

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 603**

51 Int. Cl.:

<b>C23C 22/83</b>	(2006.01) <b>C09D 5/12</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/60</b>	(2006.01) <b>B05D 7/14</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/80</b>	(2006.01) <b>B05D 7/16</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/74</b>	(2006.01)	
<b>C23C 22/76</b>	(2006.01)	
<b>C23C 22/66</b>	(2006.01)	
<b>C23C 14/58</b>	(2006.01)	
<b>C23C 28/00</b>	(2006.01)	
<b>C09D 5/00</b>	(2006.01)	
<b>C09D 5/08</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2013 E 13000063 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2752504**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un sustrato protegido contra la corrosión, brillante, recubierto con metal, sustrato recubierto con metal así como su utilización**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.11.2016**

73 Titular/es:  
**ROPAL EUROPE AG (100.0%)  
Auf den Rödern 3  
35099 Burgwald, DE**

72 Inventor/es:  
**BRAUN, WILLI y  
DORNSEIF, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:  
**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 588 603 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 la fabricación de un sustrato protegido contra la corrosión, brillante, recubierto con metal, sustrato recubierto con metal así como su utilización.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un sustrato, en particular protegido contra la corrosión y/o brillante, metálico o no metálico recubierto con metal, así como a un sustrato, en particular protegido contra la corrosión y/o brillante, metálico o no metálico recubierto con metal, así como a su utilización.

10 El refinamiento óptico de cualesquiera sustratos, en el que se proporciona a estos sustratos una apariencia metálica, es conocido desde hace tiempo. Las exigencias básicas para sustratos metálicos, como también para sustratos recubiertos con metal, son una resistencia a la corrosión excelente y un aspecto agradable. A este respecto, se aspira a menudo a lograr el aspecto de sustratos cromados. Son particularmente importantes sustratos con un perfil de propiedades que incluyen brillo metálico y resistencia a la corrosión también en la industria del automóvil, por ejemplo en la fabricación de ruedas o llantas, en particular ruedas de metal ligero o llantas de metal ligero. De los productos de este tipo se espera un aspecto cromado brillante, que es resistente frente a las condiciones de utilización habituales.

20 Por el estado de la técnica se conoce, por ejemplo, un procedimiento de producción de una superficie con alto brillo con el que se croman galvánicamente llantas de metal ligero. En este procedimiento se aplica una capa de cromo de solo unas pocas milésimas de milímetro sobre una llanta de metal ligero. Para no reflejar todas las irregularidades de la superficie del sustrato, las llantas deben rectificarse, pulirse con alto brillo y procesarse básicamente antes del recubrimiento galvánico. De lo contrario se reconocerían claramente todos los poros, rasguños e irregularidades después de la etapa de cromado en la llanta recubierta. Las etapas del procedimiento de rectificado y pulido con alto brillo son, incluso si el sustrato posee una geometría poco exigente, lentas y laboriosas. Además, el procedimiento galvánico como tal es caro en materia de seguridad laboral y puede dañar al medio ambiente en caso de una manipulación inadecuada. También, no pocas veces, tan pronto como se daña la superficie de cromo aplicada galvánicamente, se produce la conocida corrosión por contacto. Por medio de la acción de, por ejemplo, agua de lluvia o agua de nieve derretida que, en general, contiene sal para esparcir disuelta, se produce una serie de tensión eléctrica entre la parte más noble (en este caso cromo como capa de cubierta) y el metal menos noble del sustrato (por ejemplo una aleación de aluminio o de magnesio o acero inoxidable). A este respecto, se disuelve el metal menos noble. Como consecuencia, en el caso más desfavorable, puede dañarse, por ejemplo, una llanta por corrosión considerablemente, lo que como consecuencia repercute de forma crítica tanto sobre el aspecto visual como también sobre los valores de resistencia de la llanta en caso de esfuerzos dinámicos durante su utilización. Es desventajoso en el caso de cromado galvánico, además, que la capa de cromo aplicada galvánicamente presenta a menudo otro coeficiente de dilatación que el material del sustrato que se encuentra debajo de la misma. Ya solo con esto pueden aparecer tensiones que conducen a la formación de grietas o incluso de desconchados. Los daños de este tipo, en general, no pueden suprimirse o enmascarse puntualmente.

40 Por el estado de la técnica se conocen también procedimientos de recubrimiento en los que se hace precipitar cromo mediante pulverización catódica (recubrimiento por pulverización catódica) a alto vacío sobre un sustrato. El procedimiento se realiza bajo tensión eléctrica elevada. Un sustrato recubierto según el procedimiento de pulverización catódica de este tipo no parece semejarse básicamente a un sustrato cromado galvánicamente, sino que recuerda más bien a cromo negro y está, por lo tanto, provisto de una superficie más oscura. Las denominadas superficies de cromo negro son también inaceptables, por ejemplo, para todos los artículos sanitarios brillantes. Además, un sustrato metálico, por ejemplo una llanta de metal ligero, que se ha fabricado por medio de un procedimiento de recubrimiento con cromo por pulverización catódica, no cumple generalmente con las exigencias de ensayo que se han prescrito como estándares mínimos en la industria del automóvil, tales como, por ejemplo, la prueba de corte reticular según la norma DIN EN ISO 2409, la prueba de pulverización con sal (cloruro de cobre/ácido acético) según la norma DIN 50021-CASS (240 h), la prueba de agua de condensación a clima constante según la norma DIN 50017 KK y la prueba de resistencia a productos químicos según la norma VDA 621-412.

55 Por el documento DE 102 10 269 A1 se conoce un procedimiento para el recubrimiento fijado por adherencia de un sustrato, con el que se conferirá un aspecto metálico. A este respecto, en primer lugar se aplica sobre el sustrato una capa de imprimación y se seca. La capa de imprimación se trata a continuación con un adhesivo inorgánico. A continuación se aplica una capa de plata. Finalmente se recubren las capas aplicadas con un barniz de protección. En sustratos recubiertos según este procedimiento tiene lugar de forma relativamente rápida una oxidación de la capa de plata a través del barniz de protección que no impermeabiliza totalmente. Esto produce el desconchado de la capa de plata del sustrato y finalmente a una coloración amarillenta.

65 Para lograr una protección suficiente contra la corrosión de las piezas metálicas se aplican a menudo recubrimientos que contiene cromo, también denominadas capas de conversión. Debido al efecto iridiscente de color amarillo claro de los recubrimientos de este tipo se habla también de cromado amarillo. A diferencia de los recubrimientos de protección aplicados anódicamente, las capas de conversión de cromado no ofrecen en general ya ninguna protección en cuanto la superficie se raya. Las superficies cromadas pueden obtenerse mediante procedimientos de

inmersión o procedimientos de pulverización/proyección. A modo de ejemplo se hace referencia a la aplicación de capas de protección de cromato según la patente US nº 2.825.697 y la patente US nº 2.928.763. La aplicación de una capa de conversión convencional a base de cromato se puede extraer, entre otros documentos, también del documento WO 2004/014646 A1.

5 Un recubrimiento de cromato modificado se desprende del documento WO 01/51681 A2, según el cual una solución de pasivación adecuada debe contener cloruro de cromo (III) y nitrato de sodio.

10 En el documento DE 197 02566 C2 se ha modificado el procedimiento para el recubrimiento brillante de piezas de vehículos de motor utilizando una capa de cromato de tal forma que se aplica una capa de alto brillo de un metal sobre una capa de barniz en polvo presente sobre la capa de cromato utilizando un magnetrón al vacío. Con ello se pueden ajustar efectos de color apropiados sin que se precise la adición de pigmentos externos.

15 Además, por el documento WO 01/51681 A2 y el documento DE 602 00 458 T2 se sabe que las capas metálicas no solo pueden hacerse resistentes a la corrosión mediante tratamiento con una solución de pasivación o de conversión que contiene cromato, sino que para ello también pueden utilizarse revestimientos de fosfatos metálicos poco solubles, por ejemplo a base de fosfato de cinc o de hierro.

20 Para el tratamiento de superficie sin cromo puede recurrirse también según el documento DE 103 32 744 A1 a una mezcla acuosa que contiene un silano por lo menos parcialmente hidrolizado exento de flúor y un silano por lo menos parcialmente hidrolizado que contiene flúor.

25 Según el documento DE 602 00 458 T2 se puede lograr una resistencia suficiente contra la corrosión cuando la capa de pintura de protección contra la corrosión contiene un polvo de cinc metálico y por lo menos un inhibidor de la oxidación de sal metálica, en la que esta sal metálica es de magnesio, aluminio, calcio y bario y posee un tamaño de diámetro medio no superior a 1 µm. El metal de la sal metálica debe ser más básico que el cinc.

30 Se proporciona una buena protección contra la corrosión, según el documento DE 100 49 005 A1, cuando la etapa de procedimiento del tratamiento con un agente de pasivación coincide con la de la aplicación de un deslizante. El requisito para ello es que el agente que contiene el deslizante no esté constituido esencialmente por titanio y/o circonio, así como flúor y un polímero. Esta preparación utiliza restos de moléculas de cadena larga que, como se sabe de las sustancias con actividad superficial, por ejemplo tensioactivos, tienden a disponerse por sí mismas. En consecuencia, esta tecnología también se conoce como recubrimiento SAM (*Self Assembling Molecules*).

35 Un recubrimiento de superficie de metales sin cromo, que puede aplicarse con velocidades de recubrimiento altas, se basa según el documento DE 101 49 148 A1 en una composición acuosa que contiene un formador de película orgánico que contiene por lo menos un polímero hidrosoluble o hidrodispersable con un índice de acidez en el intervalo comprendido entre 5 y 200, por lo menos un compuesto inorgánico en forma de partículas con un diámetro de partícula medio en el intervalo de 0,005 a 0,3 µm y por lo menos un deslizante, presentando la película aplicada secada un espesor de capa en el intervalo comprendido entre 0,01 y 10 µm, una dureza pendular de 50 a 180 s y una flexibilidad tal que la doblarse sobre una cúpula cónica según la norma DIN ISO 6860 no produce grietas más largas de 2 mm. Como formadores de película orgánicos se consideran resinas plásticas a base de acrilatos, butadienos, etileno, poliésteres, poliuretano, poliésteres de silicona, epóxidos, fenol, estireno y urea-formaldehído. Cada uno de los documentos EP 0 678 596 A1, DE 102007 046925 A1 y EP 1 870 489 A1 describe un procedimiento de varias etapas para la fabricación de un sustrato protegido contra la corrosión y de alto brillo recubierto con metal. La patente US nº 6.896.920 B2 divulga un recubrimiento brillante de varias capas en el que en primer lugar se aplica sobre una superficie de sustrato metálica una capa polimérica. A continuación este recubrimiento polimérico se provee de una capa metálica. Sobre esta capa metálica se aplica después una capa inorgánica inhibidora de la corrosión. La capa final superior de este sistema de varias capas es una capa de barniz de protección transparente. Aunque se identifican como inhibidores de la corrosión, se observa ya en los sustratos de varias capas según la patente US nº 6.896.920 B2 en el ensayo de niebla salina CASS después de 168 horas una modificación de la superficie debida a la corrosión. La industria del automóvil exige, no obstante, generalmente la constatación de una superficie sin modificar también aún después de 240 horas.

55 Un objetivo de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de sustratos recubiertos, en particular de sustratos recubiertos protegidos contra la corrosión y/o brillantes, así como proporcionar sustratos recubiertos, en particular sustratos recubiertos protegidos contra la corrosión y/o brillantes, que ya no posean las desventajas del estado de la técnica. En particular, la invención se basa en el objetivo de proporcionar un procedimiento con el que puedan obtenerse sustratos recubiertos, en particular protegidos contra la corrosión o brillantes que en caso de esfuerzo o daño mecánico sean resistentes a la corrosión durante un periodo de tiempo largo y muestren o conserven un aspecto muy agradable, tal como se obtienen de forma habitual en todo caso por medio de cromado galvánico. Además, la invención se basa en el objetivo de proporcionar un procedimiento para la fabricación de sustratos recubiertos, en particular protegidos contra la corrosión y/o brillantes, que proporcionen dichos sustratos recubiertos de un modo técnicamente sencillo y eficaz, que no muestren ya marcas de flujo o estrías y que se caractericen por una adherencia de todas las capas buena y en particular que posean una adherencia mejorada de la capa de protección o la cubierta exterior. Finalmente, la invención se basa en el objetivo de proporcionar sustratos

recubiertos, en particular sustratos recubiertos protegidos contra la corrosión y brillantes, que se caractericen por una sensibilidad al rayado reducida.

