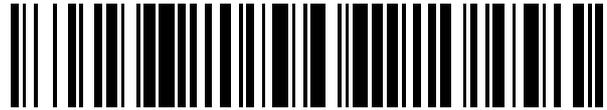


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 968**

51 Int. Cl.:

**C23C 18/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2013 E 13814869 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2931936**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de la superficie de un sustrato metálico**

30 Prioridad:

**11.12.2012 EP 12196593**

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

**30.09.2016**

73 Titular/es:

**AMAG ROLLING GMBH (100.0%)  
Lamprechtshausener Strasse 61  
5282 Braunau am Inn - Ranshofen, AT**

72 Inventor/es:

**MELZER, CARSTEN;  
GROHMANN, TORSTEN;  
SCHUBERT, ULRICH y  
MEYER, SARAH**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 584 968 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 tratamiento de la superficie de un sustrato metálico

Campo técnico

5 La presente invención hace referencia a un procedimiento para el tratamiento de la superficie de un sustrato metálico de aluminio o de una aleación de aluminio.

Estado de la técnica

10 Del estado de la técnica se conocen numerosos procedimientos para el recubrimiento de la superficie de un sustrato metálico. Para ello se utilizan diferentes precursores conocidos, habitualmente alcoxisilanos orgánicos, circón alcóxidos y ácidos orgánicos que actúan como formadores de complejos en solución alcohólica. Por ejemplo de etanol o isopropanol. El inconveniente consiste en la manipulación de tales procedimientos, no sólo a causa de la utilización de los alcoholes citados, ya que sus puntos de ebullición son relativamente bajos. Esto conduce entre otras cosas a que, a causa de variaciones de concentración, se reduce la capacidad de control del proceso de recubrimiento. Según esto es necesario aplicar una complejidad técnica relativamente elevada, para poder cumplir con prescripciones de seguridad y sanitarias importantes para el trabajo. Para mejorar el procedimiento, el documento US 5,939,197 muestra un procedimiento para el tratamiento superficial de metal, en especial aleaciones de titanio y aluminio (p.ej.: del grupo AA 7xxx), en donde para ello se proponen diversas soluciones acuosas de alcoxisilanos orgánicos y circón alcóxidos. En este procedimiento se utilizan circón alcóxidos con radicales orgánicos de cadena corta o compuestos con diversos aditivos químicos, así como un alcoxisilano orgánico con un grupo orgánico reactivo y ácido acético. En los alcoxisilanos orgánicos se trata a este respecto específicamente de los radicales alcoxi cortos, que se componen de 2 a 5 átomos de carbono, en donde uno de estos cuatro radicales presenta un grupo reactivo químico adicional, por ejemplo un radical 3-aminopropilo o por ejemplo un radical 3-glicidoxipropilo. De este modo se intenta obtener un recubrimiento con buena adherencia y duradero. A pesar de ello un procedimiento de este tipo posee inconvenientes, ya que al mezclar los compuestos de partida se configura en primer lugar un sistema bifásico, que necesita varias horas para homogeneizarse. Además de esto pueden añadirse alcoholes con punto de ebullición bajo, que se forman en el transcurso del proceso sol-gel o como medio disolvente, que empeoran la capacidad de control del procedimiento a causa de una variación constante de la composición del compuesto reactivo. Además de esto los vapores alcohólicos en evaporación representan un considerable potencial de riesgo.

Exposición de la invención

30 El objeto de la invención consiste por ello en, partiendo del estado de la técnica, proporcionar un procedimiento para el tratamiento de la superficie de un sustrato metálico, en particular de una chapa, de aluminio o de una aleación de aluminio, que sobre el mismo no solo haga posible un recubrimiento sol-gel con una buena adherencia y resistente a la corrosión a partir de una mezcla sobre base acuosa con una duración útil elevada y ajustable, sino que también pueda manipularse de forma económica y sencilla. En particular debería tenerse también en cuenta la idoneidad del procedimiento en el caso de una aplicación en grandes superficies, sobre sustratos metálicos.

La invención resuelve este objeto en cuanto al procedimiento mediante las características de la reivindicación 1.

