comparativos, el valor de pH se ajusta por la presencia de al menos un fluoruro complejo con amoníaco y, en otros casos, con un ácido. Todos los baños exhiben una buena calidad de la solución y, casi siempre, una buena estabilidad del baño. En los baños no se producen precipitados. Tanto en los ejemplos según la invención como en los ejemplos comparativos, inmediatamente después del recubrimiento con la solución que contiene silanos, se lleva a cabo, en primer lugar, un breve enjuague con agua VE tras el pretratamiento acuoso basado en silanos. La capa húmeda recién aplicada no se pudo secar de manera más completa, puesto que dentro de los 5 segundos siguientes a la aplicación del recubrimiento que contiene silano se procedió al enjuague. Tanto el sustrato recién recubierto como el agua de enjuague estuvieron a temperatura ambiente. El enjuague fue necesario para evitar la entrada de sustancias de la solución de pretratamiento en el posterior baño de pintura. El sustrato recubierto recién enjuagado se sumergió inmediatamente después en la pintura catódica de inmersión, de modo que no se pudo producir ningún secado adicional. Las chapas recubiertas de los ejemplos comparativos, por el contrario, se secaron inmediatamente después del enjuague a 120°C en un

armario de secado durante 5 min., en tanto que las de los ejemplos según la invención se recubrieron por inmersión, sin un secado intermedio, inmediatamente después con la pintura catódica de inmersión.

- 5 El examen visual de los recubrimientos sólo se puede llevar a cabo de forma precisa en los recubrimientos sobre acero debido a los colores de interferencia, y permite evaluar la homogeneidad del recubrimiento. Los recubrimientos sin ningún contenido de fluoruro complejo carecen de toda homogeneidad. Sorprendentemente, un recubrimiento con fluoruro complejo de titanio y circonio ha demostrado ser claramente más homogéneo que cuando se aplica solamente uno de dichos fluoruros complejos. Asimismo, la adición de nitroguanidina, nitrato o nitrito también mejora la homogeneidad del recubrimiento. Con la concentración de estas sustancias aumenta en parte el grosor de la capa.
- 10 Tabla 2: Composiciones de los baños, en g/L, referidas al contenido de sólidos; en el caso de silanos, referida al peso de los silanos hidrolizados; contenido residual: agua y, a menudo, una muy pequeña cantidad de etanol: datos del proceso y propiedades de los recubrimientos.

Tabla 2: Composiciones de los baños, en g/L, referidas al contenido de sólidos; en el caso de silanos, referida al peso de los silanos hidrolizados; contenido residual: agua y, a menudo, una muy pequeña cantidad de etanol: datos del proceso y propiedades de los recubrimientos.

Ejemplos / VB	VB 1	VB 2	VB 2	B2	VB 3	B3	VB 4	B4	VB 5	B5	VB 6	B6	VB 7	B7	VB 8	B8	VB 9	B9
Silano organofuncional A	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
H ₂ TiF ₆ como Ti	-	0,2	0,2	-	0,2	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
H ₂ ZrF ₆ como Zr	-	-	-	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,3	-	-	-	-	0,3	0,3	-	-
Polímero epoxi silito	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0
Valor de pH	10,5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Peso de la capa mg/m ² de silanol y metal	10-20	20-50	20-50	20-50	20-50	20-50	20-50	20-50	20-60	20-60	10-40	10-40	30-80	30-80	30-80	30-80	50-100	50-100
Corta/entendido : BMW Calificación																		
Acero	4	3	5	5	3	2	2	1	1	0	2	1	1	1	1	0	1	1
Galv. electrol. acero	3	3	4	3	4	3	1-2	1	1	0	1	1	1	1	1	1	0	0
Galvan. caliente acero	2	2	4	3	4	3	1	0	0	0	1	0	0-1	0-1	0-1	0	0	0
Al 6016	2	2	2	2	2	2	1	1	1	0	2	1	1	1	1	0	1	1
Galvanneal®	1	1	1	1	2	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
10 ciclos VDA mm infiltración																		
Acero	8	6	7	5	4	3	3	2,5	2	1	3,5	2	1,5	1,5	1,5	<1	2,5	2
Galv. electrol. acero	5	4	3	2,5	4	4	2	1	1	<1	3	1,5	1,5	1	1	<1	1	<1
Galv. caliente acero	4	4	2,5	2	3,5	3	<1	<1	<1	<1	1,5	1	1	1	1	<1	<1	<1
Galvanneal®	2	2	2	1	1,5	1,5	<1	0	<1	<1	1	1	<1	<1	<1	<1	0	0
Ejemplos / VB	VB 1	VB 2	VB 2	B 2	VB 3	B 3	VB 4	B 4	VB 5	B 5	VB 6	B 6	VB 7	B 7	VB 8	B 8	VB 9	B 9

VB = Ejemplos comparativos

5 Cuando se observan de manera global las diferentes superficies metálicas que han sido recubiertas, todos los ejemplos muestran una importante mejora de las propiedades de la composición acuosa basada en silanos en comparación con el correspondiente ejemplo comparativo, en donde, en cada caso, se ha aplicado la misma composición de baño una vez con secado inmediatamente siguiente (como ejemplo comparativo VB) y una vez sin secado posterior (como ejemplo según la invención B). Los ejemplos mencionados en este documento son, entonces, ejemplos según la invención cuando se utilizan los componentes de esta composición durante todo el procedimiento hasta la pintura electroforética de inmersión para el agarre de la misma.