Este objetivo se logra según la invención mediante un procedimiento para la fabricación de un sustrato metálico o no metálico recubierto con metal, en particular protegido contra la corrosión y/o brillante, que comprende las etapas siguientes:

- a) proporcionar por lo menos un sustrato con por lo menos una superficie que se puede recubrir con metal por lo menos parcialmente;
- c) aplicar por una menos una capa de protección compuesta metálica que contiene como componente principal por lo menos un primer metal seleccionado de entre el grupo constituido por aluminio, manganeso, magnesio, titanio y cinc, o por lo menos una primera aleación metálica seleccionada de entre el grupo constituido por acero, acero inoxidable, una aleación de magnesio, una aleación de titanio y una aleación de aluminio, y distribuido en el componente principal está presente como componente secundario por lo menos un segundo metal y/o por lo menos un segundo metal unido oxídicamente seleccionado de entre el grupo constituido por circonio, titanio y hafnio, o está constituida por el componente principal y el componente secundario, comprendiendo la etapa de procedimiento c) las etapas parciales de
  - i) aplicar por lo menos una capa metálica que contiene, o está constituida por, el, por lo menos un, primer metal o que contiene, o está constituida por, la, por lo menos una, primera aleación metálica por medio de una técnica de deposición en fase de vapor y/o por pulverización catódica sobre la superficie del sustrato que se puede recubrir y
  - ii) tratar la capa metálica según la etapa i) con por lo menos un primer sistema acuoso, en particular ácido, que contiene por lo menos un primer compuesto del segundo metal;

de modo que preferentemente el, por lo menos un, primer compuesto del segundo metal y/o por lo menos un segundo compuesto del segundo metal, que se produce a partir del, por lo menos un, primer compuesto durante esta etapa de tratamiento, en particular mediante la puesta en contacto con la capa metálica y/o mediante migración en la capa metálica, y/o el segundo metal, que se produce a partir del, por lo menos un, primer y/o segundo compuesto durante esta etapa de tratamiento, en particular mediante la puesta en contacto con la capa metálica y/o mediante migración en la capa metálica, se incorpore o se incorporen en la capa metálica, formando la capa de protección compuesta y esté presente o estén presentes en la capa de protección compuesta en particular como metal y/o unido oxídicamente;

- d) silanizar la capa de protección compuesta de la etapa c)ii) mediante tratamiento con por lo menos un segundo sistema acuoso, especialmente alcalino, formando por lo menos una capa de polisiloxano, especialmente directamente sobre la capa de protección compuesta; y
- e) aplicar por lo menos una capa de barniz, especialmente directamente, sobre la capa de polisiloxano según la etapa d).

En la capa de protección compuesta metálica se encuentra por lo menos un segundo metal y/o por lo menos un segundo metal unido oxídicamente distribuido o embebido en el primer metal o la primera aleación metálica que representa el primer componente. En una forma de realización el segundo metal y/o el segundo metal unido oxídicamente se encuentran distribuidos de forma esencialmente uniforme en el primer metal o en la primera aleación metálica. En otra forma de realización se encuentran por lo menos un segundo metal y/o por lo menos un segundo metal unido oxídicamente esencialmente distribuidos, especialmente uniformemente, a lo largo del espesor total de la capa de protección compuesta en el primer metal o en la primera aleación metálica. La capa de protección compuesta metálica puede también entenderse, correspondientemente, como una mezcla íntima que contiene un primer metal o una primera aleación metálica y por lo menos un segundo metal y/o por lo menos un segundo metal unido oxídicamente presente o embebido en la misma.

Con el procedimiento según la invención se obtiene un sustrato recubierto con metal con una capa de protección compuesta metálica que como tal está incluso altamente protegida contra la corrosión y además mediante la aplicación a un sustrato también protege a este sustrato, siempre que se trate de un sustrato metálico, contra la corrosión. Mientras que en sustratos no metálicos la propiedad de protección contra la corrosión se refiere por lo tanto a la capa de protección metálica, en sustratos metálicos no solo se obtiene una misma capa de protección metálica protegida contra la corrosión, sino que más bien esta capa compuesta dota al sustrato metálico de una protección contra la corrosión eficaz, en particular también cuando el metal del sustrato metálico y el primer metal de la capa de protección compuesta coinciden. Simultáneamente, esta capa de protección compuesta metálica es, en general, de alto brillo, de modo que se pueden obtener superficies de sustrato de alto brillo muy resistentes. Por protegido contra la corrosión en el contexto de la presente invención se entenderá que el sustrato recubierto proporciona una protección contra la corrosión en un grado elevado y ayuda a evitar o reducir la corrosión en las condiciones de utilización habituales. Con la utilización de la expresión protegido contra la corrosión no se exige

obtener siempre un sustrato recubierto absolutamente resistente a la corrosión en todas las condiciones imaginables. Más bien esto significa posibilitar una protección duradera contra la corrosión en condiciones de utilización regulares, de tal modo que dado el caso también se abran nuevas aplicaciones.

5 Los sustratos adecuados pueden ser de naturaleza tanto metálica como también no metálica. Pueden considerarse sustratos no metálicos adecuados, por ejemplo, los que contienen o están constituidos por vidrio, materiales de carbono, cerámica o plástico. Son plásticos particularmente adecuados los representados por PVC, poliolefinas, en particular polipropileno, poliamidas, poliésteres, policarbonatos y polioxialquilenos, por ejemplo, POM. En sustratos adecuados pueden estar presentes además de componentes metálicos o secciones metálicas, también componentes no metálicos o secciones no metálicas. Son sustratos metálicos adecuados, por ejemplo, magnesio, titanio o aluminio o aleaciones metálicas, en particular aleaciones de magnesio, de titanio o de aluminio, o acero inoxidable. Básicamente, son sustratos metálicos adecuados cuerpos moldeados de todos los metales, aleaciones metálicas y metales nobles. Se pueden mencionar como sustratos adecuados, a modo de ejemplo, los constituidos por aluminio, hierro, acero, acero inoxidable, cobre, latón, magnesio, iridio, oro, plata, paladio, platino, rutenio, molibdeno, níquel, bronce, titanio, cinc, plomo, wolframio o manganeso, así como sus aleaciones. Los sustratos metálicos preferidos o las superficies de sustratos metálicos preferidas comprenden o, en particular, están constituidos por aluminio o aleaciones de aluminio, magnesio o aleaciones de magnesio o titanio o aleaciones de titanio o hierro o aleaciones de hierro. A este respecto, se utilizan preferentemente aluminio, magnesio o titanio de alta pureza, en particular con una proporción de aluminio, magnesio o titanio de por lo menos el 90% en peso, en particular por lo menos el 99% en peso, con respecto al peso total de la capa de protección metálica. De forma particularmente preferida para los sustratos metálicos se recurre a aluminio y aleaciones de aluminio.

El espesor medio de la capa de protección o la capa de protección compuesta metálica aplicada sobre el sustrato según la etapa de procedimiento c) del procedimiento según la invención según la etapa c)i) se encuentra habitualmente en el intervalo comprendido entre 5 nm y 500 nm, preferentemente en el intervalo comprendido entre 10 nm y 300 nm y de forma particularmente preferida en el intervalo comprendido entre 20 nm y 200 nm. En realizaciones particularmente adecuadas, este espesor se encuentra en el intervalo comprendido entre 50 nm y 150 nm. Si se eligen espesores muy reducidos, existe el riesgo de obtener capas traslúcidas. En caso de espesores de capa excesivos pueden surgir problemas de adherencia ocasionalmente según su utilización.

Se logran resultados muy satisfactorios, por ejemplo, con espesores de capa en el intervalo comprendido entre 50 nm y 120 nm. Los resultados según la invención se logran en general ya con espesores de capa medio inferiores a 100 nm.

35 Según la invención el primer metal para la capa de protección compuesta o de protección metálica según la etapa c) o la capa metálica según la etapa c)i) comprende en particular aluminio, magnesio o titanio o la primera aleación metálica comprende acero, acero inoxidable o una aleación de aluminio, titanio o magnesio. Una capa de protección compuesta particularmente adecuada comprende aluminio o una aleación de aluminio.

40 Se prefiere, en particular, que la pureza del primer metal, preferentemente del aluminio, sea por lo menos del 80% en peso, preferentemente superior al 90% en peso, de la forma más preferida por lo menos del 99% en peso.

A este respecto, en una forma de realización preferida puede estar previsto que el primer metal se seleccione de aluminio, magnesio y titanio o que la primera aleación metálica se seleccione del grupo constituido por acero, acero inoxidable, por lo menos una aleación de magnesio, por lo menos una aleación de titanio y por lo menos una aleación de aluminio y/o que el segundo metal se seleccione del grupo constituido por circonio y titanio. Otra forma de realización preferida prevé que el primer compuesto del segundo metal comprenda por lo menos un óxido, un óxido doble, un hidrato de óxido, un oxihalogenuro, un halogenuro, una sal y/o un ácido, en particular un ácido. A este respecto, el segundo compuesto del segundo metal representa preferentemente un segundo metal unido oxídicamente, en particular un óxido, un óxido doble, un hidrato de óxido y/o un oxihalogenuro.

Preferentemente, para el segundo metal se recurre a circonio o a compuestos de circonio. Por supuesto, también pueden utilizarse cualquiera de sus mezclas de compuestos del segundo metal para la fabricación de la capa de protección compuesta. Además, también pueden estar presentes cualquiera mezclas de segundos metales y/o de segundos metales unidos oxídicamente unas junto a otras en la capa de protección compuesta metálica. Evidentemente, el procedimiento según la invención está alejado técnicamente de un cromado galvánico habitual; no obstante, pueden lograrse con respecto a efecto de brillo, persistencia del brillo y resistencia contra la corrosión resultados por lo menos similares.

60 En la capa de protección compuesta, el segundo metal o el segundo metal unido oxídicamente, preferentemente circonio, está presente en esta capa de protección compuesta en cantidades del 0,2 al 10% en peso, preferentemente en el intervalo comprendido entre el 1 y el 7% en peso y de modo particularmente preferido en el intervalo comprendido entre el 1,5 y el 5% en peso, con respecto al peso total de la capa de protección compuesta metálica.

65 Los segundos metales unidos oxídicamente comprenden, por ejemplo, también óxidos dobles tales como óxidos de

aluminio/circonio.

5 Sin vincularse con ninguna teoría, se acepta actualmente que los compuestos del segundo metal, que están presentes en el sistema acuoso, por ejemplo, como ácido o sal, están presentes en la capa de protección compuesta metálica transformados en segundo metal unido oxídicamente o en este segundo metal.

10 Los ácidos adecuados del segundo metal comprenden, por ejemplo, ácido hidroflocircónico ( $H_2ZrF_6$ ), ácido fluorotitánico ( $H_2TiF_6$ ) y ácido fluoroháfnico ( $H_2HfF_6$ ). Por supuesto, también pueden utilizarse mezclas de diferentes ácidos. Estos fluoroácidos pueden utilizarse tanto en estado puro como también conteniendo impurezas, por ejemplo ácido fluorhídrico. En los sistemas acuosos los ácidos pueden estar presentes, por ejemplo en cantidades de hasta el 5% en peso, en particular de hasta el 3,5% en peso, con respecto al peso total del sistema acuoso. El ácido fluorhídrico puede estar presente también en los sistemas acuosos, por ejemplo en cantidades del 0,1 al 3% en peso.

15 Entre las sales adecuadas se recurrirá preferentemente a carbonato de amoníaco y circonio, que puede obtenerse, por ejemplo, de la empresa Magnesium Electron Inc. con la denominación comercial Bacote 20 ( $(NH_4)_2[Zr(OH)_2(CO_3)_2] \cdot n H_2O$ ). Además, también pueden utilizarse fluorocirconatos de metales alcalinos y de amonio, por ejemplo  $Na_2ZrF_6$ ,  $KZrF_6$ ,  $(NH_4)ZrF_6$ , al igual que nitratos de circonio, oxinitratos de circonio, carbonatos de circonio, fluoruros de circonio o sulfato de circonio. Estos compuestos de segundos metales pueden utilizarse como tales o en cualquier mezcla unos con otros.

20 A este respecto, en una realización está previsto que los óxidos del segundo metal sean óxidos de circonio, óxidos de titanio y/u óxidos de hafnio, los oxihalogenuros del segundo metal sean oxihalogenuros de circonio, en particular fluoruros de circonio, halogenuros de titanio, en particular fluoruros, y/o halogenuros de hafnio, en particular fluoruros, los ácidos del segundo metal sean ácido fluorocircónico, ácido fluorotitánico y/o ácido fluoroháfnico y/o las sales del segundo metal sean fluorocirconatos, fluorotitanatos y/o fluorohafniatos.