40 Si la mezcla sobre base acuosa presenta un sol, que presente alcoxisilanos con la fórmula química general  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , en donde R representa unos radicales de hidrocarburos de cadena corta, lineales o ramificados, con al menos un grupo hidroxilo, puede asegurarse de forma elegante y sencilla la solubilidad al agua de un silano orgánico que puede utilizarse como precursor para procedimientos sol-gel. Lo mismo es también válido en alcoxisilanos orgánicos que contengan sol con la fórmula química general  $\text{R}''\text{Si}(\text{OR}')_3$ , en donde R' representa unos radicales de hidrocarburos de cadena corta, lineales o ramificados, con al menos un grupo hidroxilo y R'' un grupo orgánico con un grupo glicidoxilo, mercapto, amino, metacrililo, alilo y/o vinilo. Esto puede suponer una ventaja fundamental, para hacer posible objetivos del procedimiento, precisamente en particular costes reducidos, realización simplificada, elevada seguridad de procesamiento, evitación de riesgo de explosiones, protección sanitaria y no solo una capacidad de aplicación en grandes superficies. Esta mezcla, en donde la misma puede estar ya formada por el propio sol – puede aplicarse precisamente con unos pasos de procedimiento relativamente sencillos sobre la superficie del sustrato metálico, en particular de una chapa, de aluminio o de una aleación de aluminio y reventarse, al menos por zonas, mediante la conformación de un recubrimiento sol-gel unido al sustrato metálico. De este modo puede hacerse posible un tratamiento económico de la superficie de un sustrato metálico con métodos de recubrimiento con cintas, recubrimiento por rodillos (del inglés rollcoater), pero también en un procedimiento de inyección, inmersión o aplastamiento.

Es ventajosa la posibilidad de llevar a cabo el procedimiento conforme a la invención en una solución acuosa, es decir con una mezcla sobre base acuosa, también sin una adición adicional de un disolvente emulgente. De este

modo, a pesar de la utilización de agua desde un principio, se forma una solución de precursor monofásica, lo que simplifica notablemente el desarrollo del procedimiento. Debido a que de todos modos se forman unos alcoholes polivalentes con una acción emulgente suficiente, pueden evitarse en el desarrollo ulterior del proceso sol-gel unas separaciones de fase inconvenientes. De este modo el procedimiento conforme a la invención destaca por una elevada posibilidad de variación en cuanto a composición química de la mezcla y/o a la adición de compuestos en el transcurso del proceso sol-gel. A este respecto ha quedado demostrado además sorprendentemente en el procedimiento conforme a la invención, que los procesos de hidrólisis y condensación que tienen lugar en el transcurso del proceso sol-gel, que son de manera conocida unas reacciones concurrentes en el desarrollo temporal, se desarrollan de forma particularmente ventajosa. Esto afecta no solo a la duración útil inesperadamente larga y que puede variarse específicamente, es decir el tiempo desde el inicio de la gelación en el proceso sol-gel. Mediante la duración útil aumentada puede conseguirse un objetivo fundamental del procedimiento, precisamente su realización más sencilla por ejemplo para el tratamiento de grandes superficies metálicas. Asimismo ha quedado demostrado que el procedimiento es adecuado, a causa de la utilización de agua y de los puntos de ebullición relativamente altos de los alcoholes polivalente formados a partir de los precursores, para su utilización en grandes superficies y su aplicación a sustratos metálicos que presenten temperaturas elevadas, sin que se llegue a una gelación prematura y de este modo a la configuración de películas no homogéneas.

Con relación a esto puede partirse de la base de que en transcurso de la formación de gel sobre la superficie de un sustrato metálico – entre otras cosas a causa de la utilización de agua sin disolventes adicionales y a causa de las características de los alcoholes polivalente, por ejemplo de sus reducida volatilidad – puede influirse positivamente en las diferentes reacciones de equilibrio que se desarrollan en paralelo de hidrólisis y condensación. Los alcoholes polivalentes que se forman durante la reacción actúan además como medios de desarrollo y conducen de este modo a un recubrimiento más homogéneo. Por medio de esto y también a causa de la duración útil prolongada el procedimiento conforme a la invención es también adecuado para el tratamiento de grandes superficies así como para una aplicación con ayuda de rodillos (respectivamente, recubrimiento previo en continuo y revestimiento con bobinas, del inglés can coating, coil coating), lo que destaca particularmente con respecto al estado de la técnica, en donde se realizan principalmente recubrimientos por inmersión o una aplicación artesanal, de pequeñas dimensiones.

Como resultado de ello pueden mejorarse en último término las características químicas, la morfología estructural y la conexión del recubrimiento sol-gel a un sustrato metálico. Esto puede mostrarse no solo mediante un recubrimiento sol-gel homogéneo sobre la superficie de un sustrato metálico. Mediante la presencia de los alcoholes polivalentes se reduce notablemente en particular la tendencia a la formación de grietas durante el secado a una temperatura superior. De este modo se hace posible, conforme a la invención, que una superficie de un sustrato metálico pueda recubrirse de forma cubridora incluso con una capa de gel-sol relativamente fina, que no solo puede implicar unas ventajas decisivas en cuanto a un ulterior tratamiento, por ejemplo su adhesión – entre otras cosas debido a que la carga mecánica admisible, por ejemplo de adhesión a través de recubrimiento sol-gels, se reduce conforme aumenta el grosor del recubrimiento sol-gel. Asimismo se alcanzan con menos facilidad los límites de explosión cuando se liberan los alcoholes polivalentes.

