

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 188**

51 Int. Cl.:

<b>B05D 7/14</b>	(2006.01)
<b>B05D 7/00</b>	(2006.01)
<b>B05D 1/18</b>	(2006.01)
<b>B05D 7/16</b>	(2006.01)
<b>B05D 3/00</b>	(2006.01)
<b>C09D 5/08</b>	(2006.01)
<b>C25D 13/00</b>	(2006.01)
<b>C23C 18/54</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2011 PCT/EP2011/065764**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2012 WO12034976**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2011 E 11784433 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2616191**

54 Título: **Procedimiento para recubrir superficies y utilización de los objetos recubiertos de acuerdo con este procedimiento**

30 Prioridad:

**13.09.2010 DE 102010040651**

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

**11.09.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WASSERFALLEN, DANIEL;  
SCHWAMB, MICHAEL;  
ETTRICH, CINDY;  
SOTKE, VERA;  
DROLL, MARTIN;  
SEEWALD, OLIVER;  
BREMSER, WOLFGANG y  
FRENKEL, ALIAKSANDR**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 632 188 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para recubrir superficies y utilización de los objetos recubiertos de acuerdo con este procedimiento

La invención se refiere al recubrimiento de superficies, a un recubrimiento correspondiente como también a la utilización de los objetos recubiertos de acuerdo con este procedimiento.

5 Existen numerosos métodos para generar, preferentemente mediante procedimientos de inmersión, recubrimientos homogéneos en especial sobre superficies metálicas. A tal efecto se utilizan en especial para la generación de recubrimientos protectores contra la corrosión, recubrimientos de imprimación y/o recubrimientos de electrolaqueado aquellas composiciones consistentes predominantemente en una matriz orgánica y/o en componentes adicionales orgánicos y/o inorgánicos, y preferentemente se recurre a las siguientes técnicas: a efectos de generar recubrimientos lo más cerrados posibles, se desean recubrimientos protectores contra la corrosión con una película que en seco tenga un espesor de por lo menos 3 µm, que en una etapa de procedimiento se aplican lo más gruesas posible. Dichos recubrimientos de protección contra la corrosión pueden aplicarse en especial como imprimadores o como laca de inmersión aplicada sin corriente eléctrica, en especial en forma de una dispersión, que se utiliza tal como una laca de electroinmersión.

#### 15 Estado de la técnica

Los procedimientos clásicos sin corriente eléctrica se basan en la utilización de las propiedades reológicas de las formulaciones utilizadas, a efectos de lograr el recubrimiento completo de una pieza de trabajo. Si bien mediante la rotación continua de la pieza de trabajo en cuestión después del procedimiento de inmersión es posible reducir una acumulación de material de recubrimiento en los lugares críticos, mediante este método no es posible lograr un espesor uniforme con un recubrimiento homogéneo. Esto se debe a que durante el proceso de secado y/o de reticulación, en un lugar con elevadas proporciones de recubrimiento pueden originarse lugares defectuosos tales como ampollas y defectos superficiales, que influyen sobre la calidad del recubrimiento en su conjunto.

Los procedimientos electroforéticos evitan esta problemática, por el hecho de aplicarse una corriente eléctrica, mediante la cual las partículas cargadas dispersas en el fluido o disueltas coloidalmente migran en el campo eléctrico. De esta manera, se logra depositar un recubrimiento uniforme durante la inmersión y, por ejemplo, aplicar una laca de electroinmersión. Mediante este método es posible generar recubrimientos homogéneos sobre piezas de trabajo metálicas. Los recubrimientos depositados muestran una excelente adherencia en estado húmedo sobre el substrato metálico, lo que permite tratar la pieza de trabajo sin desprender el recubrimiento en una etapa de enjuague subsiguiente. Esto conduce a que, en también en los lugares de difícil acceso y en las profundizaciones de la pieza de trabajo la cantidad de composición acuosa y el espesor de capa del recubrimiento originado esta manera pueden aplicarse de manera uniforme, y con ello pueden originarse una menor cantidad de lugares defectuosos durante el proceso de secado.

En todos estos procedimientos, en las profundizaciones puede acumularse una cantidad excesiva del fluido de la composición acuosa, y transferirse a la subsiguiente etapa del procedimiento. Los procedimientos basados en electroforesis tienen la desventaja, de que además de la cantidad necesaria de energía eléctrica y además de los pilotes de inmersión adecuados, que conducen a una elevación de los costos, también se presentan las denominados "pérdidas de borde", ya que en los bordes se acumulan los campos eléctricos de manera no homogénea, siendo la consecuencia que los bordes se recubren de manera no uniforme y eventualmente también de manera incompleta. Además, durante el ensamble de las piezas de trabajo deberían evitarse los espacios huecos, ya que en estos lugares se presenta un efecto que es comparable con el fenómeno de la Jaula de Faraday. Debido a la intensidad del campo eléctrico, allí reducida, que no es suficiente para la deposición de una cantidad suficiente de material sólido en dichas regiones, en la pieza de trabajo no tiene lugar ningún recubrimiento, o tiene lugar solamente un recubrimiento con un espesor manifiestamente reducido en especial en los lugares poco accesibles (problemática de la no accesibilidad a todas partes), lo que conduce a una manifiesta influencia sobre la calidad del recubrimiento. Además, los procedimientos basados en electroforesis en el caso de un laqueado de electroinmersión (ETL, elektrische Tauchlackierung) como, por ejemplo, un laqueado de inmersión catódica (KTL, kathodische Tauchlackierung) presentan las siguientes desventajas: un baño de inmersión eléctrico correspondiente, junto con todos los equipamientos eléctricos y mecánicos para el control de la temperatura, suministro de corriente eléctrica y aislación eléctrica, con un equipamiento para la agitación del baño, con un equipamiento de alimentación y hasta la evacuación del ácido anódico que se origina durante el recubrimiento electrolítico, y con una ultrafiltración para su recuperación del laqueado (reciclado), como también con equipamientos de control, es de un montaje muy complicado. La marcha del proceso requiere una dedicación técnica muy elevada, también debido a las elevadas intensidades de la corriente eléctrica y de las cantidades de energía, para la compatibilización de los parámetros eléctricos con referencia al volumen del baño, durante el ajuste preciso de todos los parámetros del proceso tales como durante las tareas de mantenimiento y limpieza de la instalación.

Los procedimientos autoforéticos conocidos se basan en una autodeposición sin corriente eléctrica, en el que durante el ataque de decapado se liberan iones metálicos desde en especial una superficie metálica y en donde debido a la concentración de iones como, por ejemplo, iones bivalentes actuantes catiónicamente como en especial iones de hierro y/o cinc, en la superficie limite originada se deposita y/o precipita una emulsión y/o suspensión. Si bien los

procedimientos autorregulados no presentan las desventajas del procedimiento a base de la electroforesis en cuanto al efecto de la Jaula de Faraday, los recubrimientos originados en el procedimiento autorregulado conocido, después de la primera etapa de la activación han de ser fijados en un laborioso procedimiento de inmersión de varias etapas. Además, el ataque de decapado conduce a un ensuciamiento inevitable de la zona activa en especial en una instalación de recubrimiento por inmersión o de rociado con iones metálicos, que ha de ser removido de las zonas afectadas, por ejemplo, mediante un intercambiador de iones. Además, el método se basa en un proceso de deposición química, que no es autorregulador y que no puede interrumpirse en caso de necesidad, como, por ejemplo, mediante la desconexión de la corriente eléctrica en el caso del procedimiento electroforético. Por lo tanto, es inevitable la formación de una capa de espesor excesivo en el caso de una permanencia más prolongada del sustrato metálico en las zonas activas.

Es un deseo de antigua data realizar un recubrimiento lo más homogéneo posible y lo más uniforme posible en un procedimiento de inmersión, de una manera eficiente y económica, con una composición acuosa tal como una dispersión o una formulación de laqueado, en un procedimiento de fabricación lo más sencillo posible. Esto se debe a que hasta la actualidad faltan procedimientos lo más sencillos posible para la realización de un recubrimiento orgánico de este tipo, en el que, en una etapa de trabajo se deposita un recubrimiento sin corriente, que después de su secado presenta una película seca con un espesor superior a 5  $\mu\text{m}$ , y en el que para la formación de la capa sucesiva no se utilizan iones liberados desde el material del sustrato. Además, la capacidad multimetálica representa otra característica destacada de la presente invención. En este caso, se utilizan los iones liberados, pero no una capa de activación previamente aplicada.

Un estado similar de la técnica se desprende de la US 2003/082391 y de Shi et al., Progress in polymer Science, Bd. 29, Nr 10, 1.10.2004, páginas 987-1019.

#### Objetivo:

Por lo tanto, existe el objetivo de proponer un procedimiento mediante el que por medio de un sistema fluido, en un procedimiento de deposición sin corriente eléctrica es posible generar recubrimientos orgánicos en especial sobre superficies metálicas, que en caso de necesidad pueden formarse con una resistencia a los enjuagues. A tal efecto, debería utilizarse preferentemente en calidad de composición acuosa una dispersión y/o una formulación de laca. El recubrimiento debería aplicarse lo más homogéneamente posible y de manera de recubrir la totalidad del área. Debería depositarse de manera sencilla en lo posible en una sola etapa del procedimiento. Sería ventajoso que al respecto se aplicara un recubrimiento que tenga como resultado una película seca con un espesor de por lo menos 8  $\mu\text{m}$  o de por lo menos 10  $\mu\text{m}$ . Además, sería ventajoso que este recubrimiento pudiera servir como reemplazo de una laca de electroinmersión. Por otra parte, existía el objetivo de proponer a tal efecto un procedimiento de múltiples etapas lo más sencillo posible.

#### Solución:

El objetivo se logra mediante un procedimiento para el recubrimiento de sustratos sin corriente eléctrica de sustratos, que abarca o consiste en la o las siguientes etapas:

I. poner a disposición un sustrato;

III. aplicar una capa de activación;

V. enjuagar la capa de activación, no removiéndose la capa de activación por completo;

VI. poner en contacto y recubrir las superficies activadas remanentes después del enjuague con una composición acuosa en forma de una solución, emulsión o suspensión para la formación de una capa sucesiva orgánica (= capa de precipitación);

VII. enjuagar el recubrimiento sucesivo;

VIII. secar y/o reticular el recubrimiento,

caracterizado por que

la capa de activación se forma con uno o varios polielectrolitos aniónicos seleccionados del grupo consistente en ácido poliacrílico, ácidos poliacrílicos modificados con silano, ácidos poliacrílicos modificados con uno o más compuestos silano, copolímero de ácido poliacrílico-ácido maleico, copolímero de ácido poliacrílico-ácido maleico modificado con silano, copolímero de ácido poliacrílico-ácido maleico modificado con uno o más compuestos de silano, copolímero de ácido poliacrílico-acrilamida, copolímero de ácido poliacrílico-acrilamida modificado con silano, copolímero de ácido poliacrílico-acrilamida con uno o más compuestos de silano, ácido poliestirensulfónico, ácido polivinilsulfónico, ácido polifosfórico y sus mezclas, y

por que la composición acuosa para la formación de una capa sucesiva presenta partes componentes sedimentables, precipitables y/o salificables, que están estabilizadas aniómicamente, zwitteriónicamente, estéricamente y/o catiónicamente, en donde las partes componentes estabilizadas aniómicamente y

cati6nicamente presentes en la composici6n acuosa no influyen entre s6;

por que la pel6cula seca originada con ello, u originada posteriormente, consistente en la capa sucesiva en la capa de activaci6n y la capa sucesiva, presenta un espesor de por lo menos 1 µm;

5 y los procedimientos y utilizaciones descritos m6s abajo, como tambi6n sus realizaciones preferidas y/o ventajosas.

#### Definiciones:

Dentro de los alcances de la presente invenci6n, la expresi6n “y/o” abarca tanto cualquier elemento arbitrario, como tambi6n la totalidad de las combinaciones de los elementos mencionados en el listado correspondiente.

10 Dentro de los alcances de la presente invenci6n, todas las indicaciones de cantidades est6n expresadas como datos en peso, a menos que se diga otra cosa.

15 La expresi6n “materiales s6lidos y sustancias activas” indica que adem6s de los materiales s6lidos presentes en forma s6lida en una composici6n l6quida tambi6n pueden encontrarse presentes otras sustancias, que en este caso reciben la denominaci6n de “sustancias activas” y que reci6n debido a una reacci6n qu6mica y/o debido a condiciones qu6micas y/o f6sicas modificadas se transforman en materiales s6lidos y que por ello, por ejemplo, gracias a sus grupos qu6micos ligados, intervienen en la formaci6n de un recubrimiento s6lido.

Dentro de los alcances de la presente invenci6n, la expresi6n “temperatura ambiente” designa una temperatura en el intervalo de 15 a 28 °C.

20 La expresi6n “tratamiento preliminar” se refiere a un tratamiento (= puesta en contacto de las superficies a ser recubiertas con una composici6n habitualmente l6quida), sobre la que a continuaci6n se aplica eventualmente despu6s de un recubrimiento sucesivo, otro recubrimiento para la protecci6n de la secuencia de capas y del objeto como, por ejemplo, por lo menos una laca.

El t6rmino “soluci6n” tambi6n abarca soluciones coloidales en el sentido descrito en R6mpp Lexikon Chemie bajo la designaci6n “Kolloidchemie”.

25 Dentro de los alcances de la presente solicitud, la expresi6n “recubrimiento sin corriente el6ctrica” significa que durante el recubrimiento de sustratos con una composici6n que contiene una soluci6n y/o dispersi6n (= suspensi6n y/o emulsi6n) – a diferencia del caso del procedimiento electrofor6tico conocido – para la formaci6n de una capa de activaci6n y/o de una capa sucesiva o bien desde afuera no se aplica ninguna tensi6n el6ctrica o en el caso de una realizaci6n predominantemente sin corriente el6ctrica del recubrimiento se aplica una reducida tensi6n el6ctrica auxiliar, que respalda el procedimiento y que eventualmente mejora la capa as6 formada, pero no desencadena una precipitaci6n ni reacci6n.

35 Dentro de los alcances de esta solicitud, la expresi6n “superficie(s) a ser recubierta(s)” se refiere a superficies de objetos en especial met6licas y/u org6nicas, que eventualmente pueden haber sido precubiertas, por ejemplo, con un recubrimiento met6lico basado, por ejemplo, en cinc o aleaci6n de cinc y/o con por lo menos un recubrimiento de una composici6n de tratamiento preliminar o de tratamiento como, por ejemplo, basada en cromato, Cr<sup>3+</sup>, fluoruros de complejos, compuestos de Ti, compuestos de Zr, silano/silanol/siloxano, polisiloxano, pol6meros/copol6meros org6nicos y/o sus productos de reacci6n. En muchas realizaciones, se recubre la misma parte constructiva y/o consecutivamente o al mismo tiempo a las superficies situadas en la misma instalaci6n de objetos met6licos y/u org6nicos. Por otra parte, en una misma carrocer6a pueden presentarse al mismo tiempo superficies de material sint6tico y superficies met6licas de diversos materiales como, por ejemplo, acero, acero cincado y/o aleaci6n de aluminio. Tambi6n es posible recubrir en una instalaci6n de recubrimiento un conjunto mixto de diversos materiales.

40 El t6rmino “silano” abarca tambi6n los silanoles y los siloxanos originados a partir de 6ste, por lo que tambi6n se utiliza la expresi6n “silano/silanol/siloxano”. Mientras que los silanoles se forman en contacto con humedad y agua, a partir de 6stos, en el agua y por secado, pueden formarse siloxanos.

45 Dentro de los alcances de esta solicitud, la expresi6n “capa de activaci6n” se refiere al recubrimiento formado con el agente de activaci6n tanto en estado mojado, como tambi6n en estado secado y/o reticulado. Esto incluye la pel6cula mojada del agente de activaci6n, la pel6cula seca, la pel6cula bien seca y la pel6cula eventualmente secada a elevada temperatura, la pel6cula eventualmente modificada qu6micamente, la pel6cula eventualmente fijada mediante un agente auxiliar de la fijaci6n y la pel6cula eventualmente reticulada a posterioridad por v6a t6rmica y/o por radiaci6n.

En calidad de sustancias activadoras en el agente de activaci6n, se utilizan en especial polielectrolitos y/o sales.

50 El t6rmino “activar” se refiere a la capacidad de, en una etapa de procedimiento subsiguiente como, por ejemplo, una etapa de inmersi6n, llevar una soluci6n y/o dispersi6n acuosas estables cerca de la superficie de la capa de activaci6n para la precipitaci6n, salificaci6n y/o precipitaci6n de sustancias activadoras. En el caso del procedimiento de acuerdo con la invenci6n, se crea con ello una condici6n previa de que es posible formar una capa sucesiva sobre la capa de activaci6n, sobre la capa de activaci6n remanente y/o sobre el sustrato liberado parcialmente o predominantemente

del agente de activación.

5 Dentro de los alcances de esta solicitud, el término "polielectrolito" describe compuestos solubles en el agua, aniónicos o catiónicos, con una cadena que generalmente es de gran longitud, que en especial como polímeros y/o copolímeros ramificados y/o lineales contiene una cadena, una espina dorsal o un dendrímero, y que puede presentar pesos moleculares en especial en el intervalo de 200 g/Mol a 20 millones g/Mol.

Las expresiones "latentemente aniónico" y "latentemente catiónico" se refieren a modos de comportamiento iónico parcialmente oculto y/o de presentación ocasional. Esto abarca sustancias con grupos fuertemente polarizantes tales como los alcoholes que a pesar de que de por definición no son iónicos, en el sentido de la presente solicitud pueden desencadenar una precipitación como, por ejemplo, los alcoholes polivinílicos o los polietilenglicoles.