10 Esta mejora, que aporta sólo una mejoría limitada cuando se han obtenido ya buenos resultados de recubrimiento, pudo ser sorprendentemente optimizada de forma sistemática mediante la ausencia de secado tras la aplicación de la composición acuosa. Por consiguiente, y de manera sorprendente, es posible lograr una mejora importante con la ausencia de secado que, en general, es prácticamente independiente de la composición química del baño acuoso. Resultó también sorprendente que esta mejora se produjera tanto con las soluciones que contienen solamente silano, como también con las soluciones que contienen silano y fluoruro complejo o, eventualmente, también iones de manganeso. Por lo tanto, se supone que se obtiene una mejoría similar constante desde el secado hasta la ausencia de secado también con soluciones basadas en silano o en silano y fluoruros complejos de composición similar o que contienen algunas sustancias diferentes. Cuanto más sustancias diferentes contiene la solución y cuanto mayores sean los contenidos en sí reducidos, mejores pueden ser la resistencia a la corrosión y la adhesión de la pintura, con la condición de que no se haya alcanzado ya un nivel óptimo.

20 El peso de capa varía no sólo en función de los contenidos de los distintos componentes de las soluciones acuosas, sino también de acuerdo con el tipo de superficie metálica que se recubre. A través de la elección de los componentes del baño y sus componentes es posible lograr, en general, una clara mejoría de la resistencia a la corrosión y de la adhesión de la pintura.

25 Todas las composiciones de baño demuestran ser estables y de fácil aplicación en el breve tiempo de utilización. No existen diferencias en el comportamiento, la impresión visual ni en los resultados de los ensayos entre los diversos ejemplos y ejemplos comparativos que puedan ser atribuidos a las condiciones de tratamiento tales como, por ejemplo, aplicación por pulverización, inmersión o recubrimiento con rodillos. Las películas formadas en este caso son transparentes y, casi todas, muy homogéneas. No muestran ninguna coloración del recubrimiento. Las películas formadas en este caso son transparentes y, casi todas, muy homogéneas. La estructura, el brillo y los colores de la superficie metálica están poco modificados por el recubrimiento. Con un contenido de fluoruro complejo de titanio y/o circonio se forman, sobre todo en superficies de acero, capas iridiscentes. En los ensayos realizados hasta la fecha, la combinación de múltiples silanos no ha proporcionado ninguna mejora importante adicional de la protección contra la corrosión; sin embargo, no es posible excluir esta posibilidad del todo. Adicionalmente, sobre superficies metálicas ricas en aluminio se ha aplicado un contenido de H_3AlF_6 , calculado sobre la base de reacciones correspondientes en la composición acuosa. Sin embargo, la combinación de dos o tres fluoruros complejos en la composición acuosa, sorprendentemente, ha demostrado ser extraordinaria.

35 El grosor de capa de los recubrimientos preparados de este modo, también dependiente del tipo de aplicación que se varió inicialmente en ensayos por separado, se encontró en el intervalo de 0,01 a 0,16 μm , muy frecuentemente, en el intervalo de 0,02 a 0,12 μm , a menudo de hasta 0,08 μm , siendo claramente mayor con la adición de polímeros orgánicos.

40 Gracias al desarrollo durante varias décadas de las fosfataciones de carrocerías con cinc/manganeso/níquel, las capas fosfatadas fabricadas en la actualidad tienen una calidad extraordinaria. Sin embargo, y a pesar de ser contrario a las expectativas, con las composiciones acuosas que contienen silanos que se aplican desde hace pocos años, ha sido posible observar las mismas propiedades de alta calidad con los recubrimientos que contienen silanos, aunque para ello fueron necesarios más esfuerzos.

45 Las calificaciones de protección contra la corrosión van, según el ensayo de corte por enrejado según la norma DIN EN ISO 2409, tras el almacenamiento durante 40 horas en una solución de NaCl al 5% correspondiente a la especificación de BMW GS 90011, desde 0 a 5, en donde 0 refleja los mejores valores. En el ensayo alternante de niebla salina y condensación de agua durante 10 ciclos, según la hoja de prueba VDA 621-415 con una sobrecarga alternante de corrosión entre el ensayo de niebla salina, el ensayo de agua de condensación y pausa de secado, se mide la infiltración unilateral desde la grieta indicada en mm, en donde la infiltración debe ser lo más reducida posible. En el ensayo de impacto de gravilla según la norma DIN 55996-1 las chapas recubiertas, después del ensayo alternante de VDA mencionado anteriormente, se someten a 10 ciclos de impacto de chatarra de acero; los daños se evalúan con valores de 0 a 5, en donde 0 representa los mejores resultados. En el ensayo de niebla salina según la norma DIN 50021 SS, las chapas recubiertas se someten a un periodo de hasta 1008 horas de pulverización de una solución corrosiva de cloruro sódico; a continuación, se mide la infiltración en mm desde una grieta que se ha realizado con un buril validado hasta la superficie metálica, en donde la infiltración debe ser lo más baja posible. En el ensayo CASS según la norma DIN 50021 CASS, las chapas formadas por una aleación de aluminio y recubiertas se exponen durante 504 horas a una atmósfera corrosiva especial por pulverización; seguidamente, se mide la infiltración en mm desde la grieta, que debe ser lo más baja posible.