En general cabe citar que un sustrato metálico puede representar por ejemplo una capa superficial de un semiproducto, una pieza de fundición, un producto con piezas acabadas, una pieza constructiva o un elemento constructivo, etc. La invención puede ser particularmente apropiada para una chapa como semiproducto. Estos objetos, sin embargo, pueden estar también compuestos enteramente por el sustrato metálico de aluminio o de una aleación de aluminio.

De forma ventajosa R<sup>n</sup> es un grupo orgánico – en particular como radical de hidrocarburos de cadena corta, lineal o ramificado - con un grupo glicidoxilo, mercapto, amino, metacilo, alilo y/o vinilo. De este modo pueden proporcionarse, aparte de la reactividad inorgánica del sol o del gel con la superficie de un sustrato metálico, también unos grupos organo-funcionales. De esta forma puede conseguirse una mejor reactividad con un sustrato orgánico, por ejemplo con una capa de adhesión o capa de barnizado aplicada al recubrimiento sol-gel, en donde pueden conservarse las ventajas del procedimiento anteriores.

Para completar debe citarse que por radical de hidrocarburos de cadena corta puede entenderse un radical con 2 a 6 átomos de carbono. Como precursor deben entenderse componentes de la mezcla con silanos orgánicos.

Si R es un radical de 2-hidroxietileno, lo anterior puede aprovecharse/conseguirse de forma particularmente ventajosa. De este modo el procedimiento no solo puede llevarse a cabo precisamente con unos precursores a producir de forma económica, sino que también puede alcanzarse su particularmente buena solubilidad en agua. Además de esto a partir de estos precursores se forma durante el proceso sol-gel etilenglicol, que puede mezclarse muy bien con agua y presenta un punto de ebullición de 196 °C. A causa de la reducida presión de vapor, éste se volatiliza a partir de la mezcla solo en pequeñas cantidades, lo que entre otras cosas conduce a una composición estable en el tiempo de la solución de recubrimiento y con ello a una mayor duración útil. El etilenglicol podría también resultar ser aquel alcohol polivalente, que hace posible unos resultados particularmente buenos en cuanto a la configuración de un recubrimiento sol-gel sobre un sustrato metálico.

Lo mismo es aplicable si R' es un radical de 2-hidroxietileno.

Pueden obtenerse unos resultados particularmente buenos con el procedimiento conforme a la invención si el sol presenta: 5% a 10% en peso de tetrakis(2-hidroxietoxi)silano y 0,5% a 3,5% en peso de 3-glicidoxipropitris(2-hidroxietoxi)silano.

5 Si la mezcla presenta además óxidos metálicos, en particular de circonio, aluminio y/o titanio, con la fórmula química general  $M(OR''')_x$ , en donde R''' es un radical de hidrocarburos de cadena corta, lineal o ramificado, en particular un radical n-propilo, iso-propilo y/o n-butilo, puede recubrirse de forma particularmente resistente contra la corrosión la superficie de un sustrato metálico. A este respecto se usan unos efectos conocidos, para mejorar las influencias contenedoras de corrosión en la red del recubrimiento sol-gel.

10 Se muestra por lo tanto que el procedimiento – como ya se ha presentado – puede garantizar una elevada variabilidad con relación a las sustancias químicas utilizadas.

Si R''' presenta al menos un grupo hidroxilo, pueden conseguirse las ventajas citadas anteriormente en cuanto a solubilidad en agua, baja presión de vapor, mejor formación de gel, etc. En particular se obtiene de este modo un proceso sol-gel con unos componentes que presentan unas características químicas similares, lo que puede reforzar adicionalmente las ventajas citadas del procedimiento.

15

Si la mezcla contiene un formador de complejos, en particular un ácido orgánico o una β-dicetona, puede adaptarse la reactividad de los óxidos metálicos en el transcurso del procedimiento conforme a la invención y de este modo controlarse mejor el proceso sol-gel. Esto puede resultar ser un factor decisivo en cuanto al recubrimiento sol-gel ventajoso citado de un sustrato metálico.

20 A este respecto ha destacado una mezcla, que presenta:

del 0,3% al 4,5% en peso de óxidos metálicos, en particular tetra-(n-propil)circonato o tetra-(iso-propil)titanato, y

del 0,3% al 9% en peso de un formador de complejos, en particular ácido acético.

Si la superficie del sustrato metálico presenta aluminio o una aleación de aluminio, o este sustrato se compone de ello, el procedimiento conforme a la invención puede aplicarse de forma particularmente ventajosa. Sobre el mismo no solo puede conseguirse un recubrimiento particularmente adherente y resistente, sino que también surten efecto las ventajas en el caso de una aplicación requerida en grandes superficies como menores costes, mayor duración útil y ventajas técnicas del procedimiento.