10 Las expresiones "permanentemente aniónico" y "permanentemente catiónico" se refieren a modos de comportamiento iónicos que se presentan y/o que son manifiestos. Al respecto, dentro de los alcances de la presente solicitud el término "manifiesto" se refiere a los compuestos o átomos que disponen de iones o que de por sí son tales (por ejemplo, las sales metálicas). Por lo general, en el texto de la presente no se diferencia entre comportamiento latente y permanente.

15 Dentro de los alcances de la presente solicitud, la expresión "resistente a los enjuagues" da a entender que bajo las condiciones de la instalación correspondiente y de la secuencia del procedimiento, el recubrimiento, aplicado en cada caso en último término, como, por ejemplo: a) una capa de activación y/o b) una capa sucesiva, no es removido por completo, y con ello a) su efecto activador para el recubrimiento siguiente o bien b) para la capa sucesiva obtenida mediante precipitación, coagulación, salificación y/o deposición, no se elimina por completo. Así, por ejemplo, es posible formar un recubrimiento eventualmente secado, preferentemente un recubrimiento cerrado.

20 Dentro de los alcances de esta solicitud, las expresiones "precipitación" y "reacción de precipitación" describen reacciones químicas, en las que los eductos en un solvente como en especial agua, se hallan presentes en forma disuelta y/o dispersa y en las que por lo menos un producto de reacción es insoluble o difícilmente soluble en dicho solvente.

25 Durante la precipitación se refuerza una estabilización.

30 Dentro de los alcances de esta solicitud, el término "coagulación" se refiere a la aglomeración de partículas, es decir la eliminación por lo menos parcial de condiciones coloidales y/o finamente divididas como, por ejemplo, una segregación y/o aglomeración en especial de sustancias coloidales, suspendidas y/o emulsionadas, la quimicoagulación por ácidos y lejías, la precipitación de anfolitos en el punto isoeléctrico y/o la sedimentación de sustancias por coagulación por ultrasonido. La coagulación es frecuentemente una etapa parcial de la precipitación de productos de sedimentación y de partículas muy finas.

El término "precipitación" se refiere en especial a un movimiento de separación y de deposición de partículas ya presentes en la composición acuosa. La precipitación puede reforzarse por una coagulación de las partículas y también puede afectar partículas coloidales, sedimentaciones y/o la formación de una deposición.

35 Dentro de los alcances de la solicitud, el término "salificación" describe la formación de una sal por formación de un producto de precipitación y/o sedimentación, generalmente cristalino.

El término "formulación" comprende mezclas de múltiples componentes tales como composiciones acuosas, que han sido específicamente compuestas y, por ejemplo, ajustadas como formulación de laqueado con propiedades determinadas.

40 Dentro de los alcances de la presente invención, el término "polímero(s)" se refiere a oligómero(s), polímero(s) y copolímero(s), sus mezclas y en especial también su composición en base orgánica o predominantemente orgánica.

Por lo general, dentro de los alcances de esta solicitud, el o los polímeros se encuentran presentes predominantemente o totalmente como polímero(s) y/o copolímero(s).

45 Dentro de los alcances de esta solicitud, el término "copolímero" describe polímeros compuestos de dos o más unidades monoméricas de diferentes tipos. En este contexto, los copolímeros pueden subdividirse en cinco clases, como se explica a base de un polímero binario, ensamblado con dos comonomeros A y B distintos:

1. Copolímeros estadísticos, en los que la división de ambos monómeros en la cadena, en la espina dorsal y/o en el dendrímero, es aleatoria: (AABABBBABAABBBABBABAB...);

50 2. Copolímeros de gradiente, en principio similares a los copolímeros estadísticos, pero con una porción modificable de un monómero en el desarrollo de la cadena, de la espina dorsal y/o del dendrímero: (AAAAABAABBAABABBBBAABBBBB);

3. Copolímeros alternados con una disposición regular de los monómeros a lo largo de la cadena, de la espina dorsal, del dendrímero: (ABABABABABABABABAB...);

4. Copolímeros de bloque consistentes en secuencias o bloques más largos de cada monómero (AAAAAAAAABBBBBBBBBBBB...), en cuyo caso, y en función del número de bloques, se habla también de copolímeros dibloque, tribloque, multibloque;

5. Copolímeros de injerto, en los que los bloques y/o monómero han sido injertados en el bloque, en la cadena y/o en el dendrímero de otro monómero.

Dentro de los alcances de la presente invención, el término "derivado" se refiere a una sustancia derivada de estructura similar con respecto a una sustancia fundamental correspondiente. Los derivados son materiales cuyas moléculas, en lugar de por lo menos un átomo de hidrógeno o de por lo menos un grupo funcional, tienen por lo menos otro átomo o por lo menos otro grupo de átomos y/o en los que uno o más átomos/grupos de átomos han sido removidos.

10 Dentro de los alcances de la presente solicitud, la expresión "(met)acrilo" ha de abarcar metacrilo, acrilo y/o las mezclas de ambos.

La expresión "partícula compuesta" se refiere a partículas ensambladas de diferentes sustancias y que frecuentemente presentan una composición especialmente optimizada.

15 La expresión "partícula insoluble en el agua", dentro de los alcances de esta solicitud significa que la solubilidad de la partícula en el agua es tan reducida, que no se presenta ningún traspaso de partes componentes individuales de las partículas como en la estabilización de la adherencia a la superficie de las partículas y/o dentro de un día se presentan reducidas cantidades de la sustancia de las partículas en la fase acuosa a temperatura ambiente de hasta 10% en peso, preferentemente de hasta el 5% en peso, de hasta el 2% en peso o de hasta el 1% en peso. Entre dichas partículas insolubles en el agua figuran también las "partículas estabilizadas", en las que la estabilización tiene lugar en la fase acuosa y/o se encuentra presente de antemano. La estabilización puede estar ajustada a la superficie de las partículas, por ejemplo, mediante un agente de emulsión no iónico y/o iónico, con iones, con un agente de elución y/o con un agente de espesamiento.

20 Dentro de los alcances de la presente invención, la expresión "de cadena larga" abarca cadenas de átomos de carbono con 4 o más, preferentemente 4 a 20, en especial de 6 a 18, átomos de carbono.

## 25 Descripción detallada

Dentro de los alcances de la presente invención, en el procedimiento para recubrir superficies de objetos, que eventualmente puede haber sido prerrecubiertas (= superficie a recubrir), se empieza por activar las superficies a ser recubiertas con un agente de activación. En este contexto, mediante el agente de activación, sobre la superficie que debe ser recubierta se configura una capa resistente a los enjuagues (= capa de activación) con una primera composición acuosa, preferentemente con una composición acuosa estable en forma de una solución y/o dispersión (= suspensión y/o emulsión). A tal efecto, mediante, por ejemplo, el potencial de precipitación aniónico se ocasiona una reacción de precipitación, una coagulación, una salificación, de sustancias disueltas en un solvente y/o una precipitación de partículas y/o de partículas coloidales, muy finas y/o finas. A continuación se configura una segunda capa, eventualmente resistente a los enjuagues (= capa sucesiva = capa de precipitación) sobre la superficie activada (= recubierta con sustancia activadora). Dado que en este caso los iones polivalentes y/o las moléculas con varias funciones aniónicas o varias funciones catiónicas (moléculas polifuncionales) pueden presentar un potencial de precipitación mayor y pueden coagular más fuertemente que los aniones univalentes, que los cationes univalentes y/o que las moléculas monofuncionales, se refieren los mencionados en primer término en un agente de activación. Esto rige también para iones y moléculas de carga opuestas en un electrolito.

40 De manera sorprendente se ha comprobado que también los polielectrolitos aniónicos pueden llevar a la precipitación de una dispersión aniónicamente estabilizada.

45 De manera preferible, el procedimiento de acuerdo con la invención puede destacarse por el hecho de que los iones, complejos y/o compuestos de la capa de activación pueden ingresar por difusión en la composición acuosa para configurar la capa sucesiva y/o pueden llegar a interactuar y/o reaccionar y/o la primera capa (= capa de activación) se disuelve y/o libera por lo menos parcialmente, no siendo absolutamente necesario que se absorba sustancia de la primera capa en la capa sucesiva.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la segunda composición acuosa para configurar una capa sucesiva (= capa de precipitación) puede contener preferentemente por lo menos una sustancia precipitable, por lo menos un tipo de partícula precipitable y/o por lo menos un compuesto precipitable.

50 En realizaciones de acuerdo con la invención individuales, para la configuración de una capa de activación puede aplicarse preferentemente a título adicional una tensión eléctrica adicional, preferentemente inferior a 100 V, teniendo la tensión auxiliar como efecto una migración de iones, pero no una precipitación, ni una sedimentación y/o tampoco una salificación. Esta tensión auxiliar puede acelerar la formación de la capa de activación y/o mejorar la calidad de la capa

55

En el procedimiento de acuerdo con la invención, puede la por lo menos una sustancia precipitable, la por lo menos un tipo de partícula precipitable y/o el por lo menos un compuesto precipitable llevar a cabo, preferentemente con los iones, complejos y/o compuestos de la capa de activación, una reacción de precipitación y/o una reacción de salificación, formándose una capa sucesiva consistente en sustancias precipitadas y/o sedimentadas sobre la capa de activación.

En un procedimiento de acuerdo con la invención preferido, es posible transformar la capa sucesiva en una película y/o se la puede reticular, es posible tratar químicamente y/o térmicamente la capa sucesiva, para aplicar las sustancias al sustrato y/o para fijarlas, y/o es posible recubrir la capa sucesiva a su vez.

Los objetos a ser recubiertos pueden ser de cualquier material arbitrario. Es preferible que los objetos presenten superficies de metal, aleación, material sintético, material compuesto, material de origen natural, vidrio y/o cerámica. Como objeto también puede servir cualquier objeto metálico que ha de protegerse contra la corrosión. Sin embargo, en principio también puede tratarse todos los objetos consistentes en por lo menos un material sintético, material compuesto, material natural, vidrio, cerámica y/o material metálico como también sus combinaciones, que eventualmente ya hayan sido recubiertos y/o que ahora han de ser recubiertos, por ejemplo, es posible recubrir elementos de material sintético como, por ejemplo, para carrocerías, paragolpes, aparatos y partes de edificios de una manera de acuerdo con la invención. Los elementos de materiales metálicos también pueden estar unidos con otros materiales tales como, por ejemplo, material sintético.

En principio, como superficies o bien sustratos pueden emplearse en la etapa I todo tipo de materiales, eventualmente también de varios materiales diferentes tipos adyacentes y/o consecutivos mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Los materiales metálicos posibles abarcan fundamentalmente todos los tipos de materiales metálicos en especial aquellos de aluminio, hierro, cobre, magnesio, titanio, cinc, estaño y/o sus aleaciones con un contenido de aluminio, hierro, acero, cobre, magnesio, níquel, titanio, cinc y/o estaño. Las superficies de los materiales de trabajo también pueden eventualmente haber sido precubiertas y/o serlo, por ejemplo, con cinc o con una aleación que contiene aluminio y/o cinc. El sustrato metálico puede eventualmente estar unido con una parte constructiva de material sintético.

Como objetos a ser recubiertos pueden fundamentalmente utilizarse todo tipo de objetos, en especial aquellos consistentes en por lo menos un material de trabajo metálico y/o con por lo menos un recubrimiento metálico.

Los objetos especialmente preferidos son especialmente cintas (espirales), chapas, partes como, por ejemplo, partes pequeñas, componentes plegados, componentes de forma complicada, perfiles, varillas y/o alambres de metal y/o de aleación.

En diversas realizaciones los sustratos han sido recubiertos, por ejemplo, con por lo menos un recubrimiento, de por lo menos un recubrimiento metálico, no metálico-inorgánico u orgánico, por ejemplo, de una capa cincada al fuego, de una capa de aleación de cinc o de una capa de aleación de aluminio, con por lo menos una capa de tratamiento preliminar, por ejemplo, a base de fosfato, silano/silanol/siloxano, compuesto de titanio y/o compuesto de circonio, por lo menos un recubrimiento aplicado por vía electrolítica de, por ejemplo, una capa de anodización, por lo menos una capa aplicada posteriormente para el sellado y/o modificación del recubrimiento subyacente, por lo menos un recubrimiento orgánico de, por ejemplo, una capa de imprimación y/o de una capa de laca. También sobre, por ejemplo, sustratos orgánicos es posible aplicar, por ejemplo, por lo menos un recubrimiento, por ejemplo, una capa antiestática, capa metálica, capa de laca y/o capa de sellado.

En el caso de un tratamiento preliminar previo, antes de la activación de una superficie con un agente de activación, es posible en caso de necesidad limpiar mediante álcali la superficie a ser tratada, decaparla con ácido y/o enjuagársela con agua, y eventualmente ponerla en contacto con una composición para tratamiento preliminar; esto último en especial para configurar una capa de conversión. A continuación las superficies así tratadas y/o recubiertas pueden recubrirse eventualmente con una imprimación y/o con una capa de protección eventualmente conformable, en especial con una imprimación de protección contra la corrosión, y/o eventualmente se las puede recubrir con aceite. Un aceitado sirve en especial para la protección transitoria de las superficies, en especial metálica, tratada y/o recubierta, por ejemplo, cuando dichas superficies han de ser almacenadas temporalmente.

Como tratamiento preliminar es esencialmente posible cualquier tipo de tratamiento preliminar. Pueden emplearse, por ejemplo, composiciones de tratamiento preliminar a base de fosfato, fosfonato, silano/silanol/siloxano, polisiloxano, compuestos lantánidos, compuestos de titanio, compuesto de hafnio, compuesto de circonio, partículas de cinc, ácidos tales como ácidos vinilfosfóricos, sales metálicas, vidrio soluble y/o polímeros orgánicos.

En muchas realizaciones es necesario limpiar en primer término los sustratos metálicos y/o los recubrimientos metálicos, por ejemplo, mediante una limpieza alcalina como, por ejemplo, desengrasado, y/o mediante un decapado ácido, debiéndose seguidamente enjuagar con agua. Por lo general, cuando se haya fabricado un sustrato metálico fresco y/o se haya aplicado un recubierto metálico fresco, no es necesario limpiar. Por lo demás, en muchas realizaciones se recomienda limpiar otras superficies de otro tipo, por ejemplo, de materiales sintéticos, para remover la suciedad y el polvo, y eventualmente aplicar un tratamiento antiestático.

- La activación sirve para la preparación del sustrato que ha de ser recubierto con una capa sucesiva, en donde la por lo menos una sustancia activadora de la capa de activación o la capa de activación remanente después de un enjuague, contribuye a una precipitación, salificación y/o precipitación de partículas, con lo cual se forma una capa sucesiva. En muchas realizaciones es deseable que la capa sucesiva presente una película seca con un espesor lo más elevado posible y que preferentemente sea configurada en una sola etapa del procedimiento.
- En el procedimiento de acuerdo con la invención, la por lo menos una capa de activación se configura con el agente de activación acuoso, que contiene por lo menos una sustancia activadora. La capa de activación es preferentemente resistente a los enjuagues.
- El agente de activación y/o la capa de activación formada con ella contiene(n) como sustancia(s) activador(as) por lo menos un polielectrolito, por lo menos un polielectrolito químicamente modificado, por lo menos una sal inorgánica, por lo menos una sal orgánica, por lo menos un formador de complejos, por lo menos un complejo, por lo menos un ácido o por lo menos una base, que no se influyen recíprocamente. La por lo menos una sustancia activadora funciona preferentemente como agente de precipitación, como agente de salificación y/o como agente para la deposición.
- En este contexto, los polielectrolitos son preferentemente compuestos aniónicos solubles en agua con cadena predominantemente larga. Se trata en especial de un polímero y/o copolímero orgánicos, que presentan una cadena, una espina dorsal y/o un dendrímero. En muchas realizaciones se trata de polímeros ramificados y/o lineales y/o de copolímeros ramificados y/o lineales. Los polielectrolitos presentan frecuentemente pesos moleculares en el intervalo de 200 g/Mol a 20 millones de g/Mol, preferentemente en el intervalo de 500 g/Mol a 12 millones de g/Mol, de 2.000 g/Mol a 8 millones de g/Mol o de 12.000 g/Mol a 5 millones de g/Mol, de manera especialmente preferida en el intervalo de 50.000 g/Mol a 3 millones de g/Mol o de 200.000 g/Mol a 2 millones de g/Mol. En algunas realizaciones los polielectrolitos pueden presentar pesos moleculares en el intervalo de 1.000 a 800.000 g/Mol, de 8.000 a 300.000 g/Mol o de 30.000 a 150.000 g/Mol. En algunas otras realizaciones los polielectrolitos pueden presentar pesos moleculares en el intervalo de 12.000 a 16.000.000 g/Mol, de 28.000 a 14.000.000 g/Mol, de 80.000 a 9.500.000 g/Mol o de 120.000 a 7.000.000 g/Mol.
- En este aspecto, en el caso de los polielectrolitos fuertemente solubles en agua puede ser útil tomar medidas para mejorar la resistencia al enjuague, por ejemplo, mediante una modificación química de los electrolitos, mediante la adición de un agente de fijación auxiliar como, por ejemplo, un mediador de la adherencia y/o un agente de espesamiento, mediante un secado intermedio y/o con una reticulación del polielectrolito.
- En especial, por lo menos un polielectrolito y/o por lo menos un componente de un polielectrolito pueden estar modificados químicamente, por ejemplo, mediante grupos de adherencia, por ejemplo, procedentes de una reacción de un polielectrolito y/o de la etapa preliminar de un polielectrolito con un mediador de la adherencia y/o con grupos mediadores de la adherencia, por ejemplo, para incorporar grupos químicos y/o mediante la polimerización y/o mediante la copolimerización.
- Como modificaciones de polielectrolitos han demostrado ser especialmente útiles los polielectrolitos con grupos de adherencia.
- Como grupos de adherencia que median la adherencia de polielectrolitos aniónicos pueden servir los grupos químicos seleccionados del grupo consistente en silanos como también en silanoles y/o siloxanos formados a partir de los mismos como en base de alcoxisilanos, aminosilanos, epoxisilanos y vinilsilanos. Al respecto debe tenerse en cuenta que si bien los grupos funcionales para diversos grupos de adherencia, entre los mencionados pueden presentarse diferencias de adherencia debidas a la estructura terciaria.
- En principio, los grupos de adherencia pueden estar/ser vinculados mediante reacciones de adición y/o de sustitución covalentemente con reacciones usuales conocidas de la persona experta como, por ejemplo, mediante en cada caso una reacción de esterificación, un acoplamiento, un enlace doble y/o un alcohol, a un polielectrolito. Como silanos, lo que incluye los silanoles y/o siloxanos (= silanos/silanoles/siloxanos) correspondientemente formados a partir de los silanos, son especialmente adecuados los alcoxisilanos con por lo menos un grupo epoxi, con por lo menos un grupo isocianato y/o con por lo menos un enlace doble de acción radical. Es preferible que para la formación de una capa de activación se utilice por lo menos un polielectrolito modificado, que ha sido modificado mediante un silanos/silanol/siloxano con un grado de condensación en el intervalo de 1 a 30 o de 1 a 20 unidades monoméricas por molécula. En términos generales, en este contexto estos compuestos de silicio pueden ser/estar acoplados por intermedio de en cada caso por lo menos un grupo amino, un grupo carboxilo, un grupo isocianato, un grupo epoxi, un grupo hidroxilo y/o por intermedio de por lo menos un enlace doble a la cadena, espina dorsal y/o dendrímero del polielectrolito.
- Como derivados de polielectrolitos han demostrado ser especialmente útiles los polielectrolitos con grupos silano/silanol/siloxano, los grupos polisiloxano como también sus oligómeros, polímeros y copolímeros de cadena de longitud media y/o larga (= con más de 4 átomos de carbono) de polielectrolitos modificados por polímeros hidrófobos. También los derivados pueden de múltiples maneras ser copolímeros como, por ejemplo, en especial mediante la adición durante la polimerización de grupos de acoplamiento conocidos de la persona experta, en especial aziridinas con en especial epóxidos, alcoholes, amidas, ésteres, isocianatos, iminas, ácidos carboxílicos, tioles, acrilatos,