30 Según otra forma de realización del procedimiento según la invención está previsto que la técnica de deposición en fase de vapor o de pulverización catódica de la etapa c) comprenda deposición física de vapor (PVD), deposición en fase de vapor por medio de un vaporizador de haz de electrones, deposición en fase de vapor por medio de un vaporizador de resistencia, vaporización por inducción, vaporización ARC y/o pulverización catódica (recubrimiento por pulverización catódica), llevándose a cabo en particular en cada caso a alto vacío.

35 Para la aplicación de la capa metálica según la etapa c)i) puede recurrirse como técnica de deposición en fase de vapor o de pulverización catódica al recubrimiento por deposición física de vapor (PVD), la deposición en fase de vapor por medio de un vaporizador de haz de electrones, la deposición en fase de vapor por medio de un vaporizador de resistencia, la vaporización por inducción, la vaporización ARC y/o la pulverización catódica (recubrimiento por pulverización catódica), en cada caso preferentemente a alto vacío. Estos procedimientos son conocidos por el experto. La capa de protección o la capa compuesta de protección metálica o la capa metálica pueden aplicarse, por ejemplo, al sustrato o a las superficies del mismo que se pueden recubrir, a la primera capa de imprimación, a la segunda capa de imprimación y/o al adhesivo. Preferentemente se utiliza un procedimiento de recubrimiento por deposición física de vapor (PVD). A este respecto se utilizan vaporizadores de espirales metálicas o de lanzaderas metálicas, siendo preferentes espirales de wolframio de distinta forma. En el procedimiento PVD se dota en general un vaporizador de espirales que pueden sujetarse a raíles del vaporizador aislados entre sí. En cada espiral se proporciona preferentemente una cantidad determinada con exactitud de un primer metal o una primera aleación metálica. Después de cerrar y evacuar la instalación de PVD puede iniciarse la vaporización conectando el suministro de corriente, con lo que los rieles del vaporizador calientan al rojo las espirales. El metal sólido comienza a fundirse y baña las espirales retorcidas en su mayor parte totalmente. Mediante otro suministro de energía el metal líquido se transforma en la fase gaseosa, de modo que puede hacerse precipitar sobre el sustrato que se va a recubrir.

55 La vaporización por lanzaderas metálicas discurre de un modo similar. A este respecto, el equipamiento del vaporizador es en principio idéntico, pero se utilizan lanzaderas en su mayor parte de planchas metálicas de alto punto de fusión, tales como lanzaderas de wolframio, tántalo o molibdeno.

60 Otro procedimiento preferido para depositar por precipitación la capa metálica sobre el sustrato es la pulverización catódica (procedimiento de recubrimiento por pulverización catódica). A este respecto, en un recipiente evacuado se dispone un cátodo, que está unido con el polo negativo a un suministro de corriente. El material de recubrimiento, que está pulverizado, se monta directamente frente al cátodo y los sustratos que se van a recubrir se disponen frente al material de recubrimiento que se va a pulverizar. Además, puede conducirse argón como gas de proceso a través del recipiente, que presenta, por último, un ánodo que está unido con el polo positivo a un suministro de corriente. Después de haber evacuado previamente el recipiente, se unen cátodo y ánodo con el suministro de corriente. Por medio de la admisión dirigida y controlada de argón se reduce la longitud de vía libre media del soporte de carga claramente. En el campo eléctrico entre cátodo y ánodo se ionizan átomos de argón. Las partículas cargadas positivamente se aceleran con alta energía hacia el cátodo cargado negativamente. Al impactar y mediante choques de partículas en el material de recubrimiento se transforma este en la fase vapor, acelera con alta energía

en el espacio vacío y condensa a continuación sobre los sustratos que se van a recubrir.

Otros procedimientos de deposición en fase de vapor según la invención que pueden utilizarse en el procedimiento según la invención se realizan utilizando vaporización por haz de electrones, vaporización por resistencia, vaporización por inducción y/o una vaporización utilizando un arco térmico no estacionario (vaporización ARC).

Además, se conocen por el experto procedimientos para aplicar una capa metálica sobre un sustrato metálico o no metálico y estarán comprendidos, aún cuando no se mencionen expresamente.

Según un desarrollo posterior el procedimiento según la invención comprende en una forma de realización preferida, además, entre las etapas a) y c) la etapa de:

- b) aplicar por lo menos una primera y dado el caso una segunda capa de imprimación sobre el sustrato, en particular metálico o de plástico, y/o rectificar y/o pulir la superficie del sustrato, en particular metálica.

Se ha demostrado que es particularmente adecuado para sustratos metálicos un procedimiento que comprende después de la etapa a) las etapas siguientes:

- b) aplicar por lo menos una primera capa de imprimación sobre el sustrato y/o rectificar y/o pulir la superficie del sustrato,
- c)i) aplicar una capa metálica que comprende por lo menos un primer metal y/o por lo menos una primera aleación metálica sobre la primera capa de imprimación y/o sobre la superficie del sustrato rectificadas y/o pulidas por medio de recubrimiento por deposición física de vapor (PVD), deposición en fase de vapor por medio de un vaporizador de haz de electrones, deposición en fase de vapor por medio de un vaporizador de resistencia, vaporización por inducción, vaporización ARC y/o pulverización catódica (recubrimiento por pulverización catódica), en cada caso preferentemente a alto vacío, y
- c)ii) tratar la capa metálica con el primer sistema acuoso, que contiene por lo menos un ácido y/o una sal de un segundo metal, formando la capa de protección metálica.

A este respecto, puede estar previsto que se aplique por lo menos una segunda capa de imprimación sobre la primera capa de imprimación.

A este respecto, a menudo es ventajoso que la primera y/o la segunda capa de imprimación se endurezcan y/o se sequen después de la aplicación en por lo menos una etapa de tratamiento térmico posterior.

Como alternativa a la aplicación de una primera y dado el caso una segunda capa de imprimación o adicionalmente a la aplicación de una capa de imprimación puede estar previsto un alisado mecánico previo de la superficie del sustrato metálico, por ejemplo por medio de rectificado y/o pulido o un rectificado con deslizamiento. La superficie metálica rectificadas o pulidas dispone a menudo ya de una calidad superficial tal que mediante la aplicación de la capa de protección compuesta metálica según la etapa c) del procedimiento según la invención, se obtenga un sustrato muy protegido contra la corrosión.

La primera y/o la segunda capa de imprimación pueden aplicarse, por ejemplo, por medio de un procedimiento de barnizado en húmedo y/o un procedimiento de recubrimiento en polvo. Son adecuados, por ejemplo, compuestos de resina de poliéster en forma de polvo tales como polvos de epóxido-poliéster. Resinas epóxido adecuadas como materiales de capa de imprimación son conocidas en el comercio, por ejemplo, con la denominación comercial "Valophene". Como primera y segunda capas de imprimación se consideran también las basadas en una resina de uretano, tal como se describe en la patente US nº 4.431.711. Alternativamente también puede recurrirse a materiales de poliéster o de poliácrlato, tal como se indica en el documento WO 2004/014646 A1. De forma muy particularmente preferida se recurre para la imprimación a procedimientos de barniz húmedo. Son particularmente preferidos los procedimientos de imprimación en los que el endurecimiento de la capa de imprimación no se realiza térmicamente, sino por medio de endurecimiento por radiación, por ejemplo radiación UV. En el endurecimiento por medio de radiación UV no es necesario en general ningún calentamiento adicional, tampoco se genera en general, a este respecto, nada de calor. Los sistemas de recubrimiento de barniz en polvo, de barniz húmedo y de endurecimiento UV, así como su aplicación, son conocidos por el experto desde hace tiempo. Según el estado de la superficie (por ejemplo porosa o rugosa) pueden aplicarse una o varias capas de imprimación para alisar la superficie. En particular, con la primera capa de imprimación, tal como puede utilizarse en el presente caso en particular sobre superficies de sustratos metálicos, se logra en general un alisado ventajoso de la superficie. La capa de imprimación, en particular la primera capa de imprimación, representa por lo tanto en general una denominada capa de alisado. Con una capa de imprimación se alcanzan en general todas las regiones angulares, de forma que también en estas regiones se pueden igualar rugosidades de superficie.

Según la invención puede estar previsto, además, aplicar una capa de conversión habitual, por ejemplo tal como se describe en la patente US nº 2.825.697 o en la patente US nº 2.928.763.

Si el sustrato es un sustrato metálico, se ha demostrado en general que es ventajoso, en particular cuando este sustrato metálico se extrae inmediatamente al proceso de acabado correspondiente, limpiar la superficie del sustrato de un modo adecuado. Por ejemplo, en una primera etapa de preparación se puede desengrasar la superficie del sustrato metálico con reactivos alcalinos o ácidos. Dichos agentes de desengrasado se ofrecen, entre otros, por la empresa Henkel KGaA con la denominación comercial Riduline®. Para que no permanezca nada de reactivo de desengrasado sobre la superficie, que podría perjudicar dado el caso la etapa de procesamiento siguiente, se incluye en general una etapa de enjuague con agua. Las etapas de desengrasado comerciales se conocen también con los términos desengrasado de descrudado y desengrasado de mordiente. Alternativamente puede desengrasarse una superficie metálica en un baño de desengrasado electrolítico anódicamente.

Aparte de esto se ha demostrado que en muchos casos es ventajoso someter la superficie del sustrato metálico, en particular la superficie del sustrato metálico desengrasada, por lo menos a una etapa de decapado. Para el decapado de la superficie del sustrato metálico se utiliza, por ejemplo, un baño de lavado ácido. Una solución de decapado adecuada es además, por ejemplo, ácido clorhídrico diluido (1:10 vol/vol). Como resultado se obtiene en general una superficie metálica esencialmente exenta de óxido.

Al igual que la etapa de desengrasado, se concluye también la etapa de decapado en general con una etapa de enjuague. A este respecto, se ha demostrado que es muy eficaz, por lo menos hacia el final del proceso de enjuague, preferentemente durante la totalidad del proceso de enjuague, utilizar agua desionizada.

En una forma de realización preferida la capa de protección metálica o la capa de protección compuesta según la etapa c) o la capa metálica según la etapa c)i) del procedimiento según la invención se aplica sobre una superficie del sustrato metálico desengrasada y/o decapada. Según otra forma de realización, también puede aplicarse la primera y, dado el caso, la segunda capa de imprimación sobre una superficie del sustrato metálico desengrasada y/o decapada.

Si la superficie del sustrato metálico se pule y/o se rectifica o se rectifica con deslizamiento puede renunciarse a la etapa de desengrasado y/o de decapado. Habitualmente se elimina en este tipo de procesamiento de superficie material suficiente de la superficie, con lo que también se eliminan conjuntamente impurezas u otros componentes presentes sobre la superficie o adheridos a la misma. Si la superficie se pule o se rectifica, puede renunciarse además a menudo también a la aplicación de una primera y dado el caso una segunda capa de imprimación. Con el pulido o el rectificado se obtiene la mayor parte de las veces ya una superficie de este tipo plana y lisa, que no necesita ya un alisado mediante la aplicación de una capa de imprimación. A pesar de ello, cuando el sustrato metálico presenta números ángulos y esquinas, que no pueden pulirse o rectificarse sin más, puede ser recomendable realizar posteriormente una primera y posiblemente también una segunda etapa de imprimación.

Los sustratos de vidrio y de cerámica son en general ya por sí lo bastante lisos para que no se necesite una etapa de pulido o la aplicación de capas de imprimación adicionales. Esto sucede en general también en sustratos de plástico. Si se obtienen sustratos de plástico con una superficie particularmente lisa, en particular con una eficacia alta, se aplica la mayor parte de las veces por lo menos una capa de imprimación. Las capas de imprimación adecuadas para sustratos de plástico son, por ejemplo, de barnices transparentes o barnices UV. Los sustratos de madera, sustratos de madera en parte también rectificadas y/o pulidos, precisan en general por lo menos una capa de imprimación antes de que pueda aplicarse la capa de protección metálica o la capa metálica, y por lo tanto están cubiertos en el contexto de la invención por los sustratos de plástico.

Los cuerpos moldeados que pueden tratarse con el procedimiento según la invención pueden estar producidos de ABS, SAN, ASA, PPE, ABS/PPE, ASA/PPE, SAN/PPE, PS, PVC, PC, ABS/PC, PP, PE, EPDM, poliácridatos, poliamidas, POM o teflón. Si estos cuerpos moldeados de plástico necesitaran la aplicación de una capa de imprimación, se aplican estos materiales de imprimación preferentemente en el procedimiento de barniz húmedo. En plásticos resistentes a altas temperaturas también entra en consideración el procedimiento de barniz en polvo.