25

Si se une la superficie del recubrimiento sol-gel a una capa orgánica, el procedimiento conforme a la invención puede ser apropiado para numerosos campos aplicativos. Mediante las características descritas del recubrimiento sol-gel, la unión a una capa orgánica de este tipo puede realizarse de forma particularmente resistente. Ha quedado demostrado que para ello son particularmente adecuadas por ejemplo unas capas adhesivas de epóxido y/o poliuretano. El recubrimiento sol-gel puede usarse de este modo como pretratamiento de adhesión así como de barnizado de una superficie de un sustrato metálico.

30

Si se unen entre sí superficies de dos sustratos metálicos que presentan un recubrimiento sol-gel, a través de una capa de adhesión, esto puede realizarse de forma particularmente fija e insensible a la corrosión.

35

La utilización de la mezcla conforme a la invención sobre base de agua con un sol, que presente alcoxisilanos con la fórmula química general  $Si(OR)_4$ , y alcoxisilanos orgánicos con la fórmula química general  $R''Si(OR')_3$ , en donde R y R' representan unos radicales de hidrocarburos de cadena corta, lineales o ramificados, con al menos un grupo hidroxilo y R'' un grupo orgánico con un grupo glicidoxilo, mercapto, amino, metacrilo, alilo y/o vinilo, es particularmente adecuada para un tratamiento superficial de un sustrato metálico, en particular de una chapa, de aluminio o de una aleación de aluminio, en donde el mismo puede también mecanizarse y/o tratarse ventajosamente a posteriori.

40

Esta utilización puede mejorarse por medio de que R y/o R' sea un radical 2-hidroxietilo y/o R'' un radical 3-glicidoxipropilo.

45 En general cabe citar que en particular en el caso de una chapa de una aleación de aluminio (p.ej. del grupo AA 7xxx), las características ventajosas citadas pueden ajustarse – pero que en general es concebible utilizar el procedimiento conforme a la invención, para de esta forma producir un sustrato metálico de aluminio o de una aleación de aluminio con una superficie, que presente un recubrimiento sol-gel.

## Descripción breve de los dibujos

En las figuras se ha representado con más detalle el objeto de la invención, por ejemplo en base a un ejemplo de realización. Aquí muestran

5 la fig. 1 una exposición esquemática de las fórmulas estructurales de los precursores empleados, así como del formador de complejos,

la fig. 2 una vista en planta sobre dos superficies, tratadas con una mezcla con silanos orgánicos, de sustratos metálicos, y

las figuras 3a y 3b unas tomas microscópicas de una vista en planta sobre superficies de sustratos metálicos, tratados con silanos orgánicos.

## 10 Forma de realización de la invención

Para el recubrimiento conforme a la invención de una superficie de una aleación de aluminio, ésta normalmente primero se desengrasa y/o decapa. Para ello se dispone – en función de la composición de la aleación del sustrato metálico – de medios y mezclas formados por sistemas alcalinos y ácidos, por ejemplo sobre la base de potasa cáustica o ácido sulfúrico en combinación con fluoruros. En el ejemplo de realización esto se realiza para aleaciones de la serie AA 7075, mediante desengrasado alcalino con ayuda de potasa cáustica y agentes tensioactivos. A 15 continuación se enjuaga con agua desionizada, tras lo cual se lleva acabo un decapado con una mezcla formada por ácido sulfúrico y fluorhídrico. El desengrasado o decapado puede realizarse por ejemplo con ayuda de un procedimiento de inmersión o inyección (procedimiento de desengrasado por inyección o procedimiento de decapado por inyección). Después de un enjuague adicional con agua desionizada se seca la chapa. Para ello 20 puede ser adecuado aire caliente o pueden utilizarse también otros procedimientos de secado, por ejemplo mediante el empleo de rodillos de tejido no tejido.

A continuación de esto se realiza un recubrimiento de la superficie con una mezcla conforme a la invención (M\_inv), producida a partir de:

6,2% en peso de tetrakis(2-hidroxietoxi)silano – marcado en la fig. 1 con el símbolo de referencia 1,

25 1,3% en peso de 3-glicidoxipropitris(2-hidroxietoxi)silano - marcado en la fig. 1 con el símbolo de referencia 2,

2,5% en peso de tetra-(n-propil)circonato – marcado en la fig. 1 con el símbolo de referencia 3,

3,2% en peso de ácido acético - marcado en la fig. 1 con el símbolo de referencia 4, y el resto agua.