metacrilatos, vinilos, sustancias multifuncionales con enlaces dobles reactivos y/o mediante enlaces triples reactivos.

De manera sorprendente se ha descubierto que en muchas combinaciones los polielectrolitos individuales con una composición acuosa catiónica o aniónica para configurar una capa sucesiva, pueden actuar, en función de la estabilización de la composición acuosa anteriormente mencionada, en su carácter de efecto, tanto catiónicamente como también aniónicamente, es decir, con las mismas sales puede actuar fundamentalmente una vez la parte catiónica y otra vez la parte aniónica sobre el recubrimiento sucesivo.

Cuando la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva está estabilizada catiónicamente, será la parte aniónica de la sal la que efectúa, por ejemplo, la precipitación. Cuando la composición acuosa para formar la capa sucesiva está estabilizada aniónicamente, será la parte catiónica de la sal la que efectúa, por ejemplo, la precipitación. En este caso, el tipo de estabilización, decide si la acción precipitadora de la sal es de naturaleza catiónica y si se encuentran presentes sales de acción aniónica o catiónica. Esto se debe a que en este caso los agentes de emulsión también presentes, deciden acerca de la acción aniónica o catiónica y/o los grupos iónicos también presentes como, por ejemplo, los carboxilatos deciden acerca de la acción aniónica o, por ejemplo, los compuestos de amonio cuaternario deciden sobre la acción catiónica. Los agentes de emulsión son parte y aun un componente principal de la estabilización de las partículas y/o de las dispersiones, que pueden encontrarse presentes en forma aniónica o catiónica. La estabilización iónica se debe sea a los grupos iónicos que han sido incorporados directamente en el polímero, y/o sea de agentes de emulsión iónicos. Los agentes de emulsión presentan una parte hidrófila, que tiene sea un carácter catiónico sea un carácter aniónico y por lo tanto deciden si las partículas estabilizadas por ellos y/o la dispersión estabilizada por ellos presenta un carácter aniónico o catiónico.

El agente de activación que contiene el polielectrolito aniónico puede adoptar valores de pH muy diferentes, preferentemente en el intervalo de 3 a 12, en especial un valor de pH en el intervalo de 3 a 12, en especial de 4 a 11 o de 6 a 10. El valor de pH aplicable de la sustancia activadora es a veces muy específico en cuanto a sustancias y es fundamentalmente conocido.

La composición acuosa (= agente de activación) para formar la capa de activación presenta preferentemente un valor de pH en el intervalo de 2 a 12, de 3 a 11, o de 3,5 a 10, siendo frecuentemente ventajoso no decapar la superficie del sustrato o no decaparla más fuertemente y atacarla (los pH de valor bajo o elevado decapan y crean superficies metálicas activadas de buena reactividad) En especial, cuando el agente de activación contiene por lo menos un polielectrolito aniónico, es preferible que su pH se encuentre en el intervalo de 3 a 12 o de 5 a 10, de manera especialmente preferida de 6 a 9. La composición, con la cual se aplica un agente de activación, tiene preferentemente un pH en el intervalo de 4 a 7.

Para la elección del valor del pH y de la concentración de la composición del agente de activación es preferible que se trate de una solución estable, de una dispersión estable y/o que el polielectrolito con el valor de pH elegido y con su concentración todavía se encuentre presente en forma de polimeros y no solamente en forma de moléculas sin carga.

Además de ello, en caso de necesidad los agentes de activación pueden contener además del agua y de las sustancias activadoras, otras sustancias tales como alcoholes y/o agentes de espesamiento como, por ejemplo, celulosa, polisacáridos, goma de gelano, goma de xantano y/o polisiloxanos, preferentemente con un contenido total en el intervalo de 0,05 a 10 g/L o de 0,3 a 6 g/L. Además de ello, el agente de activación y/o la capa de activación puede contener otras sustancias tales como rellenos, mezclas con compuestos y agentes adyuvantes tales como, por ejemplo, sustancias formadores de capas tales como silicatos estratificados, agentes para adaptar el valor del pH, mediadores de la adherencia como, por ejemplo, silanos, agente de humectación como, por ejemplo, agentes tensoactivos, agentes de estabilización, agentes de tixotropía, agentes de espesamiento, agentes de reticulación, agentes antiespumantes, agentes de conservación, biocidas y/o agentes para adoptar el valor del pH a valores más bajos o más elevados. Además, en varias realizaciones es preferible que el agente de activación y/o la capa de activación contengan además de ello también en cada caso por lo menos un polímero orgánico, por lo menos una amina, por lo menos un tipo de partículas inorgánicas y/u orgánicas y/o por lo menos un colorante.

Es preferible que las sustancias del agente de activación y/o de la capa de activación, en especial el polielectrolito, sean predominantemente solubles en el agua o completamente solubles en el agua, o que por lo menos una parte de las diversas sustancias del agente de activación y/o de la capa de activación sea soluble en el agua. Esto se debe a que puede ser difícil obtener una capa de activación resistente a los enjuagues. En especial la solubilidad en el agua, pero también el comportamiento higroscópico y/o comportamiento promotor de la corrosión de las soluciones electrolíticas solubles eléctricamente conductoras han contribuido a que en el campo industrial de la protección contra la corrosión raramente se emplean polielectrolitos como componente principal de un recubrimiento de protección contra la corrosión.

Es preferible que el agente de activación contenga un contenido de por lo menos una sustancia activadora como polielectrolito en el intervalo de 90 a 100% en peso o de 95 a 99% en peso de las sustancias sólidas y activas.

El contenido en por lo menos una sustancia activadora en la primera composición acuosa (= agente de activación) se encuentra frecuentemente en el intervalo de 0,01 a 500 g/L. Es preferible que este contenido se halle en el intervalo de

1 a 400 g/L, de 3 a 300 g/L, de 5 a 240 g/L, de 8 a 180 g/L, de 12 a 150 g/L, de 18 a 120 g/L, de 24 a 96 g/L o de 30 a 70 g/L. En muchas realizaciones este contenido se halla en el intervalo de 0,5 a 200 g/L, de 0,8 a 150 g/L, de 1,2 a 120 g/L, de 2 a 90 g/L, de 4 a 80 g/L, de 5 a 70 g/L, de 6 a 60 g/L, de 8 a 50 g/L, de 10 a 40 g/L o de 20 a 30 g/L. El contenido en por lo menos una sustancia activadora y en los otros materiales sólidos y activos contenidos en la primera composición acuosa se halla frecuentemente en el intervalo de 0,01 a 500 g/L. Es preferible que este contenido se halle en el intervalo de 1 a 420 g/L, de 3 a 320 g/L, de 5 a 260 g/L, de 8 a 210 g/L, de 12 a 170 g/L, de 18 a 140 g/L, de 24 a 110 g/L, de 30 a 90 g/L o de 40 a 65 g/L. Es preferible que el agente de activación contenga un contenido de polielectrolitos en el intervalo de 90 a 100 % en peso, o de 95 a 99 % en peso, de materiales sólidos y activos.

El agente de activación muestra preferentemente un contenido de por lo menos un polielectrolito aniónico en el intervalo de 0,02 a 400 g/L, de 1 a 250 g/L, de 10 a 180 g/L, de 30 a 140 g/L o de 50 a 110 g/L; sin embargo, en muchas realizaciones el intervalo es de 0,5 a 60 g/L, de 2 a 40 g/L o de 6 a 25 g/L.

Cuando el contenido total de sustancia activadora en el agente de activación es menor de 0,01 g/L, se deposita habitualmente una capa de activación demasiado reducida. Cuando el contenido total de sustancias o de sustancias activadoras en el agente de activación es superior a 500 g/L, la solución será usualmente demasiado viscosa para que sea posible un recubrimiento homogéneo de la pieza de trabajo.

En muchas realizaciones, en el procedimiento de acuerdo con la invención, en conjunto durante la aplicación de la activación para una fabricación en serie debe prestarse atención a que el valor del pH de la solución del baño del agente de activación como también el contenido de sustancias sólidas y activas de las sustancias activadoras se mantenga constante en un intervalo reducido, tal como +/- 0,5 punto para el valor de pH y/o +/- el 20% o el 10% en cuanto al contenido de sustancias sólidas y activas. Si durante la aplicación de la activación se tienen en cuenta los valores límite descritos, puede formarse una capa con un espesor especialmente uniforme y reproducible. Además, es preferible prestar atención a que no se arrastren porciones de la solución limpiadora en la pileta de activación. El recubrimiento con una capa de activación puede tener preferentemente lugar a temperaturas de entre 5 y 95°, preferentemente a temperatura ambiente o a temperaturas entre 15 y 50 °C. En este contexto, en varias realizaciones el sustrato puede presentar una temperatura en el intervalo de 10 a 180 °C y en especial en el intervalo de 40 a 120 °C o de 60 a 90 °C.

La capa de activación puede aplicarse, por ejemplo, mediante laminado, inundación, rasquetado, rociado, salpicado, pintado e inmersión, como también, por ejemplo, mediante inmersión de la composición acusado y/o del sustrato a elevada temperatura, y eventualmente mediante escurrimiento, por ejemplo, mediante un rodillo. Para esta puesta en contacto y recubrimiento se prefiere también una aplicación mediante un procedimiento de inmersión.

Para determinadas secuencias de procedimientos e instalaciones industriales es especialmente ventajoso que se forme por lo menos una capa de activación resistente a los enjuagues sobre el sustrato. La capa de activación resistente a los enjuagues también pueden formarse a partir de por lo menos dos capas de activación aplicadas consecutivamente, eventualmente con un secado intermedio después de la primera capa de activación, caso éste en el que esta capa de activación y sus agentes de activación presentan eventualmente diferentes composiciones químicas.

Durante un enjuague del sustrato recubierto con el agente de activación, la capa de activación debía ser removida lo menos posible y no puede removerse por completo. Esto se debe a que es ventajoso que la capa de activación para las instalaciones industriales utilizadas y para las secuencias de procedimiento utilizadas sea suficientemente resistente a los enjuagues. Durante el enjuague de la capa de activación es necesario que ésta no se remueva por completo durante el enjuague ni se desprenda. Por ello es deseable que la capa de activación sea lo suficientemente resistente a los enjuagues, para después del enjuague todavía presentar una capa con un espesor residual (= capa de activación remanente).

Al respecto se prefiere especialmente aplicar una capa de activación lo más resistente posible al enjuague. La resistencia al enjuague recibe la influencia favorable, por ejemplo, de la etapa de secado intermedio después de la activación, de la modificación química del polielectrolito, de la elección de sales/iones/compuestos multivalentes y/o de la elección de sales difícilmente solubles. Por otra parte, es también posible acrecentar la resistencia al enjuague de la capa de activación de manera manifiesta haciendo que la capa de activación será sometida a un secado intermedio antes del enjuague. Al respecto, el secado intermedio puede ser un secado ligero o un secado amplio o completo.

Como alternativa puede ser recomendable calentar la capa de activación antes del enjuague, modificarla químicamente por lo menos parcialmente, por ejemplo, mediante salificación, por ejemplo, mediante la formación de una sal difícilmente soluble en agua en especial en la superficie de la capa de activación, y/o fijarla. Además, es posible que la capa de activación presente para el enjuague otra temperatura y/u otro valor de pH que los del líquido de enjuague. Cada variante y cada combinación arbitraria de todos estas medidas pueden ayudar a reducir o aun evitar la remoción del agente de activación especialmente bien soluble en el agua desde la capa de activación.

Un tipo de mejora de la resistencia al enjuague de la capa de activación puede tener lugar mediante agentes mediadores de la adherencia y/o mediante grupos químicos mediadores de la adherencia. Una segunda posibilidad es la utilización de una tensión eléctrica auxiliar durante la aplicación de una capa de activación de, por ejemplo, menos

de 100 V o de menos de 60 V o de menos de 30 V o igual a 5 V, en donde una tensión eléctrica eventualmente se utiliza solamente como tensión auxiliar, pero que no desencadena una sedimentación. Al respecto, se prefiere de manera especial una tensión auxiliar inferior a 2,5 V, inferior a 1 o inferior a 0,5 V, en especial como tensión continua, siendo preferible que no circule ninguna corriente. En caso de haber un flujo de corriente eléctrica, la intensidad de la corriente eléctrica es inferior a 0,1 A/dm<sup>2</sup> o preferentemente inferior a 0,01 A/dm<sup>2</sup>. Con ello la tensión auxiliar puede causar, por ejemplo, una migración iónica, pero no una precipitación, una sedimentación ni una salificación. Esta tensión auxiliar puede acelerar y/o mejorar la formación de la capa. Sin embargo, en la mayoría de las realizaciones no se aplica ninguna tensión eléctrica exterior. Cuando haya de aplicarse una laca de inmersión, puede trabajarse sin red eléctrica o eventualmente con solamente una tensión eléctrica auxiliar, pero la tensión auxiliar, a diferencia del caso de una laca de electroinmersión, no se utiliza para causar una precipitación, sedimentación o salificación de una composición acuosa. Una tensión eléctrica auxiliar tiene manifiestamente como efecto una migración de las partículas y con ello una elevación de la concentración, por ejemplo, de la sustancia que debe precipitarse y/o de las partículas que deben coagularse, pero no efectúa ninguna separación entre el agua y las sustancias contenida en ella debido al campo eléctrico y corriente eléctrica, como es el caso de un laqueado por electroinmersión. Por otra parte, el líquido de enjuague también puede contener un agente auxiliar de fijación para fijar y/o modificar el agente de activación, por ejemplo, mediante un intercambio de sales.

Dado que durante un proceso de enjuague frecuentemente se elimina una parte del recubrimiento fresco, es ventajoso verificar el contenido residual de la capa de activación, por ejemplo, en elementos químicos, mediante análisis de fluorescencia de rayos X (RFA, Röntgenfluoreszenzanalyse), en especial ante la aplicación de un recubrimiento sucesivo. Al respecto, el límite de detección inferior para los elementos silicio, titanio, circonio o manganeso se halla en el orden de magnitud de 1 mg/m<sup>2</sup> del límite inferior. Por ello, es posible evaluar también en base a los valores de medición del RFA la resistencia al enjuague de la capa de activación mediante la aplicación de condiciones de procedimiento adecuados, como se indica en los ejemplos

Las sustancias activadoras especialmente preferidas en un agente de activación aniónico son los polímeros y/o copolímeros orgánicos, que presenten una cadena, una espina dorsal y/o un dendrímero a base de ácidos poliacrílicos.

Los ácidos polifosfóricos son también poderosos agentes de precipitación.