Según otra realización opcional de la invención está previsto que antes de la etapa c) se aplique por lo menos un adhesivo para la capa de protección metálica o la capa metálica a la superficie del sustrato, a la primera capa de imprimación o a la segunda capa de imprimación o se produzca sobre esta superficie. Un adhesivo adecuado puede producirse o aplicarse por medio de por lo menos un tratamiento previo con plasma, preferentemente por medio de por lo menos un plasma de óxido y/o por lo menos un plasma polimérico, que comprende en particular hexametildisiloxano. También puede estar previsto que como adhesivo se aplique por lo menos un adhesivo inorgánico u organometálico. A este respecto es preferente recurrir a una sal de estaño (II) en solución ácida o por lo menos un silano que contiene amino en solución alcalina.

Antes de la aplicación de la capa de protección metálica o de protección compuesta según la etapa c) o de la capa metálica según la etapa c)i) preferentemente se seca la superficie del sustrato, para dejarla sin restos de agua.

Ventajosamente se enjuagan con agua después de la etapa de procedimiento c) o de la etapa de procedimiento c)i) las superficies obtenidas. Preferentemente se utiliza hacia el final de esta etapa de enjuague, preferentemente

durante la totalidad de la etapa de enjuague, agua completamente desmineralizada (también denominada agua desionizada).

5 También puede estar previsto en el procedimiento según la invención que después de la etapa c) o c)ii) se lleve a cabo en primer lugar por lo menos una etapa de tratamiento térmico.

10 Preferentemente, antes del tratamiento de la capa metálica según la etapa c)ii) con el primer sistema acuoso se humedece o se enjuaga la capa metálica con agua, preferentemente con agua desionizada. Preferentemente el agua utilizada para ello posee una conductancia inferior a 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , preferentemente inferior a 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y de forma particularmente preferida inferior a 35  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

15 El primer sistema acuoso puede estar presente, por ejemplo, en forma de una solución, una suspensión o una emulsión. Preferentemente el primer sistema acuoso se utiliza como solución, es decir, los compuestos, sales y/o ácidos mencionados anteriormente están presentes en la misma por lo menos antes de la aplicación en forma esencialmente disuelta.

20 Por supuesto, también es posible añadir al primer sistema acuoso además de los compuestos mencionados o sus mezclas otros componentes. Para ello se consideran, entre otras sustancias, ácido nítrico, ácido fluorhídrico, ácido fosfórico, sales de los ácidos mencionados, bifluoruro de amonio y sulfato de amonio. Una sal de titanio adecuada la representa, por ejemplo, el fluoruro de amonio y titanio.

25 Preferentemente, el primer sistema acuoso contiene iones fluoruro en forma libre y/o acomplejada. Como iones fluoruro acomplejados adecuados se pueden mencionar sales y ácidos de fluoroborato, así como bifluoruro de metales alcalinos y de amonio. Muy en general son particularmente adecuados fluoruros complejos de titanio, circonio, hafnio, silicio y/o boro. Preferentemente se recurre a complejos fluoruros como circonio.

30 Los primeros sistemas acuosos adecuados contienen además adicionalmente por lo menos un compuesto polimérico, que puede estar presente en la composición acuosa en forma disuelta, en forma de emulsión o en forma de partículas dispersadas no disueltas.

35 Entre los compuestos poliméricos se pueden mencionar en particular los ácidos poliacrílicos, así como sus sales y ésteres. Estos ácidos, ésteres y sales pueden estar presentes en la solución acuosa en forma disuelta o en forma dispersada. La cantidad de componente polimérico puede variarse en intervalos amplios y se encuentra preferentemente en el intervalo comprendido entre 0,1 y 0,5 g por litro.

40 Como materiales poliméricos se consideran además ácido polimetilvinilmaleico y anhídrido de ácido polimetilvinilmaleico. Los ácidos poliacrílicos adecuados poseen idealmente un peso molecular de hasta 500000. Preferentemente también se recurre a menudo a mezclas de los compuestos poliméricos considerados. Por ejemplo se pueden mencionar mezclas que contienen poli(ácido acrílico), sus sales o ésteres con poli(alcohol vinílico). Los polímeros adecuados comprenden además de hidroxietiléteres de celulosa, poli(ácido metilvinilmaleico) y anhídrido de poli(ácido metilvinilmaleico).

45 Los componentes poliméricos particularmente preferentes en el contexto de la presente invención comprenden un poliéster reticulado, que contiene una pluralidad de funcionalidades de ácido carboxílico y una pluralidad de grupos hidroxilo, que parcialmente o totalmente pueden haber reaccionado entre sí. Este polímero de poliéster reticulado puede ser, por ejemplo, el producto de reacción de un primer polímero que contiene funcionalidades de ácido carboxílico, con un segundo polímero que contiene grupos hidroxilo. Por ejemplo, se consideran poli(ácido acrílico) y anhídrido de poli(ácido metilvinilmaleico) como dichos primeros polímeros, mientras que el poli(alcohol vinílico) representa un segundo polímero. Curiosamente, es adecuado tanto el producto de reacción del primer y del segundo polímeros mencionados anteriormente como también su mezcla como componente del primer sistema acuoso para el tratamiento según el procedimiento según la invención. Aparte de esto, dicha primera solución acuosa puede contener adicionalmente, preferentemente, ácido fluorhídrico. Como sales adecuadas de los ácidos poliacrílicos mencionados se consideran, por ejemplo, sales de amonio.

55 Además, se considera un polímero adecuado 3-(N-alkuil-C<sub>1,4</sub>-N-2-hidroxetilaminometil)-4-hidroxiestireno, en particular si se utiliza conjuntamente con ácido hexafluorcircónico. Adicionalmente puede añadirse dado el caso también el homopolímero del 4-hidroxiestireno, con un peso molecular medio en el intervalo comprendido entre 3000 y 6000. Detalles relacionados con esto pueden extraerse de la patente US n° 5.089.064.

60 Los primeros sistemas acuosos pueden contener además ácidos grasos, alcoholes grasos y/o en particular aminas grasas o cualquiera de sus mezclas. Las aminas grasas pueden estar presentes también en forma de sales de amonio. Las aminas en el contexto de la presente invención comprenden también, por lo tanto, las sales de amonio correspondientes. A este respecto se recurre preferentemente a compuestos con cadenas de alquilo grasas saturadas. La longitud de las cadenas de alquilo graso lineales se encuentra preferentemente en el intervalo de C<sub>8</sub> a C<sub>24</sub>. Las aminas grasas preferentes o los compuestos de amonio correspondientes se basan en un resto alquilo C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub> o C<sub>18</sub>. Los ácidos grasos adecuados comprenden, por ejemplo, ácido cáprico.

Además, pueden añadirse a primeros sistemas acuosos adecuados polioxialquilenglicoléter, en particular polioxietilenglicoléteres, polipropilenglicoléteres y sus mezclas. A este respecto puede recurrirse sobre todo a glicoléteres que pueden obtenerse habitualmente en el comercio.

5 Los valores de pH adecuados para los primeros sistemas acuosos se encuentran o se mantienen preferentemente en el intervalo comprendido entre 1,5 y 6,5, preferentemente en el intervalo comprendido entre 1,5 y 5,0 y en particular entre 2,0 y 4,5. Si se debe aumentar el valor del pH de los sistemas acuosos, son adecuados para ello sobre todo adiciones de amoniaco o hidróxido de amonio, por ejemplo, en forma de una solución de amoniaco al 3%. Además puede recurrirse a bases convencionales conocidas por el experto.

10 La conductancia del primer sistema acuoso utilizado se encuentra preferentemente en el intervalo comprendido entre 100 y 2000, de forma particularmente preferida en el intervalo comprendido entre 150 y 1500 y en particular en el intervalo comprendido entre 200 y 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

15 Los componentes opcionales descritos anteriormente del primer sistema acuoso, en una forma de realización, individualmente o en combinación discrecional, pueden estar presentes también en la capa metálica y entonces es también componente de la capa de protección compuesta metálica.

20 Según una realización ventajosa de la presente invención está previsto que después de la aplicación de la capa metálica según la etapa c)i) y antes de la etapa de tratamiento c)ii) y/o después de la etapa c), en cada caso en particular inmediatamente, el sustrato recubierto de este modo se someta a una etapa de enjuague con agua, en particular desionizada. A esta etapa le sigue en cada caso por lo menos una etapa de secado para secar la superficie. La etapa de secado puede llevarse a cabo, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo comprendido entre 25 120 y 180°C, por ejemplo aproximadamente 140°C. El agua utilizada para el enjuague posee preferentemente una conductancia inferior a 60  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , preferentemente inferior a 50  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y en particular inferior a 35  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . En particular el proceso de enjuague último respectivo antes de la etapa de procedimiento siguiente o antes de un proceso de secado posee las conductancias mencionadas anteriormente.

30 El valor del pH y/o la conductancia del primer sistema acuoso se mantienen preferentemente esencialmente constantes durante la duración del tratamiento de la capa metálica, en particular dentro de los intervalos mencionados anteriormente.

35 El sustrato provisto de la capa metálica puede tratarse, por ejemplo, por medio de inmersión, enjuague o pulverización con el primer sistema acuoso descrito anteriormente que contiene por lo menos uno de los compuestos mencionados del segundo metal. Preferentemente la capa metálica se trata bajo presión elevada con este primer sistema acuoso, por ejemplo en forma chorro de agua a alta presión. A este respecto, se ha demostrado que es adecuado dirigir una pluralidad de chorros de agua individuales finos sobre el sustrato. La variante de la pulverización con el primer sistema acuoso se ha demostrado, además, que es particularmente ventajosa. Las 40 presiones adecuadas para tratar con el primer sistema acuoso se encienden, por ejemplo, por encima de 0,2 bar, preferentemente en el intervalo comprendido entre 0,5 y 50 bar y de forma particularmente preferente en el intervalo comprendido entre 0,2 y 15, en particular entre 0,9 y 15 bar. Estas presiones se miden en la superficie de la capa metálica. También con la variante descrita anteriormente puede incorporarse un ácido, un óxido, un óxido doble, un hidrato de óxido, un halogenuro, un oxihalogenuro y/o una sal de un segundo metal, preferentemente circonio o 45 titanio, a la capa metálica.

De forma adecuada, la temperatura del primer sistema acuoso en el proceso de tratamiento del sustrato se encuentra en el intervalo comprendido entre 15 y 50°C, preferentemente en el intervalo comprendido entre 20 y 40°C. En general, ya es suficiente una duración del tratamiento de 20 a 120 segundos para obtener el sustrato 50 según la invención.

Preferentemente, el sustrato provisto de una capa metálica, en particular de una capa de aluminio según la etapa c)i) inmediatamente después de su aplicación sobre la superficie del sustrato se trata con el primer sistema acuoso descrito, tal como se ha explicado anteriormente. Este modo de proceder se logra por ejemplo, en una calle de 55 producción, en la que el sustrato se hace pasar por todas las etapas de producción sucesivas.

En una forma de realización preferente la proporción de iones hierro en el primer sistema acuoso no es superior a 10 ppm.

60 Para la silanización de la capa de protección compuesta puede estar previsto que la etapa d) comprenda el tratamiento de la capa de protección compuesta de la etapa c) con un segundo sistema acuoso que contiene por lo menos un compuesto de silano con capacidad de reacciones de policondensación y/o de poliadición, en particular silanos hidrolizables y/o por lo menos parcialmente hidrolizados.

65 En una forma de realización adecuada, el segundo sistema acuoso está presente de forma alcalina y dispone preferentemente de un valor del pH de 8 a 12, preferentemente de 9 a 11.

La silanización de la etapa d) se lleva a cabo en una realización particularmente ventajosa de modo que se obtengan espesores de capa medio en el intervalo comprendido entre 5 nm y 2  $\mu\text{m}$ , en particular de hasta 1  $\mu\text{m}$ . Por supuesto, también son posibles espesores de capa medio más elevados, por ejemplo de hasta 30  $\mu\text{m}$ . En general se eligen habitualmente espesores de capa medio en el intervalo comprendido entre 0,1  $\mu\text{m}$  y 2  $\mu\text{m}$  o entre 0,2  $\mu\text{m}$  y 0,8  $\mu\text{m}$ .

La etapa de silanización se puede subdividir en general en una etapa de aplicación, en la que se trata la capa de protección compuesta con el segundo sistema acuoso, una etapa de secado, en la que el agua o el disolvente se elimina, y una etapa de endurecimiento. La etapa de secado y la etapa de endurecimiento pueden reunirse en una forma de realización también en una única etapa. En la etapa de endurecimiento tienen lugar en general reacciones de poliadición o de condensación. Para la etapa de endurecimiento pueden alcanzarse por ejemplo temperaturas en el intervalo comprendido entre 120 y 350°C para su utilización, por ejemplo durante un periodo de tiempo en el intervalo de 15 a 60 minutos.