Ensayos adicionales sobre elementos de la carrocería han demostrado que las condiciones electroquímicas del baño de KTL pueden adaptarse eventualmente de manera mínima al recubrimiento de otro tipo, pero, por lo demás, las excelentes propiedades alcanzadas sobre chapas en ensayos de laboratorio, también se pueden transferir a los elementos de la carrocería en el campo industrial.

- 5 En ensayos adicionales se investigó la influencia de los aditivos del agua de enjuague.

Tabla 3: Comparación de procedimientos de recubrimiento sin y con el uso de al menos un tensioactivo y, eventualmente, aditivos adicionales en el agua de enjuague para mejorar el recubrimiento electroforético de inmersión.

Ejemplo B / VB (e para proc. húmedo-húmedo)	VB 10	B 10	VB 11	B 11	VB 12	B 12	B 13	B 14
Aditivos al agua de enjuague:								
Cont. total tensioactivos en g/L	-	0,2	-	0,2	-	0,2	0,2	0,2+0,2
Mezclas de tensioactivos agregadas	-	A	-	A	-	A	B	A + B
Otros aditivos y contenido en g/L	-	-	1.) 0,1	1.) 0,1	2.) 0,005	2.) 0,005	-	-
Corte c/ enrejado tras 240 h, ensayo KK, calificac.	5	2	3	2	1	1	0	0
Ensayo niebla salina, 1008 h, en mm	4,5	2,3	4,0	2,8	3,0	3,0	2,5	2,5
Impresión visual del recorrido del líquido de enjuague	buena	buena	buena	buena	buena	buena	muy buena	muy buena
Impresión visual de la capa con silanos tras el enjuague	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena	buena
Grosor capa KTL en μm	43,7	41,9	40,3	38,3	39,8	38,4	37,7	37,5
Fluctuaciones grosor de capa KTL Δd en μm	3,0	1,5	1,6	1,0	1,7	1,3	1,6	0,5
Visual: Homogeneidad de la capa KTL con respecto a estrias	estrias muy marcadas	estrias débiles	estrias marcadas	estrias débiles	estrias marcadas	estrias débiles	estrias débiles	estrias débiles
Visual: Regularidad de la capa KTL	fuertemente irregular	algo irregular	algo irregular	muy irregular	algo irregular	algo irregular	casi regular	casi regular

Ejemplos / VB (Ejemplos Comparativos)	VB 15	B 15	B 16	B 17	B 18
Aditivos al agua de enjuague:					
Cont. total de tensioactivos en g/L	-	0,2	0,2	0,2	0,2+0,2
Mezclas de tensioactivos agregadas	-	C	D	A	A + B
Impresión visual del recorrido del líquido de enjuague	buena	buena	muy buena	buena	muy buena
Impresión visual de la capa con silanos tras el enjuagado	buena	buena	buena	buena	buena
Visual: Homogeneidad de la capa KTL con respecto a estrías	estrías marcadas	estrías débiles	estrías débiles	estrías débiles	estrías débiles
Visual: Regularidad de la capa KTL	fuertemente irregular	algo irregular	algo irregular	algo irregular	casi regular
Grosor medio exterior de capa KTL μm	16	18	19	19	20
Grosor medio interior de capa KTL μm	5	16	17	17	19
Fluctuaciones del grosor de la capa KTL Δd en μm entre el interior y el exterior como medida del agarre	11	2	2	2	1

5 En el procedimiento húmedo sobre húmedo, con o sin adición de tensioactivos en el enjuague con agua tras el pretratamiento acuoso basado en silanos y antes de la inmersión en la misma, todos los ejemplos y ejemplos comparativos B10 hasta B18, así como VB10 hasta VB12 y VB15 hasta VB18 utilizaron pintura electroforética de inmersión usada en una serie. Las composiciones de los ejemplos y ejemplos comparativos B10 hasta B18, así como VB10 hasta VB12 y VB15 hasta VB18 se prepararon y aplicaron de la misma forma que los otros ejemplos y ejemplos comparativos, con la excepción de que en 2ª serie sólo se trataron chapas de acero laminado en frío (CRS) y, en la 3ª serie, chapas de acero galvanizado por inmersión en caliente, y que las chapas tratadas con la composición que contiene silanos se mantuvieron después del enjuague, durante 0,5 min hasta 30 min, al aire libre a temperatura ambiente antes de ser recubiertas con una pintura catódica de inmersión (pintura electroforética de inmersión, e-coat, KTL) por inmersión a 250 V (2ª serie) o a 240 V (3ª serie).

10 Sin embargo, para los ensayos según la Tabla 2 (= 1ª serie) se utilizó un tipo ligeramente diferente de acero laminado en frío que el de la primera serie. No obstante, para los ejemplos y ejemplos comparativos B10 hasta B14, así como VB10 hasta VB12 (2ª serie) se utilizó una pintura electroforética de inmersión diferente a la de los ejemplos

y ejemplos comparativos B15 hasta B18 y VB15 hasta VB18 (serie 3). Para estos últimos se empleó una pintura electroforética de inmersión de generación 6 MC3 de PPG. Los grosores de capa de la pintura electroforética de inmersión se midieron usando el método VDA.