30 En la mezcla a modo de ejemplo de este tipo, en donde esta mezcla puede considerarse en sí misma como sol, se ajusta un equilibrio reactivo en el que se presentan aprox. un 12,5% en peso de compuestos orgánicos volátiles, predominantemente etilenglicol.

35 En caso necesario pueden añadirse a la mezcla (M\_inv) conforme a la invención diferentes aditivos, para adaptar las características de tratamiento del sol a los respectivos requisitos. Estos pueden ser por ejemplo medios reticulantes, medios degradantes, antiespumantes, ayudas dispersantes o estabilizadores UV. Además de esto pueden añadirse también diferentes inhibidores inorgánicos u orgánicos para aumentar todavía más la resistencia a la corrosión. Serían por ejemplo adecuados mecaptobenzotiazoles, mercaptobenzimidazoles,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Ce(NO_3)_2$ ,  $Cr(NO_3)_3$  y sustancias comparables.

40 La aplicación de la mezcla se produce mediante recubrimiento por inmersión, aunque esto, como ya se ha citado, puede hacerse posible de otro modo – la viscosidad de esta mezcla es precisamente ventajosa, de tal manera que puede realizarse sin más también una aplicación con ayuda de rodillos, lo que es ventajoso en particular en el caso de los recubrimientos exigidos para grandes superficies.

Otra mejora notable consiste en que la duración útil de esta mezcla – según las condiciones en las que se desarrolla el procedimiento – es de hasta varias horas. Al contrario que en el procedimiento conocido, esto supone un periodo de tiempo considerablemente más largo, que facilita claramente el procedimiento conforme a la invención.

45 La gelación que se produce a continuación discurre con ayuda del procedimiento, como se ha descrito, también ventajosamente. El gel que se conforma está decisivamente mejorado con relación al estado de la técnica en cuanto a su estructura, su reticulación, estabilidad y en especial también en cuanto a su conexión a la superficie metálica.

Esto no debería ser solamente resultado de que, en el transcurso de la hidrólisis, se forme etilenglicol el cual, como ya se ha descrito, no se volatiliza hasta su aplicación sobre el sustrato, posee características emulsionantes y conduce a un mejor comportamiento de desarrollo del recubrimiento. Con relación a esto se quiere destacar de nuevo la ventaja de que hasta el secado prácticamente no se fuga ningún vapor tóxico y/o explosivo.

5 El secado puede realizarse a 100 – 200 °C de temperatura de sustrato, de forma preferida 130 °C y, a este respecto, ha quedado demostrado que incluso con esta realización relativamente rápida se mantiene una cobertura completa de la superficie mediante el recubrimiento revenido. Sin embargo también es concebible secar a temperaturas menores, por ejemplo por medio de que se elija una convección de aire relativamente elevada. Normalmente la temperatura puede ser de 60 °C – con fuentes de calor infrarrojas son concebibles de todas formas unas  
10 temperaturas todavía más bajas, lo que puede ser ventajoso para proteger otros materiales adyacentes, como por ejemplo juntas.

Esto puede verse con base en la figura 2, que muestra dos chapas 5, 6 recubiertas de la aleación de aluminio de la AA 7075. La chapa 5 se ha tratado con una mezcla del estado de la técnica (M\_edlt) del 6% en peso de tetraetoxisilano así como del 1,9% en peso de glicidoxipropiltrimetoxisilano, 1,7% en peso de tetra-(n-propil)-  
15 circonato y 1,6% en peso de ácido acético así como el resto agua – mientras que la chapa 6 se ha tratado con la mezcla conforme a la invención de forma correspondiente a este ejemplo de realización. De este modo pueden reconocerse sobre la superficie de la chapa 5, incluso a simple vista, unas grietas 7 y unas zonas 8 con un menor grosor del recubrimiento sol-gel, mientras que por el contrario en la chapa 6 tratada conforme a la invención se produce un recubrimiento homogéneo, relativamente uniforme. El recubrimiento de la chapa 5, es decir la superficie  
20 de la chapa 5, presenta de forma inconveniente unas zonas 8 y grietas 7 que no solo representan una menor protección de la chapa 5, sino que perjudican un tratamiento/una mecanización posterior de la chapa 5. De este modo se muestra también que el procedimiento conforme a la invención hace posible, con ayuda de un recubrimiento relativamente fino, asegurar que la superficie de la chapa 6 esté completamente cubierta y protegida, lo que no solo implica las ventajas citadas para un posible barnizado posterior o para una unión de dos superficies  
25 que presenten un recubrimiento sol-gel de sustratos metálicos, que estén unidos entre sí a través de una capa de adhesión. Esto es también importante en tanto que el recubrimiento sol-gel soporta menores cargas mecánicas conforme aumenta el grosor.