Además puede estar previsto que la silanización según la etapa d) comprenda el acoplamiento de compuestos de silano en la superficie metálica recubierta mediante deposición en fase de vapor y/o pulverización catódica y la policondensación de compuestos de silano acoplados entre sí y dado el caso de compuestos de silano acoplados con compuestos de silano no acoplados a la superficie metálica.

Un compuesto de silano adecuado para la silanización comprende alcoxisilanos funcionalizados hidrolizables y/o parcial y/o totalmente hidrolizados, que preferentemente contienen grupos amino, acrílico, vinilo y/o epoxi, de modo particularmente preferente aminoalquiltrialcoxisilanos, por ejemplo, aminoalquiltriethoxisilanos o 3-aminopropiltriethoxisilano.

A modo de ejemplo, como compuestos de silano adecuados también mencionados se pueden mencionar los compuestos de silano 3-glicidoxipropiltri(m)etoxisilano, 3,4-epoxibutiltri(m)etoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltri(m)etoxisilano, 3-(met)acriloxipropiltri(m)etoxisilano, 2-(met)acriloxietiltri(m)etoxisilano, 3-glicidoxipropildimetil(m)etoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildi(m)etoxisilano, 3-(met)acriloxipropilmetildi(m)etoxisilano, 2-(met)acriloxietilmetil-di(m)etoxisilano y cualquiera de sus mezclas.

Los polisiloxanos adecuados también comprenden siloxanos parcialmente fluorados o perfluorados.

Adicionalmente a compuestos de silano provistos de por lo menos un grupo funcional, que se pueden acoplar a la superficie de la capa de protección compuesta, pueden utilizarse en la silanización también compuestos de silano sin dichas unidades de acoplamiento funcionales, por ejemplo hexadeciltri(m)etoxisilano, ciclohexiltri(m)etoxisilano, ciclopentiltri(m)etoxisilano, etiltri(m)etoxisilano, feniletiltri(m)etoxisilano, feniltri(m)etoxisilano, n-propiltri(m)etoxisilano, ciclohexil(m)etil dimetoxisilano, dimetildi(m)etoxisilano, diisopropildi(m)etoxisilano, fenilmetildi(m)etoxisilano o cualquiera de sus mezclas.

En una realización particularmente preferida la silanización según la etapa d) no se lleva a cabo como procedimientos de no enjuague. Es decir, preferentemente la silanización según la etapa d) se interrumpe mediante enjuague con agua, preferentemente agua desmineralizada, por ejemplo, agua desionizada. A esta etapa de enjuague puede precederla una etapa de escurrido.

Se ha demostrado además en una realización del procedimiento según la invención que es ventajoso cuando en la silanización se utilizan compuestos de silano con grupos funcionales, que en la etapa de silanización no reaccionan o no lo hacen totalmente y que en la fabricación de capas de cubierta o de barniz con los mismos forman por lo menos un enlace covalente. Además, se ha demostrado en una variante de realización que es ventajoso también recurrir a materiales para la capa de cubierta o de barniz que contienen por lo menos un compuesto de silano, preferentemente por lo menos un compuesto de silano capaz de llevar a cabo reacciones de policondensación y/o poliadición, en particular mediante silanos hidrolizables y/o por lo menos parcialmente hidrolizados. A este respecto, en una forma de realización pueden utilizarse los compuestos de silano especificados anteriormente para el segundo sistema acuoso, individualmente o en una mezcla discrecional.

También es ventajoso que en una realización del procedimiento según la invención la superficie que se puede recubrir del sustrato antes de la aplicación de dicha por lo menos una capa metálica o la primera y/o segunda capa de imprimación se realice por lo menos una etapa de desengrasado, en particular que comprende el tratamiento con un desengrasante ácido y/o uno básico y/o tratamiento con un baño desengrasante anódico, dado el caso seguida de una etapa de enjuague con agua, en particular agua desionizada, y/o por lo menos una etapa de decapado, dado el caso seguida de una etapa de enjuague con agua, en particular agua desionizada.

Al interrumpirse la etapa de silanización mediante enjuague con agua, se obtiene en general una adherencia mucho mejor de la capa de cubierta o de barniz de protección posterior a la misma. Además, se logra recubrir de este modo aún mejor también componentes geoméricamente exigentes de forma eficaz y reproducible, para de este modo obtener un componente recubierto resistente a la corrosión y/o brillante.

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención está previsto que el sustrato, preferentemente desengrasado, que ya se haya provisto, preferentemente sobre una primera o dado el caso una segunda capa de imprimación, de una capa metálica por deposición en fase de vapor o por pulverización catódica, se pulverice con el primer sistema acuoso, preferentemente durante un periodo en el intervalo de 3 a 120 segundos, de forma particularmente preferida durante un periodo en el intervalo de 10 a 60 segundos. Después del tratamiento con el primer sistema acuoso se enjuaga en esta forma de realización preferida el sustrato recubierto con agua, en particular agua desmineralizada, por ejemplo agua desionizada, en particular mediante rociado. A continuación se incluye en esta forma de realización ventajosa, preferentemente después de que se haya dejado escurrir el agua de enjuague, el tratamiento con el segundo sistema acuoso, preferentemente también por medio de pulverización. La duración del tratamiento con el segundo sistema acuoso se establece preferentemente en un periodo en el intervalo de 5 a 180 segundos, de forma particularmente preferida en un periodo en el intervalo de 25 a 120 segundos y de forma muy particularmente preferida en el intervalo de 40 a 90 segundos. La duración del tratamiento con el segundo sistema acuoso se ajusta en general en función del espesor al que se aspira de la capa de siloxano. A continuación del tratamiento con el segundo sistema acuoso, dado el caso con la incorporación intermedia de una etapa de escurrido, se incluye una etapa de enjuague con agua, preferentemente agua desmineralizada, por ejemplo agua desionizada. Con el procedimiento según la invención, en particular cuando se lleva a cabo con observación de la variante de realización preferida especificada anteriormente, se puede lograr una exactitud del proceso alta con obtención de un espesor de capa muy uniforme de la capa de siloxano. Además se logra una adherencia particularmente buena de las capas de cubierta o de barniz de protección posteriores. Esto sirve también para componentes geoméricamente muy exigentes.

Con la invención también se recomienda que después de la etapa c) o c)ii) se aplique por lo menos una capa de barniz o de cubierta, en particular transparente. Este puede ser, por ejemplo, un barniz de protección o un barniz transparente o un polvo transparente, que preferentemente se aplica mediante un procedimiento de barniz húmedo o de recubrimiento de polvo. Además, la invención prevé que la capa de barniz o de cubierta, en particular de barniz de protección, pueda contener por lo menos un colorante o un pigmento.

Como capa de barniz o de cubierta también puede recurrirse a los lasures conocidos por el experto. Con ello se pueden ajustar, por ejemplo, tonos de latón, de titanio y de oro, así como tonos de color individuales tales como rojo, azul, amarillo, verde, etc., y todos los colores eloxal sin más.

El objetivo en el que se basa la invención se logra además mediante un sustrato recubierto con metal, en particular un sustrato recubierto con metal protegido contra la corrosión y/o brillante, que comprende, en esta sucesión, un sustrato;

por lo menos una capa de protección compuesta metálica que contiene como componente principal por lo menos un primer metal seleccionado de entre el grupo constituido por aluminio, manganeso, magnesio y cinc, o por lo menos una primera aleación metálica seleccionada de entre el grupo constituido por acero, acero inoxidable, una aleación de magnesio y una aleación de aluminio, y en este componente principal se encuentra distribuido como componente secundario por lo menos un segundo metal y/o por lo menos un segundo metal unido oxidicamente, seleccionado de entre el grupo constituido por circonio, titanio y hafnio, o está constituida por el, por lo menos un, componente principal y el, por lo menos un, componente secundario, habiéndose aplicado el primer metal o la primera aleación metálica por medio de una técnica de deposición en fase de vapor y/o pulverización catódica en forma de una capa metálica;

por lo menos una capa de polisiloxano, en particular presente inmediatamente sobre la capa de protección compuesta o unida por lo menos parcialmente covalentemente a la capa de protección compuesta;

por lo menos una capa de barniz, en particular presente inmediatamente sobre la capa de polisiloxano o unida por lo menos parcialmente covalentemente a la capa de polisiloxano; o

un sustrato;

por lo menos una capa metálica que contiene por lo menos un primer metal seleccionado de entre el grupo constituido por aluminio, manganeso, magnesio y cinc, o por lo menos una primera aleación metálica seleccionada de entre el grupo constituido por acero, acero inoxidable, una aleación de magnesio y una aleación de aluminio, habiéndose aplicado el primer metal o la primera aleación metálica por medio de una técnica de deposición en fase de vapor y/o pulverización catódica en forma de una capa metálica;

por lo menos una capa de polisiloxano, en particular presente inmediatamente sobre la capa metálica o unida a la capa metálica por lo menos parcialmente covalentemente y por lo menos una capa de barniz, en particular presente inmediatamente sobre la capa de polisiloxano o unida por lo menos parcialmente covalentemente a la capa de polisiloxano.

Preferentemente, los sustratos recubiertos según la invención son aquellos que se han obtenido según el procedimiento según la invención.

Los sustratos según la invención pueden utilizarse por ejemplo como espejos, material de espejo o como accesorios para el sector de la construcción de automóviles. También es posible la utilización como llanta de metal ligero o rueda de metal ligero para el sector de la construcción de automóviles. Por supuesto, también pueden proveerse componentes de carrocería, sean de plástico o de metal, con el procedimiento según la invención de una capa de protección metálica o la capa de protección compuesta. Los sustratos según la invención no están limitados, por supuesto, a las aplicaciones mencionadas.

La presente invención comprende además sustratos metálicos y no metálicos recubiertos con metal que comprenden, en esta sucesión, un sustrato, por ejemplo de plástico, aluminio o una aleación de aluminio, y una capa de protección o de protección compuesta, tal como se ha descrito anteriormente, en particular a base de aluminio. Dado el caso en esta forma de realización está presente la superficie del sustrato que se va a proveer de la capa de protección metálica o la capa de protección compuesta en forma rectificada y/o pulida. En otra forma de realización preferida la estructura recubierta según la invención comprende, en esta sucesión, un sustrato, preferentemente con una superficie de sustrato rectificada y/o pulida, una capa de conversión, dado el caso exenta de cromo, y una capa de protección metálica o de protección compuesta, tal como se ha descrito anteriormente. Según otra realización ventajosa un sustrato recubierto según la invención dispone, en esta sucesión, sobre un sustrato, dado el caso con superficie pulida y/o rectificada, una primera y dado el caso una segunda capa de imprimación y una capa de protección metálica o de protección compuesta, tal como se ha descrito anteriormente. Además, un sustrato recubierto según la invención alternativo comprende, en esta sucesión, un sustrato, dado el caso con superficie de sustrato pulida y/o rectificada, una capa de conversión, preferentemente exenta de cromo, una primera capa de imprimación, así como dado el caso una segunda capa de imprimación, y una capa de protección o de protección compuesta metálica, tal como se ha descrito anteriormente.

El procedimiento según la invención, así como los sustratos según la invención están en una forma de realización preferida exentos de cromo, es decir, la capa de protección compuesta o la capa metálica no contienen cromo, ni como metal ni en forma de un compuesto de cromo, por ejemplo como óxido o sal. Además, los sustratos también pueden contener en una variante preferida nada de cromo o ningún compuesto de cromo.

La representación semicuantitativa de la distribución lateral de los elementos de la capa de protección compuesta, por ejemplo, Zr, Al y O, se puede obtener mediante la valoración de un mapa de elementos EDX (EDX = microanálisis por rayos X por dispersión de energía). A este respecto, se utiliza el microanálisis por rayos X por dispersión de energía acoplado a la técnica ESEM (*Environmental Scanning Electron Microscopy*) (por ejemplo, con una tensión de excitación de 10 keV). La imagen se realiza con electrones secundarios (contraste de topografía SE) o con electrones de retrodifusión (contraste de material BSE). Para el registro de EDX, tal como también para los otros procedimientos de medición que se representan a continuación, se recomienda diseñar una sección oblicua de micrótopo con ángulos planos (por ejemplo factor de estirado de aproximadamente 400) del cuerpo de muestra. Para tener a disposición una superficie o un trayecto de medición suficiente, se corta en general la muestra analizada de forma oblicua. De este modo se logra extender un trayecto de medición que discurre solo aproximadamente 100 nm de espesor de la capa de protección compuesta metálica 11 a aproximadamente 400  $\mu\text{m}$ . En este proceso de corte no se puede impedir generalmente nunca totalmente que también se incorpore material de otras capas en las capas vecinas o que estas se ensucien con el mismo.