5 El tiempo de espera de media hora simula la duración del ciclo de las carrocerías recubiertas de esta forma hasta la inclusión de la carrocería en el tanque de KTL. En este caso, los recubrimientos que contienen silanos se secaron en cierta medida, pero no por completo. El pretratamiento con silanos de estos ejemplos y ejemplos comparativos se basa en las composiciones de B8 y VB8, en donde en la 3ª serie se utilizaron composiciones acuosas de pretratamiento basadas en silanos como en B8 y VB8 que, sin embargo, contuvieron todavía 0,001 hasta 0,10 g/L de Cu y 0,1 hasta 1 g/L de Zn, así como, eventualmente, también trazas de Al y contenidos reducidos de Fe. También el valor de pH se ajustó a 4. El agua totalmente desalinizada usada para el enjuague se preparó en los ejemplos según la invención con la adición de, respectivamente, al menos un tensioactivo, en donde el tensioactivo o la mezcla de tensioactivos se agregó como solución acuosa. La mezcla de tensioactivos A contiene un tensioactivo no iónico basado en un poliglicol éter de alcohol graso. La mezcla de tensioactivos B contiene un tensioactivo no iónico de otra clase y un solubilizador. La mezcla de tensioactivos B demostró ser especialmente conveniente para el goteo del agua de enjuague. La mezcla de tensioactivos C contiene un tensioactivo no iónico basado en una alquilamina. La mezcla de tensioactivos D contiene un tensioactivo no iónico y un tensioactivo catiónico. El aditivo 1.) es un ácido difosfónico soluble en agua con una cadena alquílica más larga. El aditivo 2.) es un compuesto de estaño soluble en agua.

20 Todas las capas KTL de una serie se aplicaron con la misma tensión, incluso cuando por esta causa se diferencian claramente por el grosor de capa. Las capas KTL de la 2ª serie fueron básicamente demasiado gruesas. Los grosores de capa no se formaron solamente según la conductividad eléctrica del sustrato pretratado, sino, aparentemente, de manera más intensa según la calidad de la capa de pretratamiento que permanece, cuya homogeneidad se diferencia, aparentemente, por las diferentes composiciones de enjuague. Las condiciones se seleccionaron de tal manera que las inhomogeneidades de la pintura electroforética de inmersión fueron bien visibles y fue posible diferenciar la calidad de la capa KTL.

30 Los estudios adicionales se llevaron a cabo sobre chapas pretratadas, enjuagadas y recubiertas con KTL, aunque de forma diferente a la primera serie de los ejemplos y ejemplos comparativos, sin las capas de pintura adicionales de una estructura típica de pintura para automóviles: la resistencia a la corrosión se determinó en el ensayo de niebla salina según la norma DIN EN ISO 9227 durante 1008 horas y la adhesividad de la pintura se determinó por el método de corte con enrejado después de un ensayo climático constante durante 240 horas según la norma DIN EN ISO 6270-2 y según la norma DIN EN ISO 2409. En ambos métodos de análisis, los valores bajos son los mejores.

35 Por una parte, se puso de manifiesto una correlación sorprendentemente fuerte de los resultados en relación con la resistencia a la corrosión, adhesividad de la pintura, grosor de la capa KTL y supuesta homogeneidad de la capa KTL, así como una fuerte dependencia de los resultados de los enjuagues sin y con tensioactivos, en donde los aditivos a las aguas de enjuague que contenían tensioactivos proporcionaron, en parte, también una mayor mejoría. Se considera que la homogeneidad de la capa KTL es tanto mejor cuanto menor es el grosor de la capa KTL formada. Aunque las capas KTL de los ejemplos B13 y B14 son las más delgadas de esta serie, estas chapas recubiertas muestran, aún así, una resistencia a la corrosión claramente mejor que las que tienen capas KTL más gruesas. Asimismo, la diferencia de calidad de la adhesividad de la pintura es sorprendentemente intensa, que permite la aparición de calificaciones que van del 5 a 0.

40 De manera sorprendente, se ha comprobado que la calidad del recubrimiento de pretratamiento basado en silanos y la composición del agua de enjuague después del pretratamiento con silanos influyen de forma esencial sobre la calidad de las capas de pintura aplicadas posteriormente.

45 Fue sorprendente que la adición de al menos un tensioactivo, incluso a pesar del contenido comparativamente bajo de tensioactivos en el agua de enjuague y, en consecuencia de una película de tensioactivo muy delgada y, bajo determinadas circunstancias, aproximadamente monomolecular generada con el mismo, tenga una fuerte influencia sobre el subsiguiente recubrimiento con la pintura electroforética de inmersión, y que la adición de al menos un tensioactivo durante el enjuague influya fuertemente sobre la superficie de contacto entre el recubrimiento del pretratamiento con silanos y el recubrimiento de pintura electroforética de inmersión, así como sobre la formación de la capa de pintura electroforética de inmersión. Las pinturas electroforéticas de inmersión seleccionadas en la 2ª y 3ª series son de calidad especialmente alta y reconocidas por ser procesables de forma especialmente homogénea.