Un secado intermedio de una capa de activación en especial recién aplicada antes del enjuague es una posibilidad de formar una capa de activación resistente contra un enjuague. Este tipo de inmovilización puede conducir a que durante un enjuague estandarizado se desprende o se remueve por enjuague una cantidad inferior que en el caso de las capas de activación que no hayan experimentado un secado intermedio, por lo que se dispone de una capa de activación residual más gruesa para la subsiguiente activación. Al respecto, el engrosamiento de la capa de activación, el contenido de agua reducido o ausente en la capa de activación, la formación más evidente del área límite sobre la capa de activación, pueden tener como efecto una cristalización o una cristalización más fuerte del agente de activación y/o la formación de una película y/o la humectación de las sustancias de la capa de activación. En especial, en el caso de las capas de activación basadas en sal es frecuentemente necesario un secado intermedio. Como alternativa o adicionalmente a un secado intermedio es posible aplicar un agente de activación, que contenga por lo menos una sustancia modificada con grupos de adherencia tales como polielectrolitos modificados con grupo de adherencia y la capa de activación formada con ella experimenta un desprendimiento y/o remoción en una amplitud menor en comparación con una capa de activación con sustancias no modificadas.

El enjuague puede servir para remover las sustancias excedentes y/o las impurezas tales como sales y/o agente de activación que no se haya secado a pesar del proceso de secado.

Como líquido de enjuague sirve especialmente agua o una solución acuosa diluida, en especial agua desionizada.

Dado que en las profundizaciones de sustratos a ser recubiertas de conformación compleja como, por ejemplo, carrocerías en la industria automotriz, un agente líquido tal como, por ejemplo, un agente de activación o una composición para la formación de una capa sucesiva eventualmente no es evacuada por completo después del recubrimiento, es posible que sin una etapa de enjuague subsiguientes, por ejemplo, mediante un enjuague con agua, se presente una acumulación de agente de activación y a recubrimientos excesivamente gruesos en estas profundizaciones y a salpicaduras, que pueden conducir a irregularidades y a defectos de laqueado. Por ello es ventajoso que los sustratos recubiertos con un agente de activación y/o con una capa sucesiva sean sometidos a un enjuague después de su recubrimiento. A tal efecto se utiliza en especial agua, agua desionizada o una solución acuosa de enjuague. La solución acuosa de enjuague puede contener, por ejemplo, una sal, un ácido, un compuesto básico y/o un agente auxiliar tal como, por ejemplo, un agente de reticulación. De esta manera es posible influir en, y/o modificar, la superficie de la capa a ser enjuagada, por vía química.

Otra posibilidad de mejorar la resistencia de la capa de activación contra el enjuague, consiste en optimizar las condiciones del enjuague en base al tipo de enjuague, la velocidad del enjuague, la cantidad del enjuague, la intensidad del enjuague, la duración del cuadro, y/o el flujo.

En cuanto al enjuague de una capa de activación resistente a los enjuagues se desea que después del enjuague

- subsistan por lo menos 5 nm = 0,005 µm o por lo menos 0,02 µm del espesor original o eventualmente generable de la película seca - por cuanto frecuentemente no se seca lo suficientemente para producir una película seca - medido bajo el microscopio electrónico de retícula. Habitualmente, este espesor residual de la capa es suficiente para la activación. Es preferible que el espesor de la capa residual de la capa de activación subsistente después del enjuague sea de 0,02 a 5 µm o de 0,05 a 2,5 µm o de 0,1 a 1,5 µm o de 0,2 a 1 µm. Frecuentemente se desprenden de aproximadamente el 5 al 95%, muchas veces del 20 al 80 % o del 40 a 60 % del espesor original de la película seca durante el enjuague de la capa de activación.
- 5 En muchas realizaciones subsiste el 80 al 100% de la capa de activación original durante el enjuague y después del enjuague.
- 10 En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención un enjuague de la capa de activación y/o un enjuague de la capa sucesiva puede tener lugar preferentemente con un líquido de enjuague acuoso en forma de una corriente o en forma corriente, por ejemplo, mediante un enjuague de remoción, enjuague por chorro y/o enjuague de inmersión. El enjuague puede efectuarse en especial como enjuague de inmersión preferentemente por inmersión en un baño en reposo o bajo agitación, como enjuague de chorro, por ejemplo, mediante chorro sobre la superficie a ser enjuagada.
- 15 En caso de necesidad, para cada tipo de enjuague puede enjuagarse varias veces, por ejemplo, por lo menos una vez con agua desionizada.
- Los contenidos residuales de la capa de activación que se hallan contenidos después de por lo menos un enjuague con en especial agua desionizada, significan que a pesar de un enjuague intensivo subsisten cantidades suficientemente elevadas de la capa de activación de acuerdo con la invención. Estos contenidos son suficientes para preparar de manera efectiva la superficie activada para la etapa subsiguiente del procedimiento.
- 20 Se ha descubierto que cuando después del enjuague subsiste una cantidad la más elevada posible de la capa de activación, se mejora el espesor de la deposición y la velocidad de la deposición de una manera aproximadamente proporcional con el espesor de la capa de activación.
- Durante el contacto entre la capa de activación remanente y la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva se presenta una activación. La activación por medio de la capa de activación crea de esta manera una condición preliminar para una precipitación, para una salificación y/o para una sedimentación de partículas.
- 25 En la presente solicitud se prefiere que la capa sucesiva consista en una película con un espesor en seco de más de 1 µm, de más de 2 µm, de más de 4 µm, de más de 6 µm, de más de 8 µm, de más de 10 µm, o aun de más de 12 µm.
- 30 Para determinadas secuencias de procedimiento e instalaciones industriales es especialmente ventajoso que se configure por lo menos una capa sucesiva resistente a los enjuagues. La por lo menos una capa sucesiva (= capa de precipitación) que en muchas variantes de realización es preferentemente también resistente a los enjuagues, puede también formarse a partir de las sustancias de por lo menos una capa de activación y por lo menos una capa sucesiva. La capa sucesiva también puede formarse a partir de capas sucesivas individuales, que eventualmente presenten distintas composiciones químicas.
- 35 En principio, la composición acuosa puede aplicarse para la formación de la capa sucesiva, por ejemplo, mediante laminado, inundación, rasquetado, rociado, salpicado, pintado y/o inmersión, también, por ejemplo, mediante inmersión a elevadas temperaturas de la composición acuosa, y eventualmente mediante subsiguiente mediante escurrimiento, por ejemplo, mediante un rodillo. Para esta puesta en contacto y recubrimiento se prefiere especialmente una aplicación mediante un procedimiento de inmersión.
- 40 Es preferible que la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva (= capa de precipitación) contenga por lo menos el 90 % en peso de los componentes sustancias sólidas y activas precipitables y/o salificables, que están estabilizados aniómicamente, zwitteriímicamente, estéricamente y/o catiónicamente, en donde los componentes aniómicamente y catiónicamente estabilizados no se influyen recíprocamente, de manera especialmente preferida por lo menos el 92, 94, 96, 98, 99 o 100% en peso.
- 45 Es preferible que la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva (= capa de precipitación) contenga por lo menos una sustancia que debido a la activación con las sustancias activadoras de la capa de activación pueda precipitarse, salificarse y/o sedimentarse.
- 50 Se prefiere especialmente que la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva contenga por lo menos una dispersión y/o por lo menos una formulación tal como, por ejemplo, una formulación de laqueado. Al respecto, se prefiere especialmente que en la etapa VI las composiciones acuosas sean formulaciones y/o dispersiones para formar una capa sucesiva orgánica, elegidas de entre el grupo consistente en las siguientes composiciones acuosas:
- A) Dispersiones de partículas poliméricas aniómicamente estabilizadas;
  - B) Formulaciones aniómicamente estabilizadas;
  - C) Dispersiones de partículas poliméricas estéricamente estabilizadas;

- D) Formulaciones estéricamente estabilizadas;
- E) Dispersiones de partículas poliméricas zwitteriónicamente estabilizadas;
- F) Formulaciones zwitteriónicamente estabilizadas y sus mezclas;

o de entre:

- 5 G) Dispersiones de partículas poliméricas catiónicamente estabilizadas;
- H) Formulaciones catiónicamente estabilizadas;
- I) Dispersiones de partículas poliméricas estéricamente estabilizadas;
- J) Formulaciones estéricamente estabilizadas;
- K) Dispersiones de partículas poliméricas zwitteriónicamente estabilizadas;
- 10 L) Formulaciones zwitteriónicamente estabilizadas y sus mezclas.

Al respecto, se prefieren muy especialmente A), B) y sus mezclas como también G) y H) y sus mezclas.

Se prefiere especialmente que la composición acuosa para la formación de una capa sucesiva orgánica contenga polímeros y/o copolímeros orgánicos basados en alcoholes polivinílicos, acetatos de polivinilo, acrilatos de polibutilo y/u otros poliacrilatos, ésteres de poliepóxidos, poli(acrilamidas, ácidos poli(acrílicos, policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliestirenbutadienos, ésteres de ácido poli(met)acrílicos, copolímeros de acetato de polivinilo con ésteres de ácido acrílico y/o copolímeros con dibutylmaleinato y/o con ésteres vinílicos con por lo menos un cloruro de sodio, polietilenos, cloruros de polivinilo, poli(acrilonitrilos, poliepóxidos, poliuretano, poli(acrilatos, poli(met)acrilatos, poliésteres, poliamidas, politetrafluoroetilenos, poliisobutadienos, poliisoprenos, siliconas, caucho de siliconas y/o sus derivados. Los mismos se hallan contenidos en por lo menos un 40 % en peso en las sustancias sólidas y activas en la composición acuosa.

Se prefiere especialmente que la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva (= capa de precipitación) contenga una dispersión, que la por lo menos un tipo de partícula polimérica estabilizada sea seleccionado entre los polímeros y/o copolímeros arriba mencionados y eventualmente también por lo menos un pigmento inorgánico inhibidor de la corrosión.

25 Para que pueda tener lugar una precipitación, salificación y/o sedimentación, se requiere frecuentemente que la capa de activación sobre la superficie del sustrato tenga un espesor mínimo de por lo menos 5 nm.

Es frecuente que después del contacto con la capa de activación la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva contenga un pequeño contenido de sustancias activadoras, que frecuentemente también se incorporan en la capa sucesiva. En este caso, las sustancias precipitadas contienen eventualmente también las sustancias precipitantes.

Es preferible que la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva contenga un contenido de sustancias sólidas y activas en el intervalo del 1 al 60% en peso, del 2 al 50 % en peso, del 3 al 40 % en peso, del 5 al 30 % en peso, del 6 al 24 % en peso, del 7 al 20 % en peso o del 8 al 16 % en peso de la composición acuosa total. Su contenido de sustancias sólidas y activas se encuentra preferentemente en el intervalo de 10 a 600 g/L, de 18 a 480 g/L, de 24 a 360 g/L, de 28 a 320 g/L, de 32 a 280 g/L, de 36 a 240 g/L, de 40 a 200 g/L, de 44 a 160 g/L, de 48 a 120 g/L o de 52 a 80 g/L. En otras realizaciones su contenido en sustancias sólidas y activas se encuentra en el intervalo de 10 a 400 g/L, de 14 a 350 g/L, de 18 a 310 g/L, de 22 a 290 g/L, de 26 a 260 g/L, de 30 a 230 g/L, de 34 a 205 g/L, de 38 a 180 g/L, de 42 a 155 g/L, de 46 a 130 g/L, de 50 a 105 g/L o de 54 a 70 g/L.

40 La composición acuosa para la formación de la capa sucesiva y también la capa sucesiva formada a partir de ella contienen frecuentemente y de manera predominante polímeros, copolímeros y/o sus mezclas. En muchas realizaciones es preferible que contengan, en especial en el caso de formulaciones, de 90 a 100% en peso de las sustancias sólidas y activas.

45 La capa sucesiva contiene las sustancias precipitadas, salificadas y/o depositadas eventualmente con una proporción de las sustancias activadoras, preferentemente con un contenido en el intervalo del 90 al 100% o del 95 al 99% en peso.

Entre las sustancias de una composición acuosa para formar una capa sucesiva, que pueden precipitarse, coagularse, salificarse y/o depositarse, puede haber muchas sustancias.

50 En este contexto, por ejemplo, y en especial las proporciones estabilizadas de las sustancias precipitables de la composición acuosa se precipita, salifican y/o depositan a partir de esta composición acuosa, en especial cuando se suspende la estabilización (se desestabiliza). Al respecto es ventajoso que las sustancias activadoras de la capa de

- activación hagan precipitar, salificar y/o depositan las sustancias a ser precipitadas dentro de hasta 15 minutos o aún dentro de hasta 5 minutos, y de esa manera forman capas sucesivas, que en lo posible ha de presentar una película con un espesor superior a 10  $\mu\text{m}$  después de un secado. Al respecto, es posible salificar la estabilización de las partículas y eventualmente incorporarla en la capa sucesiva. Debe tenerse presente que en lo posible no debe incorporarse ningún componente corrosivo o promotor de la corrosión en la capa sucesiva. Como capa sucesiva es ventajoso formar un recubrimiento lo más homogéneo y cerrado posible.
- De esta manera, en especial las sustancias poliméricas estabilizadas se precipitan. En este caso tiene frecuentemente lugar una desestabilización de estas sustancias. Los productos precipitados son frecuentemente amorfos a los rayos X.
- Entre las sustancias de una composición acuosa para formar una capa sucesiva, que pueden ser salificadas, pueden formar parte las sustancias iónicas no poliméricas tales como, por ejemplo, las sales. Los productos salificados son frecuentemente cristalinos. Al respecto es ventajoso que la sal formada presente una reducida solubilidad en el agua. Al respecto ha demostrado ser especialmente útil, por ejemplo, un sulfato de calcio.
- Entre las sustancias de una composición acuosa para la formación de una capa sucesiva que puede precipitarse, pueden formar parte muchas sustancias como, por ejemplo, todos los tipos de nanopartículas inorgánicas, coloides inorgánicos y pigmentos inorgánicos, de manera especialmente preferida partículas estabilizadas. En este contexto se precipitan, por ejemplo, en especial óxidos como en base al  $\text{SiO}_2$  y silicatos, en especial silicatos estratificados, a partir de la composición acuosa para la formación de una capa sucesiva. Los productos precipitados pueden ser cristalinos y/o amorfos a los rayos X como también insolubles en el agua. Es preferible que la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva contenga un contenido de sustancias poliméricas estabilizadas precipitables en el intervalo del 60 al 100 % en peso de las sustancias sólidas y activas, preferentemente en el intervalo del 70 al 99% del 80 al 95, o del 88 al 92% de las sustancias sólidas y activas. Es preferible que la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva contenga un contenido de sustancias poliméricas estabilizadas poliméricas precipitables en el intervalo de 1 a 400 g/L o en especial de manera especialmente preferido de 5 a 300 g/L, de 10 a 240 g/L, de 20 a 210 g/L, de 30 a 180 g/L, de 40 a 150 g/L, de 50 a 120 g/L o de 60 a 90 g/L.
- Es preferible que la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva contenga un contenido de sustancias salificables en el intervalo de 1 a 200 g/L o de manera especialmente preferida 5 a 160 g/L, de 10 a 120 g/L, de 20 a 90 g/L o de 30 a 60 g/L.
- Es preferible que la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva contenga un contenido de sustancias precipitables en el intervalo de 0,1 a 50 % en peso, de manera especialmente preferida en el intervalo de 1 a 40 o de 3 a 30 o de 5 a 25 o de 8 a 21 o de 10 a 18 % en peso de las sustancias precipitadas. Es preferible que la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva contenga un contenido de sustancias precipitables en el intervalo de 1 a 200 g/L o de manera especialmente preferida 5 a 160 g/L, de 10 a 120 g/L, de 20 a 90 g/L o de 30 a 60 g/L.
- Es preferible utilizar una composición acuosa con una combinación de sustancias activadoras de diversos tipos como, por ejemplo, de por lo menos un polielectrolito en especial como una o más sustancias matriz, con por lo menos una sal plurivalente.
- Sobre la por lo menos una capa de activación se aplica seguidamente una capa sucesiva. Las composiciones aplicadas para la preparación de una capa sucesiva consisten en, o contienen preferentemente, por lo menos una dispersión acuosa, en especial por lo menos una dispersión estable, y/o por lo menos una formulación acuosa, en especial por lo menos una formulación estable, de manera especialmente preferida una formulación de laqueado o una formulación de laqueado estable. Además de agua, esta composición puede eventualmente también contener un solvente orgánico tal como, por ejemplo, por lo menos un alcohol, por lo menos un éter o un solvente orgánico difícilmente soluble o insoluble en agua tal como un furano, por lo menos un tipo de partículas inorgánicas y/u orgánicas, por lo menos una sustancia que influye sobre el pH como, por ejemplo, ácidos tales como, por ejemplo, ácido carboxílico y acético y/o ácidos grasos como, por ejemplo, ácido acético y/o ácidos minerales, amoníaco, amina, sus derivados, sus estabilizaciones y aditivos lo que incluye aditivos de laqueado como, por ejemplo, un agente de reticulación inorgánico y/u orgánico, un fotoiniciador, un mediador de la adherencia como a base de silano/siloxano, un agente de dispersión, un agente de deslizamiento como la cera, un agente adyuvante para la formación de la película, un agente reticulación) como a base de polisiloxanos, un coloide protector, un agente de emulsión, un inhibidor inorgánico y/u orgánico de la corrosión, un agente antiespumante, un agente de conservación y/o un biocida.
- En los procedimientos de acuerdo con la invención, como polímeros y/o copolímeros en la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva y/o como polímeros y/o copolímeros orgánicos en la capa sucesiva formada a partir de ellos, pueden utilizarse polímeros y/o copolímeros orgánicos en especial a base de resina alquídica, aminoplásticos, epóxidos, acrilatos de etileno, (met)acrilato de alquilo, polietileno, poliisobutileno, poliacrilonitrilo, cloruro de polivinilo, poli(met)acrilato, (met)acrilato de polialquilo como, por ejemplo, metacrilato de polimetilo, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, cloruro de polivinilideno, politetrafluoroetileno, poliisopreno, polipropileno, poli(met)acrilato, poliéster, poliéter, poliuretano, resina fenólica, policarbonato, poliamida, poliestireno, polisulfuro, siloxano con hasta aproximadamente 30 unidades monoméricas por molécula (= grado de condensación), polisiloxano, polivinilacetato, poliactal, acrilato de estireno, sus derivados, sus compuestos y/o sus mezclas. Las sustancias orgánicas se

encuentran frecuentemente presentes en forma de partículas, en especial en las dispersiones. En el caso de las dispersiones y de muchas formulaciones se prefiere que éstas presenten un número de ácido en el intervalo de 5 a 200, en especial en el intervalo de 8 a 60 o de 10 a 35. Las composiciones acuosas que en especial se aplican como soluciones de polímeros orgánicos y que eventualmente también son secados y/o modificados químicamente, pueden también presentar números de ácido en el intervalo de 5 a 1000.