Para determinar los resultados de la medición EDX o alternativamente, también se puede realizar un análisis por linescan sobre la superficie de una sección truncada del micrótopo. A este respecto, se llevan a cabo mediciones por TOF-SIMS en puntos de medición sucesivos. Puede realizarse una normalización a este respecto mediante la suma de las intensidades de las señales de hidrocarburos seleccionadas. Mediante una longitud de linescan de, por ejemplo, 600  $\mu\text{m}$ , puede analizarse, por ejemplo, en 20 puntos de medición, la intensidad de señales características espectroscópicamente. El linescan puede extenderse a este respecto sin más a lo largo de la anchura total de la capa de protección compuesta metálica y adicionalmente cubrir las secciones que siguen a la capa de protección de la capa de cubierta y de la capa de imprimación. La TOF-SIMS es un procedimiento de espectroscopia de masas de iones secundarios-tiempo de vuelo para determinar con una sensibilidad elevada elementos y compuestos inorgánicos y orgánicos en superficies de materiales. Con ello son posibles análisis resueltos localmente en el intervalo de  $\mu\text{m}$  y nm.

Por medio de espectros XPS se pueden determinar los estados de unión de componentes de la capa de protección compuesta. La espectroscopia de fotoelectrones excitados por rayos X (XPS) permite en el caso de cuerpos sólidos además de la identificación cuantitativa de los elementos presentes en superficies inmediatas también la determinación de estados de unión. Por medio de análisis de perfil profundos XPS de la capa de protección compuesta se obtiene información sobre la distribución del segundo metal en la capa metálica constituida por el primer metal.

La invención se basa en el conocimiento sorprendente de que mediante el procedimiento según la invención se proporciona un sustrato con un recubrimiento de protección metálico que presenta una resistencia a la corrosión sobresaliente, así como un aspecto cromado muy agradable. Por un aspecto cromado se entenderá en el caso presente uno que se logra habitualmente solo en el cromado galvánico de sustratos. Un aspecto de este tipo no

puede lograrse con los procedimientos conocidos por el estado de la técnica. Con el procedimiento de la presente invención puede obtenerse un sustrato recubierto adherido, protegido contra la corrosión, de alto brillo, también con geometría compleja, que sea ópticamente idéntico a sustratos cromados galvánicamente y, además, simultáneamente cumpla con todas las exigencias de ensayo de la industria del automóvil. En particular puede lograrse una adherencia particularmente buena de la capa de protección o de cubierta.

Los sustratos según la invención muestran una resistencia a la corrosión destacada y, de hecho, incluso cuando las superficies han experimentado daños mecánicos, por ejemplo mediante el golpe de una piedra o mediante rayado. En particular, no se esperaba tampoco que se pudieran obtener sustratos metálicos, en particular sustratos de aluminio, que representan partes brillantes, tales como las que pueden encontrarse habitualmente solo en componentes de cromo de una calidad particularmente elevada. Los efectos ventajosos con respecto a la resistencia a la corrosión y al brillo se ajustan de forma natural también cuando se renuncia a la aplicación de una capa de imprimación sobre el sustrato.

A diferencia de procedimientos habituales, el procedimiento según la invención y los sustratos recubiertos según la invención se caracterizan por la utilización de componentes ecológicamente inocuos. El procedimiento según la invención puede utilizarse para la fabricación de múltiples componentes brillantes. A modo de ejemplo se pueden mencionar llantas, tales como, por ejemplo, llantas para automóviles, motocicletas y bicicletas, objetos decorativos de cualquier tipo, por ejemplo, molduras decorativas, componentes exteriores e interiores de carrocerías, tales como cubiertas de espejos retrovisores, paneles frontales, cubiertas del capó del motor y consolas, elementos de instalaciones sanitarias, tales como un grifo y superficies de reflectores, por ejemplo en faros, en particular en faros de automóvil. Además, pueden producirse todo tipo de asideros, por ejemplo asideros de puertas, así como cualquier tipo de marcos, en particular marcos de ventanas y también elementos de envasado y carcasas, por ejemplo de la industria de artículos cosméticos, por ejemplo carcasas para lápiz de labios, según el procedimiento según la invención. Además pueden recubrirse según el procedimiento según la invención múltiples componentes de ruedas de motocicletas y de bicicletas u otros medios de transporte, componentes de elementos de construcción, como los que se utilizan en la industria del mueble, tubos, toalleros, radiadores, componentes de ascensores, componentes interiores y exteriores de aviones, cualesquiera reflectores, artículos de bisutería, carcasas de teléfonos móviles o componentes tales como los que se utilizan en el sector doméstico. Son particularmente adecuados los sustratos recubiertos según la invención también para su utilización en la construcción naval y pueden utilizarse tanto para componentes interiores como en particular para componentes exteriores. A este respecto, la calidad de los productos recubiertos según la invención se muestra en una resistencia a la corrosión a largo plazo y, aparejado a la misma, en un brillo cromado de alta calidad también que no se ve perjudicado por el agua marina, por ejemplo, por la espuma de las olas.

Aparte de esto, es particularmente ventajoso que no aparezcan más los problemas debidos a coeficientes de dilatación diferentes, tal como se observan en general en sustratos cromados galvánicamente. Los sustratos recubiertos según el procedimiento según la invención no tienden ya o no tienden ya de un modo destacado a la formación de grietas o de desconchados. Por lo tanto, se pueden obtener por ejemplo sustratos de plástico de alto brillo que pueden utilizarse para múltiples aplicaciones, por ejemplo en la construcción de automóviles o en electrodomésticos.

Los sustratos recubiertos según el procedimiento según la invención cumplen en general con los valores de referencia exigidos en el ensayo de resistencia a productos químicos según la hoja de prueba de VDA 621- 412 (prueba A). Además, estos sustratos según la invención no muestran en general en el ensayo de niebla salina según la norma DIN 50021-CASS (cloruro de cobre/ácido acético) incluso después de 240 horas ninguna modificación de superficie. Por el contrario, con el sistema de varias capas de la patente US nº 6.896.970 B2, en el que una capa de conversión está presente sobre una estructura en capas de una capa de polímero y una capa de metal, se ha determinado en el ensayo de CASS ya después de 168 horas una modificación de la superficie. Tampoco se observan en los sustratos según la invención ni formación de ampollas ni corrosión del metal de base. Además, los sustratos recubiertos según la invención cumplen en general con los valores característicos en el ensayo de impacto con piedra según la norma PV 1213 en el intervalo de 0 a 0,5. Además, no se produce tampoco en el ensayo de agua de condensación a clima constante según la norma DIN 50017 después de 240 horas ninguna modificación de la superficie. Finalmente, estos sustratos recubiertos no muestran tampoco en el ensayo de exposición a la intemperie (ensayo de Florida) a lo largo de un periodo largo de varios meses a la intemperie ninguna modificación. La conservación del brillo según la norma DIN 67530 es en general de casi el 100%. El valor característico del corte reticular según el ensayo de corte reticular según la norma DIN EN ISO 2409 es en general Gt 0.

Los sustratos recubiertos obtenidos según el procedimiento según la invención cumplen a menudo tanto las exigencias establecidas por la industria del automóvil respecto a la resistencia del recubrimiento como también, por ejemplo, las exigencias establecidas por parte de los legisladores para permitir el sistema de recubrimiento para el tratamiento de llantas de automóviles. Además, el procedimiento según la invención conduce a un recubrimiento con una calidad óptica cualitativamente elevada que produce con un gasto comparativamente reducido una superficie resistente con un aspecto cromado.

El procedimiento según la invención presenta en particular las ventajas de que no es necesario pulir los sustratos

que se van a recubrir, por ejemplo llantas de metales ligeros, a un alto brillo, lo que se logra en el caso de geometrías complejas solo con un coste muy elevado, cuando no es incluso totalmente imposible. La preparación del sustrato es, por lo tanto, esencialmente menos cara. Cabe destacar, además, la tolerancia por el medio ambiente del procedimiento según la invención, dado que las emisiones de disolvente se evitan esencialmente totalmente. El procedimiento según la invención proporciona un sustrato recubierto con protección contra la corrosión estable también en caso de daño o lesión del sistema de capas hasta el sustrato. Con ello se aumenta la vida útil del sustrato recubierto según la invención claramente. En particular en caso de utilizar sustratos según la invención en el sector del automóvil, tal como llantas de metal ligero o reflectores para faros, esta capacidad de resistencia repercute positivamente. Además dichos sustratos proporcionan un aspecto excelente y, por lo tanto, posibilitan un beneficio adicional en el diseño de productos, por ejemplo en la utilización del sustrato como rueda o llanta. En total se mejoran el aspecto general del automóvil y, por lo tanto, una limitación de aspecto de las realizaciones estándar.

Otras características y ventajas de la invención se deducen de la descripción siguiente, que se explican individualmente en los ejemplos de realización de la invención mediante dibujos esquemáticos. A este respecto, muestran

figura 1a una vista en corte transversal esquemática de un sustrato recubierto según la invención antes de la realización del procedimiento según la invención,

figura 1b el sustrato de la figura 1a después de aplicar una capa de imprimación;

figura 1c el sustrato de la figura 1b después de aplicar una capa de metal;

figura 1d el sustrato según la figura 1c, que contiene una capa de protección o una capa compuesta metálica;

figura 1e el sustrato según la figura 1d, que contiene una capa de polisiloxano; y

figura 1f el sustrato según la figura 1e con capa de cubierta transparente.

A continuación se explica el desarrollo de una forma de realización del procedimiento según la invención mediante el recubrimiento de un componente de metal ligero. En la figura 1a se representa una vista en sección transversal parcial de un sustrato metálico 1 en forma de una sección de un componente de metal ligero de aluminio 2. Las irregularidades 3 de la superficie metálica están exageradas para lograr una mejor ilustración y se representan esquemáticamente. En primer lugar la superficie del sustrato 1 puede desengrasarse en dos etapas de mordiente. Esto sirve para eliminar residuos de agente de desmoldeo procedentes del proceso de producción del sustrato, que se pueden encontrar en la superficie del sustrato 1. En particular se realizan estas dos etapas de desengrasado introduciendo el componente de metal ligero 2 en un baño de mordiente, preferentemente alcalino. En una segunda etapa de mordiente se baña la llanta de metal ligero 2 en un baño de mordiente, preferentemente alcalino, calentado a aproximadamente 60°C. A continuación el componente de metal ligero 2 se libera mediante enjuague de residuos de mordiente. A continuación la superficie del componente de metal ligero 2 o el sustrato 1 pueden someterse a una etapa de decapado con, por ejemplo, un agente a pH ácido para eliminar una capa de oxidación presente. Después de enjuagar con agua y, a continuación, preferentemente con agua desionizada, puede aplicarse una primera capa de imprimación 5 sobre el sustrato 1 (véase la figura 1b). Preferentemente, la aplicación de la capa de imprimación se realiza en un procedimiento de recubrimiento de barniz húmedo. Después de aplicar la imprimación se realiza preferentemente una etapa de tratamiento térmico o de templado para lograr el endurecimiento o el secado de la capa de imprimación 5. Como puede deducirse en particular de la figura 1b, mediante la capa de imprimación 5 se produce una superficie 7 claramente más nivelada en comparación con la superficie 3 del sustrato.

Opcionalmente puede aplicarse sobre la capa de imprimación 5 a fin de lograr un nivelado de la superficie adicional una segunda capa de imprimación adicional, no representada en este ejemplo de realización. Esto sirve en particular para obtener una superficie lisa óptima, una dureza de superficie óptima, así como para lograr de nuevo una tensión superficial optimizada. Un componente de metal ligero 2 preparado de esta forma puede suministrarse a las etapas de procedimiento según la invención. Naturalmente también puede someterse cualquier sustrato metálico sin tratar previamente al procedimiento según la invención, en particular en estado pulido y/o rectificado.

Para ello, tal como se puede observar en la figura 1c, se aplica una capa metálica 9 de, por ejemplo, aluminio, sobre el sustrato 1 o la capa de imprimación 5, preferentemente en un procedimiento de pulverización catódica. El espesor medio de la capa metálica puede ser, a este respecto, por ejemplo, de aproximadamente 50 a 120 nm.

En una etapa posterior puede realizarse opcionalmente un tratamiento térmico o un templado de la capa de aluminio 9, que se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de aproximadamente 140°C.

Opcionalmente puede estar previsto que se produzca un adhesivo entre la capa de imprimación 5 y la capa de aluminio 9 en particular llevando a cabo un tratamiento previo con plasma en la cámara de vacío que sirve para la pulverización catódica. Mediante este tratamiento previo con plasma (incandescencia) en una atmósfera de gas noble (que comprende preferentemente argón) puede aplicarse el denominado "recubrimiento de base". Una

5 producción de un adhesivo de este tipo (no representada) sobre la superficie de la primera capa de imprimación 5 ofrece también ventajas económicas, dado que en el procedimiento de pulverización catódica posterior la presión en la cámara de vacío en general no debe mantenerse tan reducida, con lo que el tiempo de evacuación con bomba de la cámara de vacío puede acortarse en un 75%, lo que a su vez aumenta las cantidades de paso. Para ello se introduce preferentemente un polímero, tal como hexametildisiloxano, en la cámara de plasma durante la producción del plasma.