55 Sin embargo, las irregularidades de la capa de pintura electroforética de inmersión en el ejemplo comparativo VB11a fueron tan fuertes que hicieron suponer que tras el siguiente recubrimiento con las capas de pintura típicas de la industria del automóvil, las marcas serían visibles hasta la capa superior. Por otra parte, en trabajos similares se observó que con el recubrimiento de elementos de la carrocería de gran superficie, con el enjuague sin adición de un tensioactivo se formaron bandas claramente visibles que, con la adición de un tensioactivo se pueden evitar. Con la adición de un tensioactivo al líquido de enjuague fue posible generar una capa KTL más lisa que, a su vez, es responsable de que se puedan formar capas de pintura más lisas, uniformes y libres de defectos sobre la capa KTL. Sorprendentemente, también el agarre de pintura electroforética de inmersión resulta considerablemente influenciado.

60

En el enjuague sólo con agua, posterior al pretratamiento con silanos, a pesar del enjuague suficiente y eventualmente múltiple y a pesar del al menos un enjuague con agua VE, se observaron inhomogeneidades en la pintura electroforética de inmersión aplicada a continuación.

5 En este sentido, en ensayos adicionales que no se exponen de forma detallada, se estableció que se puede agregar básicamente cualquier tensioactivo, siendo preferibles los tensioactivos no iónicos, pero que es conveniente seleccionar tensioactivos o mezclas de tensioactivos que, en las aplicaciones en las que es fácil que se produzca formación de espuma tales como el enjuague tras la pulverización, generen poca o prácticamente ninguna espuma y que, adicionalmente, pueden contener, por ejemplo, un antiespumante y/o un solubilizador, y que de manera individual o en combinaciones muestren una tendencia baja, muy baja o prácticamente nula a la formación de espuma, por ejemplo, en procesos de pulverización por aspersion. De forma más conveniente, los tensioactivos no iónicos se seleccionan de etoxilatos y/o propoxilatos de cadena lineal, preferiblemente los que tienen grupos alquilo de 8 a 18 átomos de C. A estos últimos pertenecen también los tensioactivos A, B y D. Con una combinación de tensioactivos de este tipo se pueden optimizar al mismo tiempo las propiedades de reticulación y antiespumantes, pero, de manera sorprendente, también se puede influir positivamente sobre múltiples propiedades de la pintura electroforética de inmersión y del recubrimiento con pintura electroforética de inmersión.

15 Sobre todo en sustratos metálicos ricos en cinc, la calidad del pretratamiento con silanos y el tipo de enjuague con agua tiene una fuerte influencia sobre la homogeneidad o inhomogeneidad de la pintura electroforética de inmersión (*e-coat*, KTL) y, como consecuencia de ello, también sobre las subsiguientes capas de pintura tales como la capa de base (carga como portador de color) y la capa superior (pintura transparente) que se aplica finalmente. Con aguas de enjuague que no contienen ninguna adición de tensioactivos, se ha comprobado que es muy difícil evitar que aparezcan inhomogeneidades de la pintura electroforética de inmersión tales como estrías. Las estrías y otras inhomogeneidades, así como las irregularidades, dan lugar fácilmente a marcas de tipo plástico en las posteriores capas de pintura. En la capa de base y/o en la capa superior de carrocerías de automóviles no debe haber sustancialmente ninguna marca plástica, puesto que conducen a menudo a un intenso procesamiento mecánico posterior y a un nuevo proceso de pintura. Cuando en el procesamiento posterior se tratan las capas de pintura, por ejemplo, con un pulido muy intenso que llega, por ejemplo, hasta o en el mismo sustrato metálico, es necesario aplicar adicionalmente también un pretratamiento antes de aplicar la primera pintura, por ejemplo, una composición de pretratamiento a base de al menos un silano o a base de al menos un silano con un compuesto de titanio y/o circonio y/o con un polímero orgánico. Este tipo de procesamiento no sólo entorpece el ritmo de trabajo, sino que origina costes considerables en especial por el trabajo manual.

20 Cuando al agua de enjuague se agregó al menos un tensioactivo y cuando se realizó un trabajo correcto con respecto al pretratamiento con silanos, en ningún ensayo se produjeron inhomogeneidades en la pintura electroforética de inmersión ni marcas plásticas en las capas de pintura siguientes. Como marcas plásticas se designan inhomogeneidades de las capas de pintura más superiores que son más o menos claramente visibles a simple vista como diferencias de altura de la superficie de pintura. Solamente en el caso de que la propia composición de pretratamiento fue inusualmente inhomogénea, bajo condiciones extremas se formaron, también después del enjuague con un agua de enjuague que contenía tensioactivos, capas de pintura electroforética de inmersión claramente inhomogéneas así como marcas reducidas en las capas de pintura subsiguientes.

25 En este caso, los sustratos recubiertos con pintura electroforética de inmersión cuyo recubrimiento de pretratamiento acuoso basado en silanos fue enjuagado con agua que contenía tensioactivos, exhibieron un agarre claramente mejor de la pintura que los sustratos pintados con pintura electroforética de inmersión no enjuagados con agua que contuvo tensioactivos.

30 De manera conveniente, con el procedimiento de recubrimiento según la invención, se puede aplicar pintura electroforética de inmersión con buenos resultados sobre otros componentes metálicos en los que habían surgido problemas con un enjuague con agua libre de tensioactivos y sin la adición de un tratamiento con contenido de hierro antes del pretratamiento con silanos.

35 Además del procedimiento que incluye el enjuague acuoso que contiene tensioactivos, antes del pretratamiento con la composición basada en silanos, se puede llevar a cabo un tratamiento acuoso que contiene un compuesto de hierro soluble en agua.