Incluso en tomas microscópicas puede reconocerse la configuración particularmente ventajosa del recubrimiento. Esto se muestra en base a la figura 3a, en la que pueden reconocerse unas formaciones de grietas que discurren  
30 por el recubrimiento, que sin embargo están situadas de una relativamente uniforme y en su anchura en un margen bajo de unidades de  $\mu\text{m}$ . Unos recubrimientos correspondientemente ventajosos pueden conseguirse también en el caso de una chapa 9 formada por una aleación de aluminio 6XXX – como puede reconocerse en base a la figura 3b.

Las citadas ventajas son el resultado de una comprobación de la resistencia a la tracción y al cizallamiento, que pueden deducirse de la tabla 1. Para ello se han tratado las superficies de chapas de una aleación AA7075 con la  
35 mezcla antes indicada del estado de la técnica (M\_edlt) y estas superficies tratadas se han adherido entre sí con ayuda de un pegamento epóxido. Del mismo modo se realiza esto con chapas mediante la utilización de la mezcla conforme a la invención (M\_inv). La determinación de la resistencia a la tracción y al cizallamiento de estas adherencias de solapamiento se realiza mediante la acción de una fuerza de tracción, que actúa en paralelo a la superficie de adhesión y al eje principal de las chapas.

40 Tabla 1.  $\tau_{\text{max}}$  representa la fuerza máxima por superficie, que resiste su adhesión por solapamiento en el ensayo de tracción y cizallamiento.

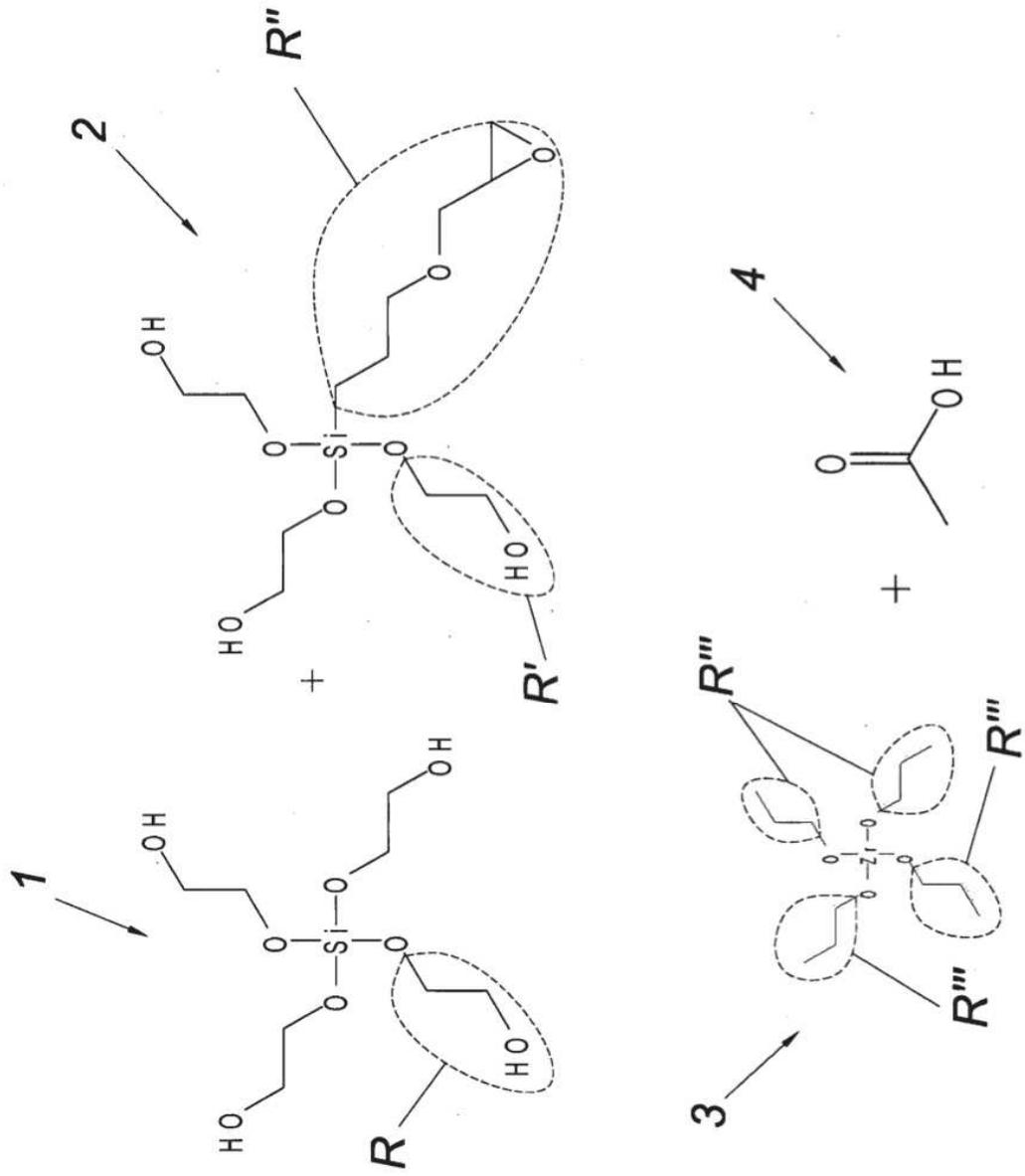
Recubrimientos	$\tau_{\text{max}}$ [N/mm <sup>2</sup> ]
M_edlt	28,2
M_inv	32,7