10 A la aplicación de la capa de aluminio 9 le sigue después en la presente forma de realización, en particular inmediatamente a continuación, el tratamiento con un primer sistema acuoso que contiene ácido circónico ( $H_2ZrF_6$ ) y/o sales de circonio tales como carbonato de circonio, por ejemplo carbonato de amonio y circonio y/o oxinitrato de circonio y dado el caso dióxido de circonio y/o ácido fluorhídrico. El primer sistema acuoso dispone en el caso presente de un valor del pH de aproximadamente 2,5 y una conductancia inferior a 100  $\mu S/cm$ . El ajuste del valor del pH puede realizarse con solución de amoníaco diluida.

15 Preferentemente para la fabricación del primer sistema acuoso se recurre a agua totalmente desmineralizada. Ventajosamente, el sustrato provisto de la capa de aluminio se trata a través de boquillas adecuadas con el primer sistema acuoso descrito a través de una pluralidad de chorros a alta presión, preferentemente con una presión superior a 0,5 bar. Mediante el proceso de tratamiento y durante el mismo se incorporan los compuestos descritos anteriormente de circonio en la capa de aluminio esencialmente en todo su espesor. En esta capa se encuentra después circonio o circonio unido oxidicamente. A continuación se realiza preferentemente un enjuague de la superficie con agua desionizada. El sustrato obtenido se somete a continuación preferentemente a una etapa de secado. Como puede deducirse de la figura 1d, mediante la utilización del procedimiento según la invención se obtiene sobre el sustrato 1 una capa de protección o de protección compuesta metálica 11 de un primer metal, en la que se incorpora un segundo metal o un segundo metal unido oxidicamente, preferentemente titanio o circonio. Esta incorporación se realiza en el procedimiento según la invención preferentemente no solo cerca de la superficie, sino que se extiende hacia el interior en todo el volumen de la capa de protección compuesta 11.

30 La capa de protección compuesta 11 se somete a continuación a la etapa de silanización, por ejemplo mediante tratamiento con un segundo sistema acuoso alcalino, por ejemplo con pH 10, que contiene 3-aminopropiltrietoxisilano, por ejemplo en una cantidad de aproximadamente el 10% en peso. El tratamiento tiene lugar en este caso no como procedimiento de no enjuague. A continuación del tratamiento con el segundo sistema acuoso mencionado se enjuaga el sustrato obtenido de este modo con agua, preferentemente agua desmineralizada, por ejemplo, agua desionizada. La silanización concluye después con una etapa de secado y una etapa de endurecimiento formando una capa de polisiloxano 13.

35 Para contrarrestar un daño de la capa de protección metálica 11 por influencias mecánicas de un modo aún más intenso, se aplica finalmente sobre esta capa de polisiloxano 13 una capa de barniz de cubierta 15. Esta puede ser en particular una capa de barniz en polvo que comprende acrílico, poliéster o un polvo mixto, o pueden aplicarse también barnices húmedos (véase la figura 1e).

40 Las características de la invención divulgadas en la descripción anterior, en los dibujos y en las reivindicaciones pueden ser esenciales tanto individualmente como también en cualquier combinación discrecional para la realización de la invención en sus distintas formas de realización.

#### 45 **Listado de referencias**

- 1 Sustrato
- 2 Llanta de metal ligero
- 3 Irregularidades de superficie
- 50 5 Capa de imprimación
- 7 Superficie
- 9 Capa de aluminio
- 11 Capa de protección o de protección compuesta metálica
- 13 Capa de polisiloxano
- 55 15 Capa de barniz de cubierta

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la fabricación de un sustrato metálico o no metálico recubierto con metal, que comprende las etapas siguientes:

- 5 a) proporcionar por lo menos un sustrato con por lo menos una superficie que se puede recubrir con metal por lo menos por zonas;
- 10 c) aplicar por lo menos una capa de protección compuesta metálica, que contiene como componente principal por lo menos un primer metal seleccionado de entre el grupo constituido por aluminio, manganeso, magnesio, titanio y cinc, o por lo menos una primera aleación metálica seleccionada de entre el grupo constituido por acero, acero inoxidable, una aleación de magnesio, una aleación de titanio y una aleación de aluminio, y distribuido en el componente principal está presente como componente secundario por lo menos un segundo metal y/o por lo menos un segundo metal unido oxídicamente seleccionado de entre el grupo constituido por circonio, titanio y hafnio, o está constituida por el componente principal y el componente secundario, comprendiendo la etapa de procedimiento c) las etapas parciales siguientes
  - 15 i) aplicar por lo menos una capa metálica que contiene, o que está constituida por dicho por lo menos un primer metal o que contiene, o que está constituida por dicha por lo menos una primera aleación metálica por medio de una técnica de deposición en fase de vapor y/o de pulverización catódica sobre la superficie del sustrato que se puede recubrir; y
  - 20 ii) tratar la capa metálica según la etapa i) con por lo menos un primer sistema acuoso, que contiene por lo menos un primer compuesto del segundo metal;
  - 25 d) silanizar la capa de protección compuesta de la etapa c) ii) mediante el tratamiento con por lo menos un segundo sistema acuoso que contiene por lo menos un compuesto de silano capaz de llevar a cabo unas reacciones de policondensación y/o de poliadición, formando por lo menos una capa de polisiloxano sobre la capa de protección compuesta; y
  - 30 e) aplicar por lo menos una capa de barniz sobre la capa de polisiloxano según la etapa d).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el sustrato metálico comprende hierro, magnesio, titanio o aluminio, o acero, acero inoxidable, aleaciones de magnesio, titanio o aluminio, o por que el sustrato no metálico comprende vidrio, cerámica, materiales de carbono o plástico y/o por que el primer metal se selecciona de entre el grupo constituido por aluminio, magnesio y titanio, o por que la primera aleación metálica se selecciona de entre el grupo constituido por acero, acero inoxidable, por lo menos una aleación de magnesio, por lo menos una aleación de titanio y por lo menos una aleación de aluminio, y/o por que el segundo metal se selecciona de entre el grupo constituido por circonio y titanio.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la capa de protección compuesta metálica o la capa metálica presenta un espesor medio en el intervalo comprendido entre 5 nm y 500 nm o en el intervalo comprendido entre 10 nm y 300 nm o en el intervalo comprendido entre 20 nm y 200 nm o en el intervalo comprendido entre 50 y 150 nm.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el primer compuesto del segundo metal comprende por lo menos un óxido, un óxido doble, un hidrato de óxido, un oxihalogenuro, un halogenuro, una sal y/o un ácido.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa metálica se pulveriza con el primer sistema acuoso o se trata de otro modo bajo presión, y/o por que después de la aplicación de la capa metálica según la etapa c) i) y antes de la etapa de tratamiento c) ii) el sustrato se somete a una etapa de enjuague con agua.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la técnica de deposición en fase de vapor y/o de pulverización catódica de la etapa c) comprende la deposición física de vapor (PVD), o la deposición en fase de vapor por medio de un vaporizador de haz de electrones, la deposición en fase de vapor por medio de un vaporizador de resistencia, la vaporización por inducción, vaporización ARC y/o la pulverización catódica (recubrimiento por pulverización catódica).

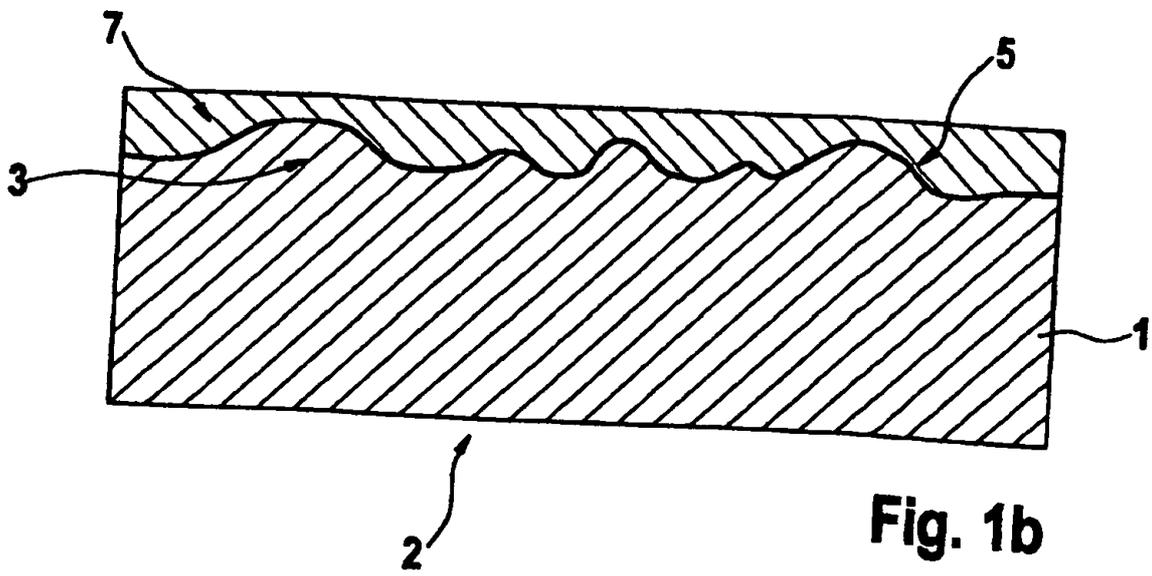
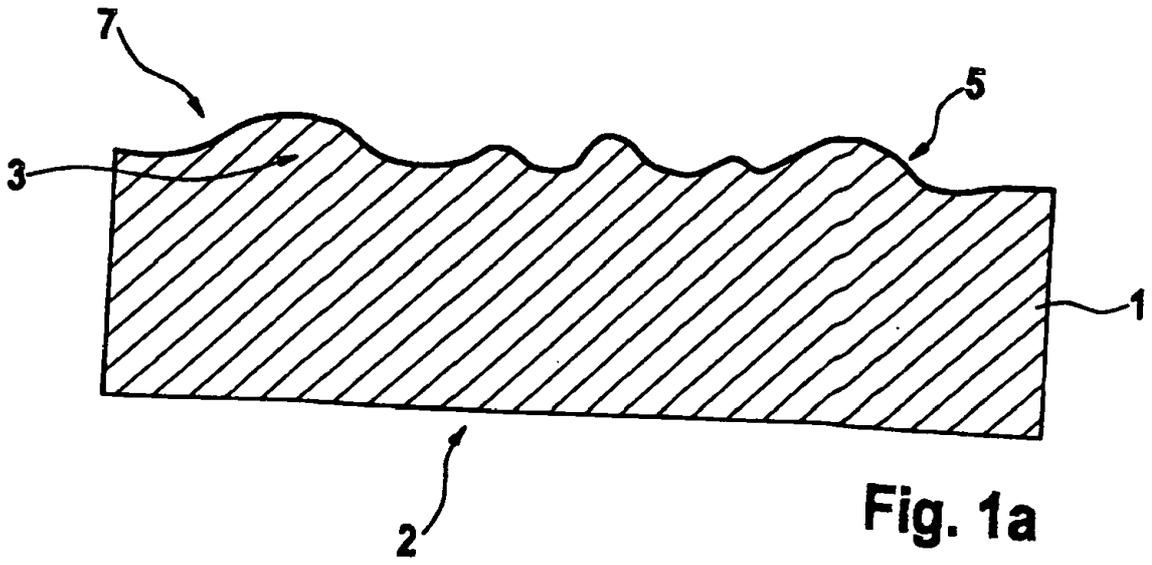
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el compuesto de silano capaz de llevar a cabo unas reacciones de policondensación y/o de poliadición del segundo sistema acuoso comprende unos silanos hidrolizables y/o por lo menos parcialmente hidrolizados.