40 En una nueva serie de ensayos, en los Ejemplos 20 a 23 y en variantes similares del procedimiento en comparación con los procedimientos que incluyen el enjuague con agua sin o con un contenido de tensioactivos, se encontró una mejora adicional de la aplicación de la pintura electroforética de inmersión catódica sobre superficies metálicas que contienen cinc que, con procedimientos y condiciones de tratamiento por lo demás similares a los de los ejemplos de la Tabla 3, a temperatura constante y con una tensión que se mantuvo constante, la capa de pintura electroforética de inmersión mostró un grosor de capa aproximadamente 5 a

55 15% menor. Para la limpieza de las chapas antes del pretratamiento basado en silanos se utilizó en todos los casos una limpieza de dos fases, en la que se aplicó, en primer lugar, una pulverización por aspersion y, seguidamente, la inmersión. En dos datos de contenido de la Tabla 4, el contenido de la izquierda se refiere a la pulverización por aspersion y el contenido de la derecha, a la inmersión, en caso de usarse contenidos diferentes. Dado que la capa

de pintura electroforética de inmersión en este tipo de procedimiento que utiliza composiciones de pretratamiento basadas en silanos, en comparación con los pretratamientos basados en fosfato de cinc, se aplica con una tensión más baja, el agarre de la capa de pintura electroforética de inmersión es correspondientemente menor. Por lo tanto, resulta deseable poder usar una tensión mayor que, por ejemplo, 250 V, sin que el grosor de capa de la capa de pintura electroforética de inmersión seca y secada al horno supere, por ejemplo, los 20 µm. En estos ejemplos se obtuvo, sin utilizar las etapas del procedimiento según la invención, un grosor de capa teórico de la capa de pintura electroforética de inmersión seca y secada al horno exterior con el uso de aproximadamente 250 V en la pintura electroforética de inmersión. La reducción de este grosor de capa, a pesar del uso de 250 V en la pintura electroforética de inmersión, indica la posibilidad de emplear tensiones más altas que, entonces, dan lugar a un agarre mayor. El tensioactivo E usado en este caso es un tensioactivo no iónico a base de un etoxilato de alquilo, con un grupo alquilo y protección de grupos terminales, en donde se agrega también un contenido de compuesto catiónico. El valor de pH del limpiador estuvo en el intervalo de 10 a 11. En los Ejemplos 20 a 23 se usó como agente formador de complejo durante la limpieza un gluconato y/o un heptonato en la cantidad total indicada. Además, el limpiador contuvo al menos un compuesto alcalino que sirvió para ajustar el valor de pH. Otras variantes, que no se mencionan con detalle en la Tabla 4, hacen referencia a aditivos opcionales de ácido bórico o silicato, así como la variación adicional de todos los contenidos del limpiador, en donde todas estas variantes del procedimiento condujeron a resultados similares o idénticos. En comparación con todos estos ejemplos según la invención, en el Ejemplo comparativo 19 no se utilizó una limpieza que contuviera Fe ni un enjuague que contuviera tensioactivos.

Se encontró ahora que el uso de una composición acuosa que contiene hierro, antes de la aplicación de la composición de pretratamiento basada en silanos, permite emplear una tensión más elevada en el proceso de pintura electroforética de inmersión para la fabricación de una capa de pintura electroforética de inmersión seca y secada al horno de, por ejemplo, 20 µm. En este caso, se utilizaron a menudo tensiones entre 5 y 15% más altas, por ejemplo de 260 hasta 290 V. En este caso, se encontró también que el agarre alcanzado fue también aproximadamente 5 a 15% más elevado debido a la tensión mayor. Los primeros resultados indican también en estas variantes según la invención una mejor adhesión de la pintura y una mejor resistencia a la corrosión.

Tabla 4: Comparación de procedimientos de recubrimiento sin y con un aditivo que contiene Fe en la limpieza de dos fases, así como sin y con uso de al menos un tensioactivo en el agua de enjuague para mejorar el recubrimiento de pintura electroforética de inmersión.

Ejemplos B / Ejemplo comparativo VB	VB19	VB20	B21	B22	B23
Adición en g/L (Limpieza: izquierda, primero pulverización / derecha, después inmersión)					
Aditivos durante la limpieza:					
Tensioactivo E + compuesto catiónico	2,0/3,0	2,0/3,0	2,0/3,0	2,0/3,0	5,0/8,0
Compuesto de Fe ²⁺ soluble en agua	-	-	-	sulfato	-
Cantidad de la adición de Fe ²⁺	0	0	0	0,080	0
Compuesto de Fe ³⁺ soluble en agua	-	nitrato	nitrato	nitrato	nitrato
Cantidad de la adición de Fe ³⁺	0	0,056/0,084	0,056/0,084	0,056/0,084	0,056/0,084
Adición de ácido(s) carboxílico(s)	0	0,8/1,2	0,8/1,2	0,8/1,2	0,8/1,2
Aditivos al agua de enjuague:					
Contenido total de tensioactivos en g/L	0	0	0,2	0	0
Tensioactivo agregado	-	-	E	-	-
Impresión visual del recorrido del líquido de enjuague sobre la capa que contiene silano	buena	buena	muy buena	buena	buena
Impresión visual de la capa que contiene silano tras el enjuague	buena	buena	buena	buena	buena
Visual: homogeneidad de la capa KTL con respecto a estrías	estrías marcadas	estrías débiles	estrías débiles	estrías débiles	estrías débiles
Visual: lisura de la capa KTL	fuertemente	algo	casi	algo	algo