Es preferible que la composición acuosa para la formación de una capa sucesiva tenga un contenido de polímeros y/o copolímeros orgánicos en el intervalo del 40 al 100 % en peso, del 46 al 98 % en peso, del 52 al 95 % en peso, del 58 al 92 % en peso, del 64 al 88 % en peso, del 68 a 82 % en peso o del 72 a 76 % en peso de las sustancias sólidas y activas de la composición acuosa. Su contenido de polímeros y/o copolímeros orgánicos se encuentra preferentemente en el intervalo de 10 a 600 g/L, de 18 a 480 g/L, de 24 a 360 g/L, de 28 a 320 g/L, de 32 a 280 g/L, de 36 a 240 g/L, de 40 a 200 g/L, de 44 a 160 g/L, de 48 a 120 g/L o de 52 a 80 g/L. En otras realizaciones, su contenido de polímeros y/o copolímeros orgánicos se encuentra preferentemente en el intervalo de 10 a 400 g/L, de 14 a 350 g/L, de 18 a 310 g/L, de 22 a 290 g/L, de 26 a 260 g/L, de 30 a 230 g/L, de 34 a 205 g/L, de 38 a 180 g/L, de 42 a 155 g/L, de 46 a 130 g/L, de 50 a 105 g/L o de 54 a 70 g/L.

De manera especialmente preferida la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva contiene por lo menos un agente aglutinante orgánico estabilizado, por lo menos un pigmento inhibidor de la corrosión y eventualmente por lo menos un aditivo como en especial un agente de espesamiento, como también eventualmente un reducido contenido de solvente orgánico. En muchas realizaciones la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva contendrá dos o tres agentes aglutinantes orgánicos estabilizados, por lo menos un pigmento colorante, por lo menos un pigmento inhibidor de la corrosión. En realización individuales ha demostrado ser útil emplear dispersiones poliméricas orgánicas y/o formulaciones con un contenido en especial de grafito y/o hollín, para establecer el típico color gris de una laca de inmersión catódica.

Los polímeros y/o copolímeros orgánicos de la composición acuosa para la formación de una capa sucesiva se encuentran generalmente presentes como dispersiones estabilizadas o como formulaciones estabilizadas. Habitualmente se encuentran presentes en forma de partículas. La estabilización puede tener lugar de manera estérica y/o electrostática y se efectúa por lo general mediante por lo menos un agente de emulsión. Dado que la estabilización durante la utilización de dispersiones comerciales o de formulaciones comerciales es usualmente desconocida y no se conoce ni el grado de estabilización, ni la proporción de estabilización estérica y electrostática, y son de difícil medición, el éxito en cuanto a la formación de un recubrimiento sucesivo en especial mediante la precipitación y coagulación no puede predecirse, por lo que la calidad de la precipitación, coagulación, salificación y/o deposición de la capa sucesiva no puede predecirse ni deducirse, sino que solamente puede determinarse por vía experimental.

Una estabilización de las partículas en una fase acuosa como, por ejemplo, una división coloidal de las partículas dispersas en una fase continua tiene lugar de manera estable, siempre y cuando las partículas sean mantenidas alejadas entre sí mediante fuerzas de repulsión. Al respecto, como mecanismos de estabilización fundamentales actúan una estabilización electrostática y/o una estabilización estérica. Para la estabilización electrostática es necesario que en la superficie de las partículas haya cargas presentes.

Tiene lugar una estabilización estérica cuando las macromoléculas están abrochadas a la superficie de las partículas y cuando las envueltas de las partículas no pueden esencialmente deslizarse las unas dentro de las otras. Con ello las partículas permanecen alejadas entre sí de manera tal que, por ejemplo, una dispersión es estable. El término "zwitteriónico" se refiere a moléculas que poseen grupos funcionales tanto cargados negativamente como también cargados positivamente. Los agentes tensioactivos que puede utilizarse para la estabilización de partículas en solución acuosa, presentan una parte polar y una parte no polar. Como sustancias neutras se conocen agentes tensioactivos y todas las moléculas orgánicas, que no llevan ningún grupo de carácter iónico.

Al respecto, se selecciona preferentemente en cada caso sustancias con una afinidad química entre agente de activación y las sustancias para la formación de la capa sucesiva, y se los combina en el procedimiento de acuerdo con la invención. La composición acuosa para la formación de una capa sucesiva y también la capa sucesiva formada a partir de ella, contienen frecuentemente de manera predominante polímeros, copolímeros y/o sus mezclas. En muchas realizaciones contienen preferentemente, en especial en el caso de formulaciones, del 0,1 al 45 % en peso de las sustancias sólidas y activas de una o varias materiales inorgánicos, en especial del 1 al 30 o del 6 al 15 % en peso.

Los materiales inorgánicos, que en función de la secuencia del procedimiento, perfil de propiedades de la capa sucesiva y de finalidad prevista para el sustrato recubierto, pueden estar contenidos, son preferentemente pigmentos de color, pigmentos blancos tales como, por ejemplo, a base de  $TiO_2$ , colorantes amorfos, rellenos, fibras inorgánicas y/o pigmentos de protección contra la corrosión difícilmente solubles en agua tales como, por ejemplo, los basados en ácido(s) silícico(s), óxido(s) y/o silicato(s) como, por ejemplo, uno o más pigmentos protectores contra la corrosión que contienen materiales alcalinotérricos como, por ejemplo, ácido silícico modificado con calcio y/o silicato de material alcalinotérrico.

El contenido de la composición acuosa para formar una capa sucesiva puede incluir 0 o del 0,01 al 5 o del 0,1 al 1 % en peso de la composición líquida, de solventes orgánicos, referido a la composición líquida.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden utilizarse partículas de diferentes tipos, diferentes tamaños y formas.

Como partículas en la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva y/o en la capa sucesiva formada a partir de ellas pueden utilizarse preferentemente óxidos, hidróxidos, carbonato, fosfatos, fosfosilicatos, silicatos, sulfatos, polímeros orgánicos lo que incluye sus copolímeros y sus derivados, ceras y/o partículas compuestas, en especial aquellas basadas en pigmentos protectores contra la corrosión, y/o sus mezclas. Las partículas presenten preferentemente tamaños en el intervalo de 5 nm a 15  $\mu\text{m}$ , de 8 nm a 5  $\mu\text{m}$ , de 12 nm a 3  $\mu\text{m}$  o de 15 nm a 1,5  $\mu\text{m}$ , en especial de 20 nm a 1  $\mu\text{m}$ , de 30 nm a 700 nm, de 40 nm a 600 nm o de 50 nm a 500 nm. Se trata preferentemente de partículas no solubles en el agua.

Entre las partículas insolubles en agua forman parte entre otras también las partículas estabilizadas, en las que la estabilización tiene lugar y/o se encuentra presente en la fase acuosa y puede lograrse preferentemente sobre la superficie de las partículas mediante un agente de emulsión no iónico o iónico, con iones, con un agente de elución y/o con un agente de espesamiento. Las partículas compuestas presentan en una partícula una mezcla de por lo menos dos sustancias diversas. Las partículas compuestas pueden frecuentemente presentar otras sustancias con propiedades muy distintas, por ejemplo, pueden contener en forma parcial o total la composición para una laca, eventualmente aun con un contenido de sustancias no configuradas como partículas, como, por ejemplo, agentes tensioactivos, agentes antiespumantes, agentes de dispersión, agentes adyuvantes para el laqueado, otros tipos de aditivos, colorantes, inhibidores de corrosión, pigmentos protectores contra la corrosión débilmente solubles en el agua y/u otras sustancias, usuales y/o conocidas para las mezclas correspondientes. Tales componentes del laqueado pueden ser, por ejemplo, adecuados, por ejemplo, para recubrimientos orgánicos para la conformación, para la imprimación con agente protector contra la corrosión y otros imprimadores, para lacas de color, rellenos y/o lacas claras, y/o son de uso frecuente.

Al respecto, en términos generales, en la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva y/o en la capa sucesiva formada mediante ella, se prefiere utilizar: a) una mezcla de partículas con diferentes propiedades químicas y/o físicas; b) partículas, agregados y/o aglomerados consistentes en partículas de distintas características químicas y/o físicas; y/o c) partículas compuestas.

Una imprimación protectora contra la corrosión presenta frecuentemente partículas eléctricamente conductoras, y en el caso de haber una elevada proporción de tales partículas puede ser soldada eléctricamente también en el caso de capas con un espesor en el intervalo de, por ejemplo, 3 a 10  $\mu\text{m}$ .

Muchas veces se prefiere que una composición acuosa que contiene partículas y/o la capa sucesiva formada con ella, contengan además de por lo menos un tipo de partículas también por lo menos una sustancia que no se encuentra en forma de partículas, en especial aditivos, colorantes, inhibidores de la corrosión, y/o pigmentos protectores contra la corrosión débilmente solubles en el agua. En una composición acuosa para la formación de la capa sucesiva y/o en la capa sucesiva formada mediante dicha composición, como partículas también pueden estar contenidas, por ejemplo, partículas de color y/o eléctricamente conductoras en especial basadas en partículas de óxido con recubrimientos eléctricamente conductores, fosforo de hierro, óxido de hierro, fullerenos y otros compuestos de carbono con estructuras similares al grafito, eventualmente también nanocontenedores y/o nanotubos. Por otra parte, y en especial en este caso, como partículas en la composición y/o en el recubrimiento formado con ella, pueden utilizarse partículas recubiertas, partículas químicamente y/o físicamente modificadas, partículas de núcleo-cáscara, partículas compuestas de diversas sustancias, partículas encapsuladas, nanocontenedores y/o nanotraps.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, en una realización se prefiere que la composición acuosa para la formación de una capa sucesiva, que contiene las partículas, la capa sucesiva formada con ella, y/o el recubrimiento formado a partir de ella, por ejemplo, mediante formación y/o reticulación de la película, contengan además de por lo menos un tipo de partícula también en cada caso por lo menos una sustancia colorante, un pigmento de coloración, un pigmento protector contra la corrosión, un inhibidor de la corrosión, un pigmento de conductividad eléctrica, otro tipo de partículas, un silano/silanol/siloxano, un polisiloxano, un silazano/polisilazano, un aditivo de laqueado y/o un aditivo como, por ejemplo, en cada caso un agente tensioactivo, un agente antiespumante y/o un agente de dispersión.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere que la composición y/o el recubrimiento formado con ella presenten además de por lo menos un tipo de partículas y eventualmente además por lo menos una sustancia que no se encuentra en forma de partículas, de manera parcial o completa, una composición química para un imprimador, una laca como, por ejemplo, para un relleno, una laca de cubierta y/o laca clara.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, como partículas en la composición acuosa para la formación de una capa sucesiva, en especial cuando a partir de ella ha de formarse primero una capa sucesiva rica en partículas, pueden utilizarse en especial partículas a base de resina alquídica, aminoplásticos, epóxidos, acrilato de etileno, (met)acrilato de alquilo, polietileno, poliisobutileno, poliacrilonitrilo, cloruro de polivinilo, poli(met)acrilato, (met)acrilato de polialquilo como, por ejemplo, metacrilato de polimetilo, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, cloruro de polivinilideno, politetrafluoroetileno, poliisopreno, polipropileno, poli(met)acrilato, poliéster, poliéter, poliuretano, resina fenolíca, policarbonato, poliamida, poliestireno, polisulfuro, siloxano con hasta aproximadamente 30 unidades monoméricas por molécula (= grado de condensación), polisiloxano, polivinilacetato, poliéster, acrilato de estireno, sus



derivados, sus compuestos y/o mezclas. También en el caso de capas sucesivas ricas en partículas puede ser especialmente ventajoso que el recubrimiento sea convertido en una película. Esto se debe a que todas estas sustancias pueden encontrarse presentes en forma de partículas.

5 En muchas realizaciones, como aditivos a los polímeros y copolímeros orgánicos en forma de partículas, se recomiendan pigmentos y/o aditivos, tales como se utilizan frecuentemente en lacas y/o imprimadores.

10 Es preferible que la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva presente una viscosidad en el intervalo de 1 a 10.000 mPa, de manera especialmente preferida presenta una viscosidad en el intervalo de 4 a 5.000 o de 8 a 1.200 mPa, de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 15 a 800, de 20 a 450, de 40 a 350 o de 60 a 250 mPa medida en cada caso con un viscosímetro de rotación Modular Compact Rheometer Physica MCR 300 de la empresa Paar Physica de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3219.

El valor del pH de la composición acuosa para la formación de una capa sucesiva puede variar en límites amplios o bien adaptarse al valor de pH adecuado. Se encuentra preferentemente en el intervalo de 4 a 12, de manera especialmente preferida en el intervalo de 6 a 11, de 7 a 10 o de 7,5 a 9.

15 Una posibilidad para mejorar la deposición de una capa sucesiva y/o para mejorar la capa sucesiva consiste en la modificación química de las sustancias de la capa sucesiva, por ejemplo, con silano/silanol/siloxano y/o con otros grupos de adherencia.

20 Otra posibilidad para mejorar la deposición de una capa sucesiva y/o para mejorar la capa sucesiva consiste en la utilización de una reducida tensión eléctrica auxiliar durante la precipitación, solidificación y/o deposición para aplicar una capa sucesiva. En este caso, de manera especialmente preferida se aplica una tensión auxiliar inferior a 2,5 V, inferior a un 1 V o inferior a 0,5 V, en especial en forma de tensión continua, siendo preferible que en este caso prácticamente no fluya ninguna corriente eléctrica. En el caso de haber un flujo de corriente, la intensidad de la corriente es inferior a 0,1 A/dm<sup>2</sup> o preferentemente inferior a 0,01 A/dm<sup>2</sup>. Al respecto, la tensión auxiliar puede acelerar, por ejemplo, una migración de los iones, pero no puede ocasionar una precipitación, deposición ni salificación. Esta tensión auxiliar puede acelerar la formación de la capa y/o mejorar la calidad de la capa. Sin embargo, en la mayoría de las realizaciones no se aplica ninguna tensión eléctrica externa. Si ha de aplicarse una laca de inmersión, puede trabajarse sin corriente eléctrica o eventualmente con una tensión eléctrica auxiliar, pero a diferencia de una laca de electroinmersión la tensión eléctrica auxiliar no se utiliza en forma primaria para la precipitación, deposición y/o salificación de una composición acuosa. La tensión eléctrica auxiliar tiene visiblemente como efecto una migración de las partículas y con ello una elevación de la concentración, por ejemplo, de las sustancias a ser precipitadas y/o de las partículas a ser coaguladas, pero no lleva a cabo ninguna separación entre agua y las sustancias sólidas contenidas en ella debido al campo eléctrico y a la corriente eléctrica como en la aplicación de una laca de inmersión.

30 El recubrimiento con una capa sucesiva puede efectuarse preferentemente a temperaturas de la composición entre 5 y 95 °C, de manera especialmente preferida a temperatura ambiente, o a temperaturas entre 15 y 50 °C. Al respecto, en muchas realizaciones el sustrato puede presentar una temperatura en el intervalo de 10 a 120 °C y en especial en el intervalo de 25 a 95 °C o de 40 a 70 °C.

35 El recubrimiento con la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva puede tener lugar mediante cualquier tipo de aplicación, en especial mediante el rociado, inmersión, laminado, etc.

40 En algunas realizaciones de la presente invención, este procedimiento de recubrimiento es un procedimiento autorregulador, de manera tal que solamente para un tiempo determinado y, por ejemplo, de manera correspondiente al potencial de coagulación de la capa de activación se forma un recubrimiento - independientemente de la duración del contacto con la solución para la capa sucesiva.

45 Un enjuague en especial de la etapa sucesiva solamente levemente secada, pero todavía no secada y/o de la capa sucesiva recién aplicada es ventajoso, para reducir el contenido de impurezas y de proporciones excesivas de sustancias no precipitadas, no salificadas y/o no depositadas, (procedimiento de mojado en mojado). Puede ayudar la remoción de los contenidos residuales de sustancias de acción corrosiva. También ayuda adoptar un procedimiento de acuerdo con la invención de manera análoga a un procedimiento de inmersión existente.