De este modo puede mostrarse que la mezcla conforme a la invención no solo ofrece ventajas en cuanto a la posibilidad de tratamiento, protección ambiental y sanitaria, etc. sino que se obtiene un sustrato metálico con un  
45 recubrimiento sol-gel particularmente ventajoso, cuya morfología mejora de forma reconocible y decisiva respecto al estado de la técnica. De esta forma se expone que y por qué las características del recubrimiento producido conforme a la invención pueden ofrecer por ejemplo mejoras en cuanto a la resistencia de adhesión entre dos superficies tratadas.

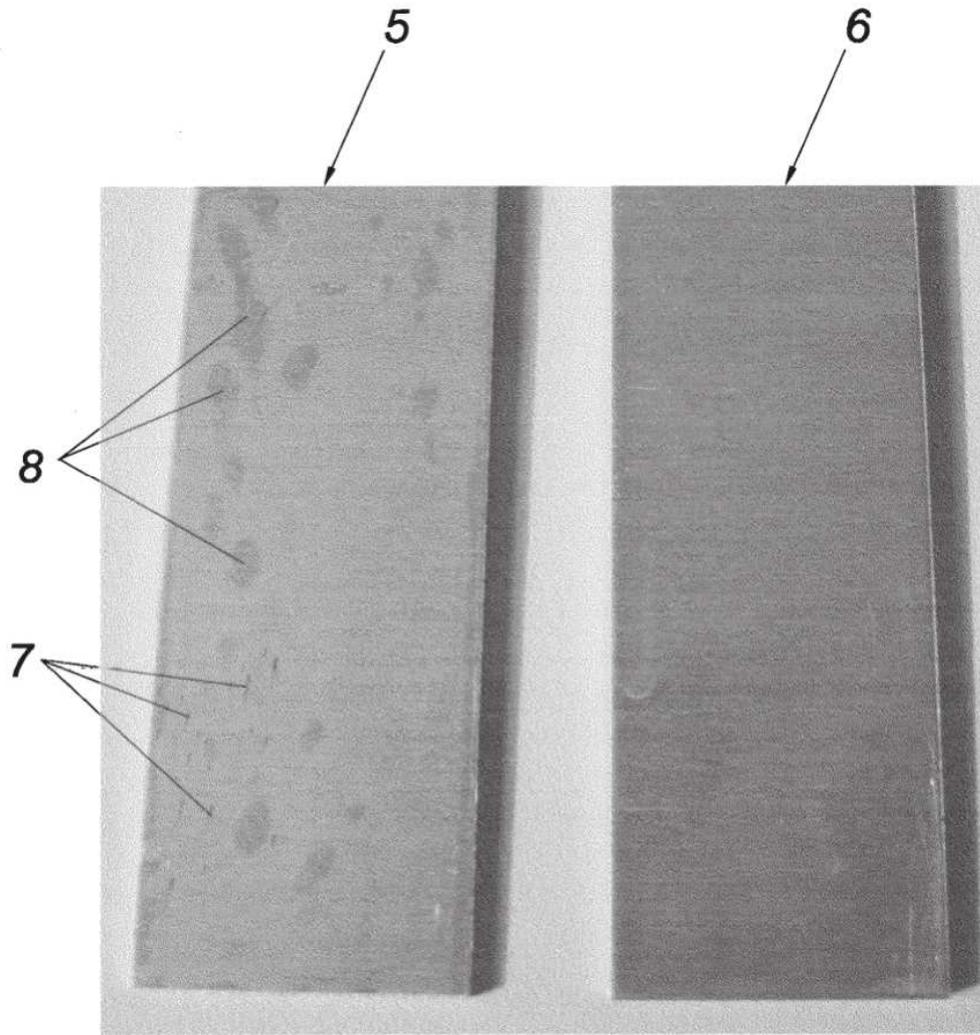
**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para el tratamiento de la superficie de un sustrato metálico de aluminio o de una aleación de aluminio, que comprende:
  - 5 aportación de una mezcla sobre base de agua con un sol, que presenta alcoxisilanos con la fórmula química general  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , y alcoxisilanos orgánicos con la fórmula química general  $\text{R}''\text{Si}(\text{OR}')_3$ , en donde R y R' representan unos radicales de hidrocarburos de cadena corta, lineales o ramificados, con al menos un grupo hidroxilo y R'' un grupo orgánico con un grupo glicidoxilo, mercapto, amino, metacrilo, alilo y/o vinilo,
  - aplicación de la mezcla a la superficie del sustrato metálico, y
  - 10 al menos por zonas, revenido de la mezcla con la conformación de un recubrimiento sol-gel unido al sustrato metálico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R es un radical de 2-hidroxietileno.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque R' es un radical de 2-hidroxietileno.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque R'' es un radical un radical de 3-glicidoxipropilo.
- 15 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el sol presenta:
  - 5% a 10% en peso de tetrakis(2-hidroxietoxi)silano, y
  - 0,5% a 3,5% en peso de 3-glicidoxipropitris(2-hidroxietoxi)silano.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la mezcla no contiene ácidos.
- 20 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la mezcla presenta además óxidos metálicos, en particular de circonio, aluminio y/o titanio, con la fórmula química general  $\text{M}(\text{OR}'')_x$ , en donde R''' es un radical de hidrocarburos de cadena corta, lineal o ramificado, en particular un radical n-propilo, iso-propilo y/o n-butilo
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque R''' presenta al menos un grupo hidroxilo.
- 25 9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque la mezcla contiene un formador de complejos, en particular un ácido orgánico y/o una  $\beta$ -dicetona.
10. Procedimiento según las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque la mezcla presenta:
  - del 0,3% al 4,5% en peso de óxidos metálicos, en particular tetra-(n-propil)circonato o tetra-(iso-propil)titanato, y
  - del 0,3% al 9% en peso de un formador de complejos, en particular ácido acético.
- 30 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la superficie del recubrimiento sol-gel se une a una capa orgánica, en particular a una capa de adhesión de epóxido y/o poliuretano o a una capa de barnizado.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se unen entre sí unas superficies de dos sustratos metálicos que presentan un recubrimiento sol-gel, a través de una capa de adhesión.
- 35 13. Utilización de una mezcla sobre base de agua con un sol, que presenta alcoxisilanos con la fórmula química general  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , y alcoxisilanos orgánicos con la fórmula química general  $\text{R}''\text{Si}(\text{OR}')_3$ , en donde R y R' representan unos radicales de hidrocarburos de cadena corta, lineales o ramificados, con al menos un grupo hidroxilo y R'' un grupo orgánico con un grupo glicidoxilo, mercapto, amino, metacrilo, alilo y/o vinilo, para el tratamiento superficial de un sustrato metálico de aluminio o de y una aleación de aluminio.
- 40 14. Utilización según la reivindicación 13, caracterizada porque R y/o R' son un radical de 2-hidroxietileno y/o R'' es un radical de 3-glicidoxipropilo.