ES 2 556 967 T3

	irregular	irregular	regular	irregular	irregular
Grosor medio de la capa KTL exterior, μm	19,5	17	16	16	18
Grosor medio de la capa KTL interior, μm	7	15	14	14	17
Variaciones del grosor de capa de KTL Δd en μm entre dentro y fuera, como indicador de agarre	12,5	2	2	2	1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para mejorar el agarre de un recubrimiento de pintura electroforética de inmersión mediante el recubrimiento de superficies metálicas con una composición de pretratamiento que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano, caracterizado por que esta composición contiene, además de agua y, eventualmente, además de al menos un disolvente orgánico y/o al menos una sustancia que influye sobre el valor de pH
- 10 a) al menos un compuesto a) seleccionado de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos, de los cuales al menos uno de estos compuestos es capaz de condensarse, y
- b) al menos un compuesto b) que contiene titanio, hafnio y/o circonio, así como
- 10 c) al menos un tipo de cationes c) seleccionado de cationes de metales del 1º al 3º y 5º hasta 8º grupos secundarios, incluidos los lantánidos, así como del 2º grupo principal del sistema periódico de elementos y/o al menos un compuesto correspondiente c), y/o
- d) al menos un compuesto orgánico d) seleccionado de monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y copolímeros de bloque,
- 15 en donde el recubrimiento recién aplicado con la composición de pretratamiento se enjuaga al menos una vez con agua, en donde al menos un enjuague con agua incluye un contenido de tensioactivo, y
- en donde, después del enjuague con agua, se aplica un recubrimiento de pintura electroforética de inmersión,
- en donde el recubrimiento recién aplicado con esta composición no se seca por completo hasta dicho enjuague, de manera que el al menos un compuesto a) que es capaz de condensarse no se condensa fuertemente hasta el enjuague con agua del recubrimiento de pretratamiento y/o hasta el recubrimiento con una pintura electroforética de inmersión, y/o
- 20 en donde el recubrimiento de pretratamiento recién aplicado con la composición de pretratamiento no se seca por completo hasta la aplicación de un recubrimiento subsiguiente de pintura electroforética de inmersión, de modo que el al menos un compuesto a) capaz de condensarse no se condensa fuertemente hasta la aplicación del siguiente recubrimiento de pintura electroforética de inmersión y
- 25 caracterizado por que antes del tratamiento con una composición acuosa de pretratamiento basada en silanos, se lleva a cabo un tratamiento acuoso que contiene un compuesto de hierro soluble en agua.
- 30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el recubrimiento siguiente al pretratamiento acuoso basado en silanos es una segunda capa de conversión o un recubrimiento siguiente a la aplicación de una solución de enjuague.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que el valor de pH de la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos es mayor que 1,5 y menor que 9.
- 35 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos tiene un contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano a) en el intervalo de 0,005 a 80 g/L, calculado sobre la base de los silanoles correspondientes.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos contiene al menos un silano y/o el correspondiente silanol/siloxano/polisiloxano con, respectivamente, al menos un grupo amino, un grupo urea y/o un grupo ureido.
- 40 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos tiene un contenido de al menos un compuesto b) seleccionado de compuestos que contienen titanio, hafnio y circonio en el intervalo de 0,01 a 50 g/L, calculado como la suma de los metales correspondientes.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos tiene un contenido de al menos un fluoruro complejo b) seleccionado de fluoruros complejos de titanio, hafnio y circonio.
- 45 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos tiene al menos un fluoruro complejo, en donde el contenido de fluoruro(s) complejo(s) se encuentra en el intervalo de 0,01 a 100 g/L, calculado como la suma de los correspondientes fluoruros complejos metálicos determinados como MeF_6 .
- 50 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos contiene al menos un tipo de cationes c) seleccionado de cationes de aluminio,

cerio, hierro, calcio, cobalto, cobre, magnesio, manganeso, molibdeno, níquel, niobio, tantalio, itrio, cinc, estaño y otros lantánidos.