50 En una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se prefiere que la capa sucesiva sea enjuagada por lo menos una vez con un líquido de enjuague tal como, por ejemplo, agua y/o un líquido de enjuague posterior acuoso y después preferentemente se lo recubre en estado mojado, húmedo, secado o no secado fuertemente, con por lo menos una composición acuosa de, por ejemplo, un imprimador y/o laca.

55 La capa sucesiva puede secarse de muchas maneras. El secado puede tener lugar de cualquier manera convencional en todos los secadores conocidos, pero también con radiación infrarroja, radiación NIR, con aire circulante, con aporte de aire fresco, etc. De manera especialmente preferida se lleva a cabo un proceso de secado con un elevado caudal de gas y/o de aire, para evacuar el elevado contenido de vapor de agua. El secado debe adaptarse de manera adecuada a la composición del material y al espesor de la capa sucesiva que debe ser secada, como también al tipo de instalación de recubrimiento industrial y de su velocidad, para que en la medida de lo posible no se presenten fisuras, lugares de iniciación de fisuras, descascaramientos, imperfecciones superficiales y ningún otro lugar defectuoso.

Es preferible que la capa sucesiva sea transformada en película y/o reticulada, a efectos de conformar un recubrimiento cerrado y en el caso de un sustrato metálico, también resistente a la corrosión. El secado puede tener lugar en especial en un intervalo de temperaturas de 10 a 170 °C, preferentemente en un intervalo de 15 a 140 o de 20 a 120 o de 25 a 90 o de 30 a 80 °C, de manera especialmente preferida superior a 50 o de 70 °C a 130 o hasta 95 °C.

5 La formación de una película y/o la reticulación pueden tener lugar en especial durante el secado y/o calentamiento. La reticulación también puede tener lugar parcial o totalmente mediante polimerización radical y/o adicionalmente, por ejemplo, mediante una reticulación térmica posterior. Los procesos de reticulación son fundamentalmente conocidos. A elevadas temperaturas se presentará habitualmente la formación de una película. También puede ser útil la utilización de un agente adyuvante de la formación de películas, para que durante el secado no se forme igualmente una capa superficial solidificante sobre la capa sucesiva, que podría impedir el egreso posterior del vapor de agua.

10 El que tenga lugar la formación de una película y/o una reticulación depende de la estructura química de la composición utilizada y de la estructura química de la capa sucesiva formada a partir de ella, y esto es usualmente conocido del experto, por lo que en este caso no se requiere una descripción adicional.

15 La expresión "formación de una película" se refiere a la formación de una película a partir de un material con una elevada proporción orgánica tal como una dispersión polimérica, en la que todas las partículas poliméricas pasan a una película unitaria, preferentemente a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada. En este caso se habla frecuentemente de la fusión de las partículas poliméricas comparativamente grandes. En este caso la formación de la película a partir de un medio acuoso tiene lugar durante el secado y eventualmente bajo plastificación de la partícula polimérica debido al agente adyuvante de la formación de la película, subsistente. La formación de la película puede posibilitarse y/o mejorarse mediante la utilización de resina sintética blanda (dureza del péndulo según König a temperatura ambiente medida de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1522 con un valor inferior a 30 s) y/o mediante la adición de sustancias que actúan como ablandadores temporales (= agente adyuvante de la formación de películas). Los agentes adyuvantes de la formación de películas actúan como solventes específicos, que ablandan la superficie de las partículas poliméricas y que de esta manera posibilitan su modificación geométrica por medio de fusión de las partículas orgánicas entre sí, pero que en especial no son poco volátiles y que en especial después de la evaporación del agua se vaporizan y preferentemente no permanecen permanentemente en la película. En este caso, la película originada está frecuentemente libre de poros o está esencialmente libre de poros y/o no puede incluir partículas no solubles tales como partículas inorgánicas. Al respecto es ventajoso que estos ablandadores por una parte permanezcan durante un tiempo suficiente en la composición acuosa, para poder actuar prolongadamente sobre las partículas poliméricas y seguidamente vaporizarse y con ello desvanecerse de la película. En muchas realizaciones, junto con una formación adecuada de la película se configura una película transparente, pero no una película de color blanco lechoso ni pulverulenta, lo que es un indicio de una formación trastornada de la película. Para una formación lo más perfecta posible de la película es necesario que la temperatura de la película mojada aplicada sobre la superficie esté por arriba de la temperatura mínima para la formación de la película (MFT, Mindestfilmtemperatur). Esto se debe a que las partículas poliméricas son suficientemente blandas para coalescerse. Al respecto es especialmente ventajoso que el agente adyuvante para la formación de las películas, como ablandador temporal, no modifique o lo sumo modifique en un grado reducido, el valor del pH de la composición acuosa. La formación de una película puede mejorarse mediante la utilización de polímeros y/o copolímeros termoplásticos y/o mediante la adición de sustancias que actúan como ablandadores temporales. Estos agentes adyuvantes de la formación de películas, mencionados en último término, actúan como solventes específicos, por cuanto la superficie de las partículas poliméricas ablanda una dispersión o formulación, por lo que permiten su fusión. Al respecto es ventajoso que por una parte estos agentes ablandadores permanezcan suficiente tiempo en la composición acuosa, para de esta manera poder actuar durante un tiempo suficiente sobre las partículas poliméricas, y seguidamente vaporizarse y desvanecerse de la película. Además, es ventajoso que durante un tiempo suficiente durante el proceso de secado se disponga de un contenido de agua residual.

50 El por lo menos un agente adyuvante de la formación de la película, que se administró y/o administra en forma de por lo menos un alcohol de cadena larga, sirve para mejorar la formación de la película en especial durante el secado. A partir del formador de película orgánica, conjuntamente con por lo menos un alcohol de cadena larga, en especial durante y/o después de la administración de agua y de otros componentes volátiles, se configura una película orgánica amplia o totalmente homogénea, mediante la formación de la película. Para la mejor formación de películas con las partículas poliméricas de la composición acuosa durante el secado, puede servir en especial como ablandador temporal de las partículas poliméricas, por lo menos un alcohol de cadena larga, preferentemente un butanodiol y sus derivados, en especial a base de trietilenglicol, tripropilenglicol y/o sus derivados.

55 El contenido de por lo menos un agente adyuvante en la formación de películas en la composición acuosa- en especial en el baño, puede ser preferentemente de 0,01 a 50 g/L referido a materiales sólidos, sustancias activas inclusive, de manera especialmente preferida de 0,08 a 35 g/L, de manera muy especialmente preferida de 0,2 a 25 g/L, de 0,3 a 20 g/L o de 0,5 a 16 g/L, en especial de 1 a 12 g/L, de 2 a 10 g/L, de 3 a 8 g/L o de 4 a 6 g/L. La relación ponderal entre el contenido de los formadores orgánicos de películas y el contenido de agentes adyuvantes en la formación de películas en la composición acuosa - en especial en el baño - puede variar en amplios límites; en especial puede ser < (100:0,1).  
60 Es preferible que esta relación se halle en el intervalo de 100:10 a 100:0,2, de 100:5 a 100:0,4 o de 100:2,5 a 100:0,6, de manera especialmente preferida en el intervalo de 100:2 a 100:0,75, de 100: 1,6 a 100:0,9 o de 100:1,4 a 100:1.

Frecuentemente se emplea una mezcla de por lo menos dos agentes adyuvantes en la formación de películas. Es

preferible que los agentes adyuvantes en la formación de películas presenten un punto de ebullición a 760 mm Hg en el intervalo de 140 a 400 °C, en especial en el intervalo de 150 a 340 °C, de 160 a 310 °C o de 170 a 280 °C, y/o un coeficiente de evaporación con éter = 1 en el intervalo de 100 a 5.000, en especial en el intervalo de 120 a 4000, de 135 a 2800 o de 150 a 1.600.

- 5 Como agentes adyuvantes en la formación de películas son especialmente preferidos los alcoholes tales como, por ejemplo, los dioles como también sus éteres y ésteres con en especial 4 a 20 o con 6 a 18 o con 8 a 16 átomos de carbono, preferentemente alcoholes, etilenglicoléter y propilenglicoléter con en especial 4 a 20 o con 6 a 18 o con 8 a 16 átomos de carbono.

10 En una variante de acuerdo con la invención preferida los agente adyuvantes en la formación de películas utilizables se eligen del grupo consistente en butanodiol, butilglicol, butildiglicol, etilenglicol éter como monobutiléter de etilenglicol, monoetiléter de etilenglicol, monometiléter de etilenglicol, propiléter de etilenglicol, hexiléter de etilenglicol, metiléter de dietilenglicol, etiléter de dietilenglicol, butiléter de dietilenglicol, hexiléter de dietilenglicol, éter de polipropilenglicol tal como monometiléter de propilenglicol, monometiléter de propilenglicol, monometiléter de dipropilenglicol, monometiléter de tripropilenglicol, monobutiléter de propilenglicol, monobutiléter de dipropilenglicol, monobutiléter de tripropilenglicol, monopropiléter de propilenglicol, monopropiléter de dipropilenglicol, monopropiléter de tripropilenglicol, feniléter de propilenglicol, disobutirato de trimetilpentanodiol, politetrahidrofurano(s), polieterpoliol(es), poliesterpoliol(es) como también sus derivados y sus mezclas. Se hallan preferentemente contenidos con un contenido en el intervalo de 0,1 a 30 g/L referido a sustancias sólidas, sustancias activas inclusive, y de manera especialmente preferida con un contenido en el intervalo de 1 a 10 g/L o de 2 a 5 g/L en la composición acuosa.

20 A diferencia de la formación de películas, que puede tener lugar a temperaturas comparativamente más bajas tales como, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de a partir aproximadamente 5 °C, para los recubrimientos orgánicos reticulados química o química-térmicamente se necesitan habitualmente temperaturas de por lo menos 50 °C para la reticulación. Preferentemente se eligen agentes ayudantes en la formación de películas y se los aplica en una cantidad tal que la composición se transforma en una película preferentemente a temperaturas superiores a 5 °C, de manera especialmente preferida a temperaturas superiores a 10 °C, de manera especialmente preferida superiores a 20 °C o superiores a 40 °C, en especial superiores a 60 °C, superiores a 80 °C, superiores a 100 °C o superiores a 120 °C. De manera correspondiente se prefiere que la temperatura mínima para la formación de la película de la resina sintética que incluye el agente adyuvante de la formación de la película sea transformada en película a temperaturas superiores a 40 °C, de manera especialmente preferida superiores a 60 °C, superiores a 80 °C, superiores a 100 °C o superiores a 120 °C. El secado, simultáneo y/o subsiguiente, tiene preferentemente lugar a temperaturas ligeramente superiores (= en por lo menos en 20 °C) o manifiestamente superiores, preferentemente en por lo menos 30, 50,70, 90 o 110 °C, a la temperatura mínima para la formación de la película de la resina sintética que incluye el agente ayudante de la formación de las películas. Durante el secado se desvanecen el agua y eventualmente los solventes orgánicos contenidos. En este contexto se inicia la formación de la película, durante la que las sustancias orgánicas, eventualmente en forma de partículas, pueden posicionarse más densamente entre sí, ablandarse gracias a la elevada temperatura y pueden formar una película cerrada. Se prefiere especialmente que la formación de la película tenga lugar en una parte esencial, ya a temperatura ambiente.

Una reticulación en especial de resinas puede tener lugar mediante, por ejemplo, determinados grupos reactivos tales como, por ejemplo, grupos isocianato, isocianurato y/o melamina. Como agentes de reticulación pueden utilizarse independientemente entre sí: agentes reticulantes inorgánicos tales como basados en compuesto de circonio como, por ejemplo, carbonato de amonio y circonio y/o agentes reticulantes organometálicos como, por ejemplo, basados en organotitanato tales como, por ejemplo, diisopropilditrietanolamino y/o a base de organocirconato y/o agentes reticulantes orgánicos como, por ejemplo, adipinhidrazida, a base de azidirina tales como, por ejemplo, poliaziridina polifuncional, a base de un compuesto azoico, a base de diamina, a base de diimida como, por ejemplo, policarbodimida multifuncional, a base de formaldehido como, por ejemplo, urea-formaldehido y/o melamina-formaldehido, a base de imidazol como, por ejemplo, 2-etil-4-metil-imidazol, a base de isocianurato, a base de melamina como, por ejemplo, metoximetil-metilol-melamina y/o hexametoximetil-melamina, a base de peróxido, a base de triazina como, por ejemplo, tris-(alcoxycarbonilamino)-triazina y/o a base de triazol. Se hallan preferentemente contenidos en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 30 g/L referido a las sustancias sólidas, lo que incluye las sustancias activas, y de manera especialmente preferida con un contenido en el intervalo de 1 a 10 g/L o de 2 a 5 g/L en la composición acuosa. Al respecto, se emplean agentes reticulantes orgánicos basados en melamina-formaldehido habitualmente en un intervalo de temperaturas de aproximadamente 130 a aproximadamente 210 °C, preferentemente en el intervalo de 140 a aproximadamente 200 °C, mientras que los demás agentes de reticulación orgánicos se emplean habitualmente en un intervalo de temperaturas de aproximadamente 50 a aproximadamente 120 °C, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente 110 o a aproximadamente 100 °C. En la presente, los agentes de reticulación mencionados en último término se reivindican como agentes de reticulación orgánicos de baja temperatura.

Es preferible que la capa sucesiva sea secada de una manera tal de que en especial las partículas poliméricas orgánicas presentes puedan incorporarse en especial en la película como partes componentes de una dispersión, de manera tal que se forme un recubrimiento amplia o completamente homogéneo. Al respecto, en muchas realizaciones la temperatura del secado puede elegirse con un valor tan elevado que las partes componente poliméricas orgánicas pueden reticularse.

En cuanto al procedimiento de acuerdo con la invención, en algunas realizaciones se prefiere que se forme una capa sucesiva que contenga una elevada proporción de partículas orgánicas; se prefiere que la misma se transforme, por ejemplo, en película y no se reticule, por ejemplo, durante el secado. En muchas realizaciones, la formación de la película tiene lugar sin la presencia de agentes adyuvantes en la formación de las películas. En este contexto, las partículas del recubrimiento, en especial cuando se encuentran presentes predominante o totalmente como polímeros orgánicos, pueden transformarse en la película consistente en un recubrimiento predominante o totalmente cerrado, en especial durante el secado. Al respecto, se prefiere frecuentemente que la temperatura de secado del recubrimiento, consistente predominante o totalmente en polímeros orgánicos, se elija de manera tal que se forme un recubrimiento predominante o totalmente cerrado. En caso de necesidad, para la formación de la película puede emplearse por lo menos un agente adyuvante en la formación de las películas, en especial a base de por lo menos un alcohol de cadena larga. En algunas realizaciones con varias capas sucesivas, se aplican en primer término todas las capas sucesivas la una sobre la otra, y en caso de necesidad se las transforma en películas y/o se las reticula en común.

Dentro de los alcances de la presente invención se prefiere muchas veces que el secado, la formación de la película, y/o la reticulación tengan lugar en un intervalo de temperaturas de 5 a 350 °C, de 8 a 200 °C, de 10 a 150 °C, de 12 a 120 °C o de 14 a 95 °C, de manera especialmente preferida en el intervalo de temperaturas de 16 a 40 °C referido a la temperatura del horno y/o referido a la PMT (Peak-Metal-Temperature, Temperatura Pico de Metal). El intervalo de temperaturas elegido depende ampliamente del tipo y cantidad de componentes orgánicos y eventualmente también de los componentes inorgánicos y eventualmente también de las temperaturas para la formación de la película y/o de las temperaturas necesarias para la reticulación.

La capa sucesiva presentan preferentemente un espesor de película húmeda en el intervalo de 5 a 120 µm, o de 10 a 80 o de 15 a 50 µm, y al respecto, después de secado la película presenta un peso en seco en el intervalo de 4 a 100 µm, de 6 a 80 µm, de 8 a 60 µm, de 10 a 45 µm, de 12 a 32 µm, de 14 a 28 µm, de 16 a 25 o de 18 a 20 µm.

Por ello, en muchas realizaciones, la calidad de la capa sucesiva depende por una parte esencialmente de la calidad y del espesor de la capa de activación o de la capa de activación remanente después de un enjuague y por otra parte esencialmente de las condiciones fisicoquímicas como, por ejemplo, de la consistencia y de la composición de la composición acuosa utilizado para formar la capa sucesiva.

Puede ser ventajoso que la por lo menos una sustancia activadora de la capa de activación no tenga una velocidad de difusión excesiva en la composición acuosa durante la formación de la capa sucesiva. La velocidad de difusión de la por lo menos una sustancia activadora de la capa de activación puede delimitarse empleando por un lado moléculas más grandes y/o voluminosos, por ejemplo, de los polielectrolitos y/o de los polielectrolitos químicamente modificados o por otra parte eligiéndose sales con una solubilidad más reducida en el agua. También las temperaturas del sustrato provisto con la capa de activación y/o de la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva pueden utilizarse para influir sobre la formación de la capa sucesiva.

De manera sorprendente, los resultados de los ensayos de la presente indican que hay un óptimo para la formación de capas sucesivas con el mayor espesor posible junto con capas de activación gruesas con composiciones acuosas de concentración relativamente baja para formar una capa sucesiva, y que por lo debajo y por arriba de esta concentración óptima de la composición acuosa no se forman capas sucesivas con este espesor.

En caso de necesidad, al continuar el tratamiento de los sustratos recubiertos puede tener lugar en especial una limpieza alcalina, un decapado ácido y/o un enjuague con agua, independientemente de si se haya aplicado o no previamente un aceite.