FIG.1

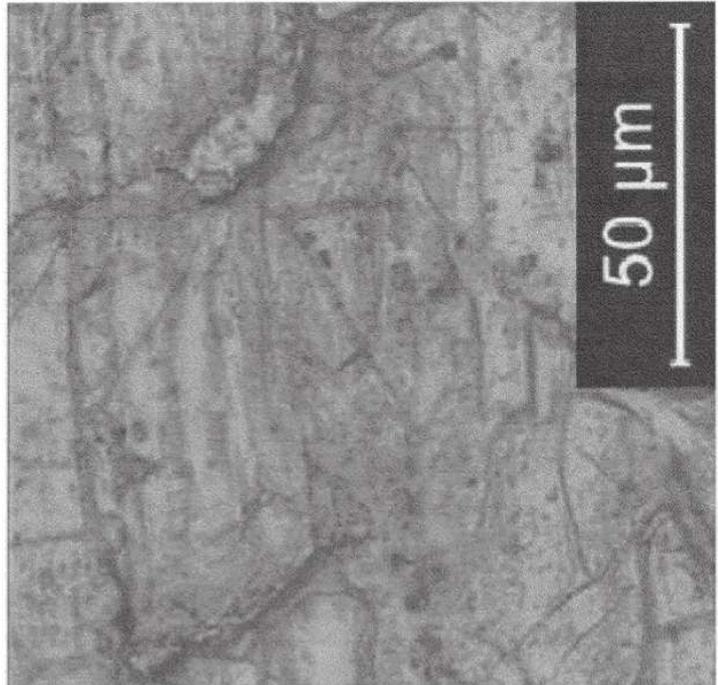


**FIG.2**



**FIG.3a**

5



**FIG.3b**

9