- 5 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos contiene como cationes y/o los correspondientes compuestos c) solamente tipos de cationes o de compuestos correspondientes seleccionados del grupo de aluminio, magnesio, calcio, itrio, lantano, cerio, manganeso, hierro, cobalto, cobre, estaño y cinc, o seleccionados del grupo de aluminio, magnesio, calcio, itrio, lantano, cerio, vanadio, molibdeno, wolframio, manganeso, hierro, cobalto, cobre, bismuto, estaño y cinc, sin tomar en consideración los contenidos traza menores que, respectivamente, 0,005 g/L en la composición del baño, con excepción de cobre y plata, calculados como metales.
- 10 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos tiene un contenido de cationes y los correspondientes compuestos c) en el intervalo de 0,01 a 20 g/L, calculado como la suma de los metales.
- 15 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos tiene un contenido de compuestos orgánicos d) en el intervalo de 0,01 a 200 g/L, calculado como la suma de los correspondientes compuestos.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que con la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos se recubre en el mismo baño una mezcla de diferentes elementos metálicos.
- 20 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que con la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos se forma un recubrimiento que, con respecto al titanio y/o circonio, se encuentra en el intervalo de 1 a 200 mg/m², calculado como titanio.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que con la composición acuosa de pretratamiento basada en silanos se forma un recubrimiento con un peso de capa que, con respecto solamente a los siloxanos/polisiloxanos, se encuentra en el intervalo de 0,2 a 1000 mg/m², calculado como el polisiloxano correspondiente ampliamente condensado.
- 25 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que antes del recubrimiento acuoso de pretratamiento basado en silanos según una de las reivindicaciones anteriores, se lleva a cabo también un pre-enjuague y/o un primer recubrimiento con silano con una composición acuosa que contiene al menos un silano, al menos un compuesto seleccionado de compuestos libres de fluoruro de titanio, hafnio, circonio, aluminio y boro, al menos una lejía más fuertemente diluida y/o al menos un fluoruro complejo.
- 30 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que para el enjuague del recubrimiento de pretratamiento basado en silanos se utiliza un aditivo que contiene un tensioactivo en el agua de enjuague, por medio del cual se influye positivamente sobre las propiedades de la pintura electroforética de inmersión y del recubrimiento con pintura electroforética de inmersión.
- 35 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que para el enjuague del recubrimiento de pretratamiento basado en silanos se utiliza un aditivo para el agua de enjuague en el que, mediante la combinación de al menos dos tensioactivos diferentes y, eventualmente, aditivos adicionales tales como, por ejemplo, un solubilizador, se mejoran simultáneamente las propiedades de reticulación y antiespumante.
- 40 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que después del recubrimiento acuoso de pretratamiento basado en silanos, se lleva a cabo al menos un enjuague con una composición acuosa que no contiene solamente agua y que contiene, eventualmente, al menos un tensioactivo para la homogeneización de la película húmeda.
- 45 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los recubrimientos preparados con una composición acuosa de pretratamiento basada en silanos y, a continuación, con una pintura electroforética de inmersión, se recubren seguidamente con al menos un imprimante, pintura, adhesivo y/o con una composición similar a una pintura, en donde, eventualmente, al menos uno de estos recubrimientos adicionales se endurece por calentamiento y/o radiación.
- 50 21. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que antes del tratamiento con una composición acuosa de pretratamiento basada en silanos se lleva a cabo un tratamiento acuoso alcalino que contiene al menos un compuesto de hierro soluble en agua y, eventualmente, que contiene al menos un agente formador de complejo.
- 55 22. Uso de los sustratos metálicos recubiertos de acuerdo con el procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores en la industria del automóvil, para vehículos sobre carriles, en la industria aeronáutica y aeroespacial, en la fabricación de aparatos, en la construcción de maquinaria, en la industria de la construcción, en la industria de mobiliario, para la fabricación de carriles de protección, lámparas, perfiles, revestimientos o piezas pequeñas, para la fabricación de carrocerías o partes de carrocería, de componentes individuales, elementos pre-montados o

relacionados, preferiblemente en la industria del automóvil o aeronáutica, para la fabricación de dispositivos o instalaciones, especialmente de dispositivos domésticos, dispositivos de control, dispositivos de comprobación o elementos de construcción.

5 23. Uso de una composición acuosa de pretratamiento basada en silanos en un procedimiento de recubrimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 21 para sustratos metálicos, para mejorar el agarre de un recubrimiento de pintura electroforética de inmersión, en el cual se pone en contacto una composición acuosa basada en silanos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 15 con un sustrato metálico, en el que el recubrimiento recién aplicado con esta composición se enjuaga al menos una vez con agua, en el que se enjuaga al menos una vez con agua que contiene un tensioactivo, en el cual, después del enjuague con agua, se aplica un recubrimiento de pintura electroforética de inmersión, en donde el recubrimiento recién aplicado con esta composición no se seca por completo hasta dicho enjuague, de forma que hasta el enjuague con agua del recubrimiento de pretratamiento y/o hasta el recubrimiento con una pintura electroforética de inmersión, el al menos un compuesto a) capaz de condensarse no se condensa fuertemente y en donde, antes del tratamiento con una composición acuosa de pretratamiento basada en silanos, se lleva a cabo un tratamiento acuoso que contiene un compuesto de hierro disuelto en agua.

20 24. Uso de una composición acuosa de pretratamiento basada en silanos en un procedimiento de recubrimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 21 para sustratos metálicos, para mejorar el agarre de un recubrimiento de pintura electroforética de inmersión, en el cual, antes del pretratamiento acuoso basado en silanos, los sustratos se ponen en contacto al menos una vez con una composición acuosa que contiene hierro, en el que se pone en contacto una composición acuosa basada en silanos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 15 con un sustrato metálico, en el que el recubrimiento recién aplicado con esta composición se enjuaga al menos una vez con agua, en el que, eventualmente, el enjuague se realiza al menos una vez con agua que contiene un tensioactivo, en el que después del enjuague con agua se aplica un recubrimiento de pintura electroforética de inmersión, en donde el recubrimiento de pretratamiento recién aplicado con la composición de pretratamiento no se seca por completo hasta la aplicación del siguiente recubrimiento con pintura electroforética de inmersión, de manera que el al menos un compuesto a) capaz de condensarse no se condensa fuertemente hasta la aplicación del siguiente recubrimiento con pintura electroforética de inmersión y, en donde, antes del tratamiento con una composición acuosa de pretratamiento basada en silanos, se lleva a cabo un tratamiento acuoso que contiene un compuesto de hierro disuelto en agua.