Un recubrimiento con una imprimación protectora contra la corrosión, como, por ejemplo, un imprimador de soldadura puede posibilitar una protección adicional contra la corrosión en especial en los espacios huecos y en los lugares poco accesibles de un sustrato, como también una conformabilidad y una adaptabilidad, por ejemplo, durante el plegado, encolado y/o soldadura.

En la práctica industrial, podría aplicarse un imprimador de protección contra la corrosión en especial cuando el sustrato recubierto con el mismo como, por ejemplo, se forma una chapa después del recubrimiento con el imprimador de protección contra la corrosión y/o se adjunta con otro componente y cuando se aplican otros recubrimientos recién después. Cuando en esta modalidad de procedimiento se aplica adicionalmente un imprimador de protección contra la corrosión bajo la capa de activación y por debajo del recubrimiento con partículas, se logra usualmente una protección manifiestamente mejorada contra la corrosión.

Durante un enjuague del sustrato recubierto con el agente de activación y con las sustancias de la capa sucesiva, debería removerse la capa sucesiva en el menor grado posible, es decir no removérselo por completo. Por ello es ventajoso que la capa de activación y/o la capa sucesiva para tales instalaciones y secuencias de procedimiento sean suficientemente resistentes a los enjuagues.

Se prefiere especialmente recubrir la capa sucesiva en estado mojado, en estado húmedo o en un estado solo ligeramente secado, con un recubrimiento subsiguiente en un procedimiento de mojado en mojado.

Después de la aplicación de la capa de activación y de la capa sucesiva y eventualmente la generación de un recubrimiento amplia o completamente cerrado, a partir de la capa de activación y/o de la capa sucesiva es posible aplicar sobre esta capa o bien recubrimiento, por ejemplo, la capa de un material adhesivo, imprimador y/o laca. De manera especialmente preferida, en algunas realizaciones, sobre el recubrimiento amplia o predominantemente cerrado puede aplicarse por lo menos una capa de una laca o aún una estructura laqueada, por ejemplo, consistente en una laca de base y laca clara o un sistema de laqueado arbitrario. Cuando seguidamente se aplique otro recubrimiento orgánico, es posible lograr de esta manera una coloración y/o un mateado o una posibilidad para adjuntar. En otras realizaciones puede ser preferible conformar las superficies así recubiertas y/o adjuntar con por lo menos otro componente y/o aplicar antes de un proceso de encolado una capa adhesiva y/o por lo menos una parte moldeada adhesiva.

Las etapas de tratamiento y las composiciones posibles antes de la etapa de la activación y después de la configuración de una capa sucesiva son fundamentalmente conocidas de la persona experta y pueden variarse de muchas maneras.

El objetivo de la presente invención también se resuelve mediante un recubrimiento preparado de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención. El recubrimiento de acuerdo con la invención puede utilizarse preferentemente para sustratos tales como alambres, alambres trenzados, cintas, chapas, perfiles, revestimientos, partes de un vehículo o de una aeronave, elementos para un artefacto doméstico, elementos para la construcción de edificios y casas, armazones, elementos de tablas de guía, elementos de cuerpos calefactores o elementos de cerca, piezas moldeadas de geometría complicada o piezas pequeñas como, por ejemplo, tornillos, tuercas, bridas o resortes.

Se prefiere el recubrimiento de acuerdo con la invención o bien el sustrato recubierto de acuerdo con la invención en la construcción de vehículos o aeronaves, en la construcción de edificios y casas, en la construcción de aparatos o en sistemas calefactores y en especial para vehículos tales como carrocerías de vehículos, para naves aéreas, para aplicaciones de arquitectura, para sistemas de calefacción y para aparatos domésticos.

En una realización del procedimiento se emplea: eventualmente una limpieza del sustrato en una o varias etapas, seguida por al menos un enjuague con agua o con otro líquido acuoso - aplicación de una capa de activación - por lo menos un enjuague con agua o con un líquido acuoso - aplicación de una capa sucesiva de sustancias de la composición acuosa para formar una capa sucesiva y eventualmente de agente de activación remanente - por lo menos un enjuague con agua o con un líquido acuoso - secado y al respecto también eventualmente formación de la película - reticular la capa sucesiva eventualmente a elevada temperatura - eventualmente aplicar otros recubrimientos - eventualmente coacción y reticulación- eventualmente aplicar otros recubrimientos.

En otra realización especial se emplea: limpieza alcalina del sustrato- enjuague con agua corriente - enjuague con agua VE - aplicación de una capa de activación- enjuague con agua VE- aplicación de una capa sucesiva consistente en sustancias de la composición acuosa para la formación de una capa sucesiva y eventualmente también en agente de activación remanente- enjuague con agua VE - secado y en este caso también formación de la película- eventualmente coacción y reticulación- eventualmente recubrimiento con otro recubrimiento orgánico.

Se ha comprobado que sobre las superficies recubiertas de acuerdo con la invención con sustancia activadora es posible formar a continuación capas sucesivas amplia o totalmente cerradas, que conjuntamente con la capa de activación remanente pueden presentar una capa con un espesor en el intervalo de 2 a 50  $\mu\text{m}$ , en especial una capa con un espesor en el intervalo de 3 a 40  $\mu\text{m}$ , de 4 a 30  $\mu\text{m}$ , de 5 a 20  $\mu\text{m}$ , de 6 a 15  $\mu\text{m}$  o de 8 a 10  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferida una capa con un espesor en el intervalo de 3 a 30  $\mu\text{m}$ , de 4 a 25  $\mu\text{m}$ , de 5 a 18  $\mu\text{m}$ , de 6 a 12  $\mu\text{m}$  o de 7 a 10  $\mu\text{m}$ . Los recubrimientos individuales pueden presentar capas de un espesor correspondiente antes y/o después de la formación de la película y/o antes de su reticulación.

En comparación con los procedimientos de recubrimiento descritos en el documento WO 2010/054985 A1, los resultados de acuerdo con la invención muestran que los procedimientos de la presente son técnicamente mucho menos complicados además de ser esencialmente más efectivos, para generar películas con un espesor en seco en el intervalo de por lo menos 2  $\mu\text{m}$ , por cuanto el potencial de precipitación para las composiciones del documento WO 2010/054985 A1 es esencialmente inferior que en el caso de los procedimientos descritos en la presente y por cuanto para una capa con un espesor determinado se requiere una capa de activación de silano mucho más gruesa que en el caso de los recubrimientos aquí utilizados con un contenido de agente de activación. Esto se debe a que con el procedimiento del documento WO 2010/054985 A1 fue posible lograr también durante investigaciones ulteriores capas de un espesor conjunto de capa de activación y de capa sucesiva conjuntamente bajo condiciones técnicas normalmente utilizables, de tan solo 1 ó 2  $\mu\text{m}$  (véase el Ejemplo comparativo).

En contraste a ello, mediante el procedimiento de acuerdo con la invención de la presente, con una única capa sucesiva pudieron fabricarse películas con espesores en seco de hasta 65  $\mu\text{m}$ ; fue posible obtener sin problema capas sucesivas con un espesor de película en el intervalo 3 a 30  $\mu\text{m}$ .

Se ha comprobado que las superficies recubiertas de acuerdo con la invención, con las que se fabricaron seguidamente recubrimientos amplia o totalmente cerrados, pueden obtenerse de una manera manifiestamente más

sencilla y manifiestamente más económica que, por ejemplo, los recubrimientos de laqueado de inmersión, recubrimientos de laqueado de inmersión autoforético o recubrimientos de laqueado en polvo.

5 Además se ha comprobado que en la práctica industrial actual los recubrimientos fabricados de acuerdo con la invención tienen propiedades por lo menos equivalentes a las de los recubrimientos de laqueado de electroinmersión, recubrimientos de laqueado de inmersión autoforético, y recubrimientos de laqueado en polvo, a igualdad de composición.

10 Con sorpresa se comprobó que el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser operado de manera sencilla y sin un control laborioso; habitualmente no es necesario aplicar una tensión eléctrica exterior. De manera sorprendente se encontró que también los polielectrolitos aniónicos pueden conducir a una precipitación de una dispersión aniómicamente estabilizada.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse en un amplio intervalo de temperaturas, en especial también a temperatura ambiente, cuando se hace abstracción del subsiguiente secado.

15 Con sorpresa se comprobó que mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, para la aplicación del agente de activación no se requiere ninguna medida de control complicada para lograr un recubrimiento uniforme y homogéneo, y que junto con un reducido consumo de productos químicos es posible formar capas sucesivas muy útiles como capas protectoras, que en las realizaciones preferidas logran un espesor en el intervalo de 500 nm a 30  $\mu\text{m}$ .

20 Con sorpresa se comprobó que las capas de activación, con ayuda de las correspondientes modificaciones tensioactivas en su estructura polimérica y su incorporación en las formulaciones de tratamiento preliminar, pueden anclarse de una manera más resistente a los enjuagues, y sin un secado intermedio preliminar de la capa de activación, sobre superficies de sustratos limpiados.

25 Además, gracias a las capas de activación de acuerdo con la invención fue posible depositar capas sucesivas correspondientes resistentes a los enjuagues. En una variante, las capas de activación posibilitan un procedimiento de inmersión de mojado en mojado para la totalidad de la aplicación consistente en capa de activación, capa sucesiva y etapas de enjuague necesarias, de manera tal que el procedimiento de acuerdo con la invención puede utilizarse como sustituto de un procedimiento de recubrimiento con una laca de electroinmersión.

30 Con sorpresa se comprobó que en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, en cuanto a la deposición, en especial de la capa sucesiva, se trata de un procedimiento autorregulador, para el que no se requiere ninguna medida laboriosa de control y mediante el que se forman recubrimientos de protección muy útiles junto con un reducido consumo de productos químicos.

35 Se comprobó con sorpresa que las composiciones acuosas utilizadas, en especial también las formulaciones utilizadas, para la deposición de una capa sucesiva sobre una superficie previamente acondicionada mediante una capa de activación, no solamente puede transformarse en recubrimientos amplia o completamente cerrados y amplia o completamente homogéneos - en contraste con las mismas composiciones acuosas, que se aplican sin una correspondiente capa de activación sobre la superficie, sino que es posible anclar sobre la superficie las capas sucesivas también con una resistencia a los enjuagues.

40 Se comprobó con sorpresa que en función de la selección del sustrato, de los diferentes agentes de activación y de la composición acuosa para la formación de una capa sucesiva, es posible producir recubrimientos de acuerdo con la invención, que en cuanto a su adherencia de laca y de su protección contra la corrosión pueden adaptarse individualmente a los requerimientos correspondiente, por ejemplo, para la utilización de niveles racionales en cuanto a la protección contra la corrosión y en cuanto a la adhesivo de la laca.

45 Se comprobó sorprendentemente que mediante el espesor de la capa aplicada de agente de activación es posible influir de manera selectiva sobre el espesor resultante de la capa sucesiva: esto significa que un reducido recubrimiento con agente de activación subsistente después del enjuague conduce a una capa sucesiva de menor espesor, e inversamente, que una capa de activación de mayor espesor conduce a una capa sucesiva correspondientemente gruesa.

50 Además, en este contexto se estableció que la cantidad aplicada de capa sucesiva, también en el caso de extenderse el tiempo de permanencia del sustrato activado correspondiente en el baño que contiene la capa sucesiva, no aumenta (autorregulación); esto significa que después de un tiempo de permanencia de las muestras activadas en el baño que configura la capa sucesiva, en especial en el intervalo de 1 a 10 minutos, no tuvo lugar ninguna elevación adicional del espesor de la capa sucesiva debida a un tiempo de permanencia más prolongado del sustrato activado en el baño previamente anteriormente mencionado.

55 En resumen, fue posible, con ayuda del espesor de la capa de activación y del contenido utilizado de sustancias sólidas y activas de la capa sucesiva, controlar de manera selectiva el espesor completo de la capa sucesiva resultante. Con sorpresa se comprobó que las capas sucesivas depositadas de acuerdo con la invención formaban usualmente capas homogéneas con espesores en seco uniformes sobre una pieza de trabajo de conformación

compleja, comparable con la calidad de las capas de lacas convencionales, depositadas por electroforesis o autoforesis.

5 Además, se comprobó de manera sorprendente que los baños, que presentaban la composición acuosa para la capa sucesiva, a pesar de una productividad elevada de las superficies activadas, presentaban una excelente procesabilidad y no pudieron comprobarse otras reacciones de precipitación salvo sobre las superficies activadas. Al respecto, después del secado se lograron capas de buena calidad, comparables con los recubrimientos obtenidos mediante electroforesis.

Por ello no hubo precipitaciones indeseables en el baño ni en las paredes de las instalaciones, recipientes y dispositivos de agitación, a pesar de la elevada productividad de las superficies provistas con el agente de activación.

10 Se encontró un efecto especialmente sorprendente de la presente invención en el caso en que un polielectrolito modificado con un silano/silanol/siloxano se utilizó como agente de activación para producir la capa de activación, en especial en el caso de polielectrolitos modificados con por lo menos un alcoxisilano con grupos epoxi y/o isocianato y/o con por lo menos silanol y/o siloxano originados de ellos.

15 En un caso especial de relaciones entre cantidades de silano(s) y agente de activación se lograron deposiciones especialmente buenas; fuera de este intervalo se encuentra solamente el tipo clásico de la separación de silano, pero ya ninguna deposición del agente de activación. De manera sorprendente, también los polielectrolitos aniónicos pueden conducir a la precipitación de una dispersión aniómicamente estabilizada.

20 Por lo tanto, otro objetivo de la presente invención es la utilización de un polielectrolito modificado mediante por lo menos un silano/silanol/siloxano, en especial uno modificado con por lo menos un alcoxisilano con grupos epoxi y/o isocianato y/o con por lo menos un silanol y/o siloxano originado de ellos, como agente de activación consistente en polietilimina y silano/silanol/siloxano en una relación de 1: (1.000 a 5.000), referido al silano, en especial en el procedimiento para recubrimientos de sustrato sin corriente eléctrica, en especial de sustratos metálicos.

Algunas realizaciones de la presente invención resultan de las siguientes variantes A) a F), que pueden combinarse arbitrariamente entre sí:

25 A) Procedimiento para el recubrimiento de superficies de sustratos, que eventualmente pueden haber sido prerrecubiertos (= superficies a recubrir), con una primera composición acuosa en forma de una solución, emulsión y/o suspensión, que contiene por lo menos un polielectrolito (agente de activación), en donde se forma una primera capa que contiene electrolito (capa de activación), en donde la primera capa, que contiene el polielectrolito, es seguidamente enjuagado y/o secado, en donde en especial en un procedimiento de inmersión la primera capa es puesta en contacto en una segunda composición acuosa en forma de una solución, emulsión y/o suspensión, en donde los iones, complejos y/o compuestos de la primera capa pueden eventualmente difundirse en la segunda composición acuosa y/o entrar una acción recíproca y/o reaccionar, preferentemente en reacciones de precipitación y/o de salificación, y/o en donde la primera capa se disuelve eventualmente por lo menos parcialmente, en donde no debe incorporarse necesariamente alguna sustancia de la primera capa en el nuevo recubrimiento, sino que se incorpora en muchas precipitaciones, en donde la segunda composición acuosa contiene eventualmente por lo menos una sustancia que es precipitable, por lo menos un tipo de partículas precipitables, que eventualmente entran en una reacción de precipitación y/o de salificación con los iones, complejos y/o compuestos de la primera capa, en donde se forma una segunda capa (capa de precipitación, capa sucesiva) eventualmente consistente en sustancias sedimentadas y/o precipitadas sobre la primera capa y/o en el lugar de la primera capa, que seguidamente es enjuagada, secada y/o recibe otro recubrimiento, en donde en su conjunto se seca por lo menos una vez y/o a una temperatura en especial en el intervalo de 10 a 170 °C y/o se trata químicamente, para aplicar y/o fijar las sustancias sobre el sustrato, en donde la película seca formada por ellas a partir de la primera y segunda capa presenta un espesor de por lo menos 1 µm o 2 µm.

45 B) Procedimiento de acuerdo con la variante precedente, en donde la capa de activación se genera mediante un laqueado por inmersión.

50 C) Utilización de un procedimiento para el recubrimiento sin corriente eléctrica de recubrimientos de acuerdo con una de las variantes A) o B) para el recubrimiento de cintas, chapas, perfiles, piezas y/o para la fabricación de componentes de automotores, carrocerías de vehículos automotores, componentes arquitectónicos, y aparatos domésticos.

D) Utilización de una composición de acuerdo con la variante C) para el recubrimiento de cintas, chapas, perfiles, piezas y/o para la fabricación de componentes de automotores, componentes arquitectónicos, carrocerías de vehículos automotores, y aparatos domésticos.

55 Por lo tanto, dentro de los alcances de la presente invención, como sustratos se utilizan en especial cintas, chapas, perfiles, piezas preferentemente para la fabricación de componentes de vehículos automotores, componentes arquitectónicos, carrocerías de vehículos, y componentes para artefactos de uso doméstico.