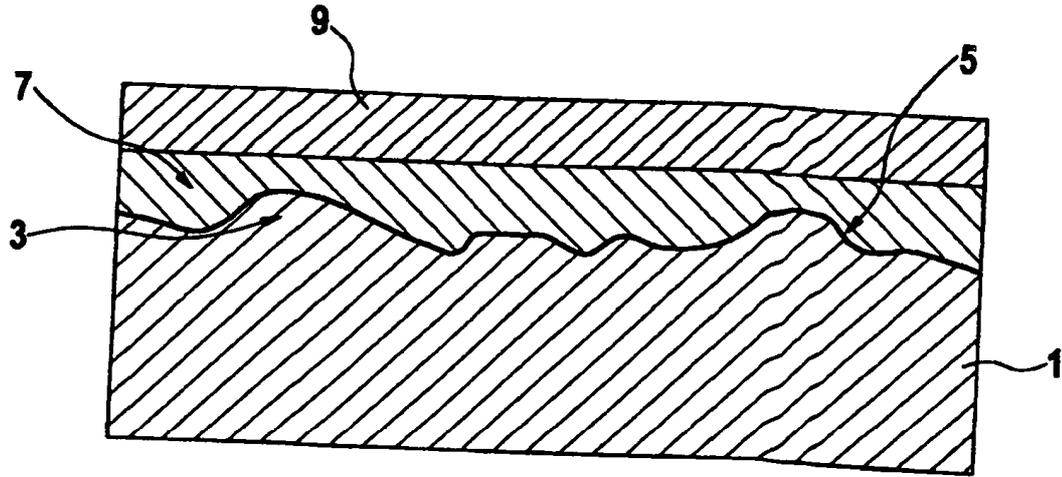
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los compuestos de silano comprenden unos alcoxisilanos hidrolizables y/o parcialmente y/o totalmente hidrolizados funcionalizados con

grupos amino, acrílico, vinilo y/o epoxi.

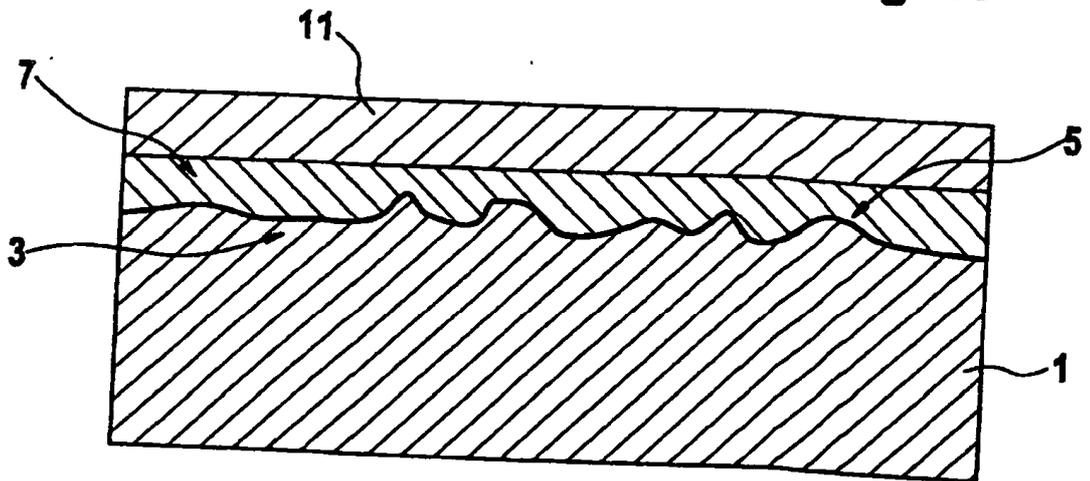
- 5 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los compuestos de silano se seleccionan de entre el grupo constituido por 3-glicidoxipropiltri(m)etoxisilano, 3,4-epoxibutiltri(m)etoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltri(m)etoxisilano, 3-(met)acriloxipropiltri(m)etoxisilano, 2-(met)acriloxietiltri(m)etoxisilano, 3-glicidoxipropildimetil(m)etoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildi(m)etoxisilano, 3-(met)acriloxipropilmetildi(m)etoxisilano, 2-(met)acriloxietilmetildi(m)etoxisilano y cualquiera de sus mezclas.
- 10 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la silanización según la etapa d) no se lleva a cabo como procedimiento de no enjuague y se interrumpe mediante tratamiento con agua.
- 15 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la silanización, se utilizan unos compuestos de silano con grupos funcionales que, en la etapa de silanización, no reaccionan o no totalmente y que en la producción de la capa de barniz con los materiales que forman la capa de barniz forman por lo menos un enlace covalente.
- 20 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, que además comprende entre las etapas a) y c) la etapa siguiente:
- b) aplicar una primera capa de imprimación o aplicar una primera y una segunda capas de imprimación sobre el sustrato metálico y/o rectificar y/o pulir la superficie metálica del sustrato.
- 25 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el primer sistema acuoso representa un sistema acuoso ácido y/o por que el segundo sistema acuoso representa un sistema acuoso alcalino.
- 30 14. Sustrato recubierto con metal que comprende, en esta secuencia,
- un sustrato;
- 35 por lo menos una capa de protección compuesta que contiene como componente principal por lo menos un primer metal seleccionado de entre el grupo constituido por aluminio, manganeso, magnesio, titanio y cinc, o por lo menos una primera aleación metálica seleccionada de entre el grupo constituido por acero, acero inoxidable, una aleación de magnesio, una aleación de titanio y una aleación de aluminio, y distribuido en este componente principal está presente como componente secundario por lo menos un segundo metal y/o por lo menos un segundo metal unido oxídicamente seleccionado de entre el grupo constituido por circonio, titanio y hafnio, o está constituida por dicho por lo menos un componente principal y dicho por lo menos un componente secundario, habiéndose aplicado el primer metal o la primera aleación metálica por medio de técnica de deposición en fase de vapor o de pulverización catódica en forma de una capa metálica; por lo menos una capa de polisiloxano presente sobre la capa de protección compuesta o unida por lo menos parcialmente covalentemente a la capa de protección compuesta;
- 40 por lo menos una capa de barniz presente sobre la capa de polisiloxano o unida por lo menos parcialmente covalentemente a la capa de polisiloxano, estando el segundo metal y/o el segundo metal unido oxídicamente distribuido en la capa de protección compuesta.
- 45 15. Sustrato recubierto según la reivindicación 14, caracterizado por que el sustrato metálico comprende acero, acero inoxidable, hierro, magnesio, titanio o aluminio o aleaciones de magnesio, de titanio o de aluminio, o por que el sustrato no metálico comprende vidrio, cerámica, materiales de carbono o plástico, y/o por que el primer metal se selecciona de entre el grupo constituido por aluminio, magnesio y titanio, o por que la primera aleación metálica se selecciona de entre el grupo constituido por acero, acero inoxidable, por lo menos una aleación de magnesio, por lo menos una aleación de titanio y por lo menos una aleación de aluminio .
- 50 16. Sustrato recubierto según una de las reivindicaciones 14 o 15, caracterizado por que la capa de protección compuesta metálica o la capa de metal presenta un espesor medio en el intervalo comprendido entre 5 nm y 500 nm o en el intervalo comprendido entre 10 nm y 300 nm o en el intervalo comprendido entre 20 nm y 200 nm o en el intervalo comprendido entre 50 y 150 nm.
- 55 17. Sustrato recubierto según una de las reivindicaciones 14 a 16, que además comprende entre el sustrato y la capa de metal o la capa de protección compuesta, una primera capa de imprimación o una primera y una segunda capas de imprimación.
- 60 18. Sustrato recubierto según una de las reivindicaciones 14 a 17, caracterizado por que el sustrato metálico comprende aluminio o una aleación de aluminio o está constituido por la misma, y por que la capa de protección compuesta metálica comprende una capa de aluminio como componente principal, en la que titanio, circonio y/o hafnio, y/o titanio, circonio y/o hafnio unidos oxídicamente están distribuidos como componente secundario.
- 65 19. Utilización de un sustrato recubierto según una de las reivindicaciones 14 a 18 como un espejo, material de espejo o reflector, en particular para faros o luces o lámparas, o como un componente de los mismos; un accesorio

5 para el sector de la construcción de automóviles, de la construcción de motocicletas o de la construcción de  
bicicletas o como un componente de los mismos; una llanta, en particular una llanta de metal ligero, o rueda, en  
particular rueda de metal ligero, o como un componente de las mismas para el sector de la construcción de  
automóviles o para el sector de la construcción de motocicletas o de bicicletas; un objeto de instalaciones sanitarias,  
10 en particular como grifo, o como un componente del mismo; un elemento interior o exterior de carrocerías o como un  
componente del mismo; un asidero o componente de asidero, en particular asidero de puerta, o como un  
componente del mismo; perfil o marco, en particular marco de ventana, o como un componente del mismo; una  
carcasa o un embalaje o como un componente del mismo; un elemento interior o exterior de barcos o como un  
componente del mismo; un artículo de bisutería o como un componente del mismo; una pieza de mobiliario o como  
15 un componente de la misma; un elemento interior o exterior de aviones o como un componente del mismo; un  
elemento interior o exterior de edificios o como un componente del mismo; radiador o tubo o como un componente  
del mismo; un elemento de ascensores o como un componente del mismo; un elemento de componentes o aparatos  
electrónicos o como un componente del mismo, o como un elemento de componentes o aparatos de comunicación,  
en particular teléfonos móviles, o como un componente del mismo.

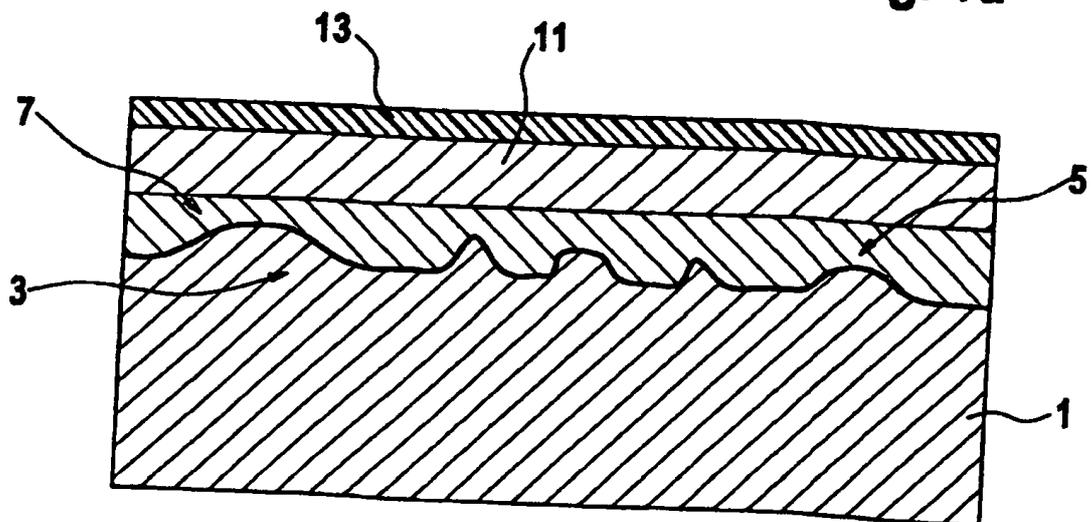




**Fig. 1c**



**Fig. 1d**



**Fig. 1e**

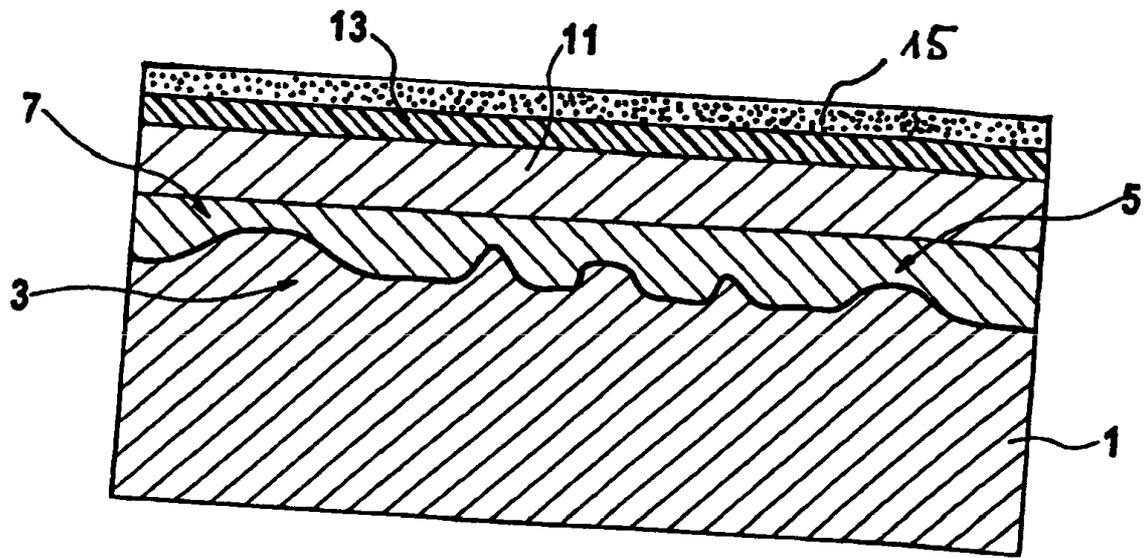


Fig. 1f