Otras variantes de la presente invención son las siguientes:

V1. Procedimiento para el recubrimiento sin corriente eléctrica de sustratos, que abarca o comprende la o las siguientes etapas:

I. Puesta a disposición de un sustrato;

5 II. Eventualmente, limpieza del sustrato;

III. Aplicación de una capa de activación;

IV. Eventualmente, un secado intermedio de la capa de activación;

V. Enjuagado de la capa de activación;

10 VI. Recubrimiento de las superficies activadas con formulaciones y/o dispersiones para la formación de un recubrimiento sucesivo orgánico;

VII. Enjuagado del recubrimiento sucesivo;

VIII. Secado y/o reticulación del recubrimiento;

15 caracterizado por que la capa de activación esta seleccionada de entre uno o varios polielectrolitos aniónicos formados a partir del grupo consistente en ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos modificados con silano, ácidos poliacrílicos modificados con uno o más compuesto de silano, copolímeros de ácido poliacrílico-ácido maleico, copolímero de ácido poliacrílico-ácido maleico modificado con silano, copolímero de ácido poliacrílico-ácido maleico modificado con uno o más compuesto de silano, copolímero de ácido poliacrílico-acrilamida, copolímero de ácido poliacrílico-acrilamida modificado con silano, copolímero de ácido poliacrílico-acrilamida modificado con uno o más compuestos de silano, ácidos poliestirensulfónicos, ácido polivinilsulfónicos, ácidos polifosfóricos y sus mezclas.

20

25 V2. Procedimiento de acuerdo con V1, caracterizado por que en la etapa III la capa de activación está seleccionada de un material o mezcla de materiales seleccionado de entre el grupo consistente en ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos modificados con silano, ácidos poliacrílicos modificados con uno o más compuestos de silano, copolímeros de ácido poliacrílico-ácido maleico, copolímeros de ácido poliacrílico-ácido maleico modificados con silano, copolímeros de ácido poliacrílico-ácido maleico modificados con uno o más compuesto de silano, copolímero de ácido poliacrílico-acrilamida, copolímero de ácido poliacrílico-acrilamida modificado con silano, y sus mezclas, preferentemente del grupo consistente en ácidos poliacrílicos modificados con silano, ácidos poliacrílicos modificados con uno o más compuestos de silano, copolímeros de ácido poliacrílico/ácido maleico modificados con silano, copolímero de ácido poliacrílico-ácido maleico modificado con silano, copolímero de ácido poliacrílico-acrilamida modificado con uno o más compuestos de silano, y sus mezclas.

30

35 V3. Procedimiento de acuerdo con V1 o V2, caracterizado por que en la etapa II se utiliza un sustrato metálico seleccionado en el grupo consistente en aluminio, hierro, cobre, titanio, cinc, estaño y/o sus aleaciones o bien mezclas, preferentemente consistentes en acero, cobre, aluminio, sus aleaciones, o que contengan dichas aleaciones, de manera especialmente preferida consistentes en acero o aluminio.

40 V4. Procedimiento de acuerdo con una de las variantes V1 a V3, caracterizado por que en la etapa VI las formulaciones y/o dispersiones para la formación de un recubrimiento sucesivo orgánico se seleccionan del grupo consistente en:

A) dispersiones acuosas, catiónicamente estabilizadas, de partículas poliméricas;

B) formulaciones acuosas, catiónicamente estabilizadas,

y sus mezclas.

45 V5. Procedimiento de acuerdo con una de las variantes V1 a V4, caracterizado por que como compuestos de silano modificadores se utiliza polisilano.

50 V6. Utilización de ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos modificados con silano, ácidos poliacrílicos modificados con uno o más compuestos de silano, copolímero de ácido poliacrílico-ácido maleico, copolímero de ácido poliacrílico-ácido maleico modificado con silano, copolímero de ácido poliacrílico-ácido maleico modificado con uno o más compuestos de silano, copolímero de ácido poliacrílico-acrilamida, copolímero de ácido poliacrílico-ácido maleico modificado con silano, copolímero de ácido poliacrílico-acrilamida modificado con uno o más compuestos de silano, ácidos poliestirensulfónicos, ácidos polivinilsulfónicos, ácidos



- 5 polifosfóricos y sus mezclas, preferentemente ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos modificados con silano, ácidos poliacrílicos modificados con uno o más compuestos de silano, copolímero de ácido poliacrílico-ácido maleico, copolímero de ácido poliacrílico-ácido maleico modificado con silano, copolímero de ácido poliacrílico-ácido maleico modificado con uno o más compuestos de silano, copolímero de ácido poliacrílico-acrilamida, copolímero de ácido poliacrílico-ácido maleico modificado con silano, copolímero de ácido poliacrílico-acrilamida modificado con uno o más compuestos de silano y sus mezclas, como agente de activación en el procedimiento para el recubrimiento de sustratos sin corriente eléctrica, en especial de sustratos metálicos.
- 10 V7. Procedimiento para el recubrimiento de sustratos sin corriente eléctrica, que comprende o consiste en la o las siguientes etapas:
- I. poner a disposición un sustrato,
  - II. eventualmente, limpiar el sustrato,
  - III. aplicar una capa de activación,
  - 15 IV. eventualmente, efectuar un secado intermedio de la capa de activación,
  - V. enjuagar la capa de activación:
  - VI. recubrir las superficies activadas con formulaciones y/o dispersiones para la formación de un recubrimiento sucesivo orgánico,
  - VII. enjuagar el recubrimiento sucesivo,
  - VIII. secar y/o reticular el recubrimiento,
- 20 caracterizado por que los polielectrolitos del recubrimiento sucesivo presentan por completo o parcialmente por lo menos el 80% en peso, preferentemente por lo menos el 90% el peso, el mismo signo de carga que el del agente de activación empleado en la etapa III.
- V8. Procedimiento de acuerdo con la variante V7, caracterizado por que como agente de activación aniónico se utilizan ácido poliacrílico y/o ácido polifosfórico.
- 25 En este contexto, las diversas realizaciones de la presente invención, por ejemplo, pero no a título exclusivo, aquellas de las diversas reivindicaciones secundarias, pueden combinarse de cualquier forma y manera entre sí.
- Ejemplos y ejemplos comparativos:**
- Ejemplos B48 a B58 para la utilización de capas de activación y de sustancias con cargas similares para una capa sucesiva:
- 30 Estos ensayos fundamentales tienen la finalidad de demostrar que un agente de activación aniónico también puede ocasionar la precipitación de una dispersión aniómicamente estabilizada. Se utilizó el proceso de producción fundamentalmente del mismo tipo y bajo las mismas condiciones que para los polielectrolitos modificados.
- De manera sorprendente, con estos ensayos pudo demostrarse que una capa de activación, cuyas sustancias activadoras tienen la misma carga que las sustancias de la composición acuosa para formar la capa sucesiva, es, en cuanto a la formación de la capa sucesiva, para la precipitación, salificación y/o sedimentación como también para formar una capa sucesiva, prácticamente idéntica a una capa de activación que tiene cargas opuestas para las sustancias de la composición acuosa para la formación de la capa sucesiva y para precipitaciones y para la formación de una capa sucesiva. Sin embargo, en este caso se prescindió de la formación de una película seca sobre la capa sucesiva, por lo que no pudo medirse ningún espesor de película seca.
- 35 Sin embargo, con este primer ensayo pudo demostrarse fundamentalmente que una capa de activación puede servir exitosamente también para sustancias de igual carga en la composición acuosa para formar la capa sucesiva. Los ensayos de precipitación indican que pueden generarse películas con suficientes espesores en seco, siendo además preferentemente posible seleccionar en cada caso sustancias con una afinidad química y combinárselas en el procedimiento de acuerdo con la invención.
- 40 Tabla 2 para tratamiento aniónico-aniónico con los ejemplos B53 a B58:
- 45 Agente de activación aniónico con dispersión aniómicamente estabilizada

Ejemplo	B53	B54	B55	B56	B57	B58
<b>Agente de activación aniónico</b>						
Tipo N.º	21	22	25	26	28	30
<b>Dispersión aniómicamente estabilizada</b> Tipo N.º (conc. %)						
	1 (20)	1 (20)	1 (20)	1 (20)	1 (20)	1 (20)
<b>Intensidad de la precipitación:</b>						
Fuerte	X					X
Débil			X	X		
Casi nula		X			X	

Fuerte: el agente de activación ocasiona la precipitación del 61 al 100% de la dispersión.

Débil: el agente de activación ocasiona la precipitación del 11 al 60% de la dispersión.

Casi nula: el agente de activación ocasiona la precipitación del 0 al 10% de la dispersión.

Los valores se determinaron en cada caso gravimétricamente.

5 Ejemplos B61 a B120 relacionados con polielectrolitos aniónicos como agentes de activación:

I. Tipo de sustrato (Chapa):

1: Chapa de acero cincada electrolíticamente con un recubrimiento de una capa de zinc de 5 µm, espesor de la chapa: 0,81 mm.

2: Chapa de acero cincada al fuego, espesor de la chapa aproximadamente 0,8 mm.

10 3: Acero laminado en frío, espesor de la chapa, aproximadamente 0,8 mm.

4: Aleación de aluminio de la clase AC 170, espesor de la chapa: aproximadamente 1,0 mm.

II. Limpieza alcalina:

15 1: Se utilizaron 30 g/L de limpiador alcalino libre de silicato Gardoclean® S 5176 como también 4 g/L de Gardobond® Additiv H 7406 para reprimir la formación de espuma durante el rociado de Chemetall GmbH en agua corriente con un valor de pH = 10,5, por lo que solamente tuvo lugar un decapado moderado. Las chapas fueron limpiadas durante 180 segundos bajo chorro a 60 °C, y seguidamente se las enjuagó durante 120 segundos con agua corriente y a continuación durante 120 segundos con agua desionizada por inmersión.

III. Activación:

20 La activación sirve para aplicar una capa sucesiva homogénea, en donde el agente de activación acuoso contiene las sustancias necesarias para la precipitación, coagulación, salificación y/o deposición, y/o además de agua consiste en las siguientes sustancias. Se recubrió con los siguientes agentes de activación, para lo cual los sustratos limpiados fueron sumergidos en un baño, sometido a una agitación suave, a lo largo de 2,5 minutos, a temperatura ambiente:

25 21: Ácido poliacrílico aniónico. Peso molecular promedio 4.000 g/Mol. Contenido de sustancias sólidas y activas: 2 % en peso.

22: Ácido poliacrílico aniónico. Peso molecular promedio 250.000 g/Mol. Contenido de sustancias sólidas y activas: 2 % en peso.

30 23: Ácido poliacrílico aniónico. Peso molecular promedio en el orden de magnitud de 5.000 g/Mol. Contenido de sustancias sólidas y activas: 2 % en peso.

24: Copolímero de ácido poliacrílico-ácido maleico aniónico. Peso molecular promedio 3.000 g/Mol. Contenido de sustancias sólidas y activas: 2 % en peso.

- 25: Copolímero de ácido poliacrílico-ácido maleico aniónico. Peso molecular promedio 70.000 g/Mol. Contenido de sustancias sólidas y activas: 2 % en peso.
- 26: Copolímero de ácido poliacrílico-ácido maleico aniónico de la empresa Sigma-Aldrich. Peso molecular promedio 520.000 g/Mol. Contenido de sustancias sólidas y activas: 2 % en peso.
- 5 27: Ácido poliestirensulfónico de la empresa Signa-Aldrich. Peso molecular promedio 70.000 g/Mol. Contenido de sustancias sólidas y activas: 2 % en peso.
- 28: Ácido poliestirensulfónico de la empresa Signa-Aldrich. Peso molecular promedio 100.000 g/Mol. Contenido de sustancias sólidas y activas: 2 % en peso.
- 10 29: Ácido polivinilsulfónico de la empresa Signa-Aldrich. Contenido de sustancias sólidas y activas: 2 % en peso. Peso molecular en el orden de magnitud de 1.000 a 50.000 g/Mol.
- 30: Ácido polifosfórico de la empresa Signa-Aldrich. Contenido de sustancias sólidas y activas: 2 % en peso. Peso molecular en el orden de magnitud de 500 a 800.000 g/Mol.
- 15 31: Ácido poliacrílico aniómicamente modificado con grupos silano, con un peso molecular promedio de 4.000 g/Mol en una solución de tratamiento preliminar adoptada en base a Oxsilan® de la empresa Chemetall GmbH. Contenido de sustancias sólidas y activas: 2 % en peso.
- 32: Ácido poliacrílico aniómicamente modificado con grupos silano, con un peso molecular promedio de 250.000 g/Mol en una solución de tratamiento preliminar adoptada en base a Oxsilan® de la empresa Chemetall GmbH. Contenido de sustancias sólidas y activas: 2 % en peso.
- 20 32: Con rasqueta: el grosor de capa necesario antes de la activación 32 se aplicó selectivamente mediante aplicación rasquetada sobre el sustrato. Contenido de sustancias sólidas y activas: 2 % en peso.
- 25 33: Ácido poliacrílico aniónico modificados con grupos silano, con un peso molecular promedio en el orden de magnitud de 5.000 g/Mol en una solución de tratamiento preliminar adaptada basada en Oxsilan® de la empresa Chemetall GmbH. Contenido de sustancias sólidas y de sustancias activas: 2 % en peso.
- 34: copolímero de ácido poliacrílico-ácido maleico aniónico modificado con grupos silano, con un peso molecular promedio de 3.000 g/Mol en una solución de tratamiento preliminar adaptada basada en Oxsilan® de la empresa Chemetall GmbH. Contenido de sustancias sólidas y de sustancias activas: 2 % en peso.
- 30 35: copolímero de ácido poliacrílico-ácido maleico aniónico modificado con grupos silano, con un peso molecular promedio de 70.000 g/Mol en una solución de tratamiento preliminar adaptada basada en Oxsilan® de la empresa Chemetall GmbH. Contenido de sustancias sólidas y de sustancias activas: 2 % en peso.
- 35 36: Copolímero de ácido poliacrílico-acrilamida modificado con grupos silano, con un peso molecular promedio de 520.000 g/Mol en una solución de tratamiento preliminar adaptada basada en Oxsilan® de la empresa Chemetall GmbH. Contenido de sustancias sólidas y de sustancias activas: 2 % en peso.

#### IV. Secado intermedio de la capa de activación:

- 40 Durante los experimentos se comprobó que un secado intermedio puede eventualmente tener una influencia sobre el espesor de la capa sucesiva, ya que después de un secado intermedio se remueven menos cantidades de la capa de activación en la siguiente Etapa de Enjuague V que en el caso de un enjuague sin secado intermedio preliminar.

1: Secado a 40 °C durante 15 min en el gabinete de secado con aire circulante y aporte de aire fresco.

#### V. Enjuague de la capa de activación:

- 45 El enjuague tuvo lugar una vez a temperatura ambiente durante 2 minutos mediante inmersión lenta en un baño, sometida a una agitación suave, con agua desionizada.

- 50 Dado que durante el proceso de enjuague una parte de la capa de activación fresca es removida por enjuague, se determina el contenido residual de la capa de activación conjuntamente con contenidos elementales de los restos de los agentes de limpieza y eventualmente de una capa de tratamiento preliminar y/o capa de imprimación, etc. Ha demostrado ser ventajoso que durante el enjuague se conserve una proporción la más elevada posible de la capa de activación.

Los contenidos elementales de la capa de activación se determinan mediante análisis de fluorescencia de rayos X (RFA) para la capa de activación, lo cual incluye los contenidos de los tratamientos precedentes, suponiendo que estén disponibles. Los datos se refieren a los contenidos elementales después del enjuague. Con esto es posible estimar los espesores residuos de la capa remanentes y compararlos entre muestra y muestra, con lo cual se pone de manifiesto que a pesar del enjuague intensivo se conservan proporciones comparativamente elevadas de la capa de activación. Esos contenidos son suficientes para preparar de manera efectiva la superficie activada para las siguientes etapas de tratamiento VI y VII.

Las investigaciones efectuadas en paralelo con microscopia electrónica de rejilla (REM) dan a entender que se forman recubrimientos cerrados gracias a la combinación de la puesta en contacto con agente de activación y subsiguiente recubrimiento con la composición acuosa para la capa sucesiva.

#### VI. Recubrimiento de la superficie activada con formulaciones o dispersiones acuosas para formar la capa sucesiva.

Para la puesta en contacto y/o el recubrimiento de esta chapa se prepararon formulaciones y dispersiones acuosas de diversos tipos. Se formó la capa sucesiva sumergiendo el sustrato recubierto en un baño, sometido a una ligera agitación, de la dispersión o de la formulación, en cada caso a lo largo de 5 minutos a temperatura ambiente.

##### A) Dispersiones acuosas catiónicamente estabilizadas de partículas poliméricas:

21 (30): Dispersión A catiónicamente estabilizada. Tamaño promedio de las partículas  $d_{50}$  113 nm. Viscosidad < 200 mPa-s. pH = 6. Contenido de sustancias sólidas y activas 30% en peso.

21 (20): Dispersión A catiónicamente estabilizada. Tamaño promedio de las partículas  $d_{50}$  113 nm. Viscosidad < 200 mPa-s. pH = 6. Contenido de sustancias sólidas y activas 20% en peso.

21 (10): Dispersión A catiónicamente estabilizada. Tamaño promedio de las partículas  $d_{50}$  113 nm. Viscosidad < 200 mPa-s. pH = 6. Contenido de sustancias sólidas y activas 10% en peso.

22 (30): Dispersión B catiónicamente estabilizada. Tamaño promedio de las partículas  $d_{50}$  200 nm. Viscosidad < 200 mPa-s. pH = 6. Contenido de sustancias sólidas y activas 30% en peso.

22 (20): dispersión B catiónicamente estabilizada. Tamaño promedio de las partículas  $d_{50}$  200 nm. Viscosidad < 200 mPa-s. pH = 6. Contenido de sustancias sólidas y activas 20% en peso.

22(10): Dispersión B catiónicamente estabilizada. Tamaño promedio de las partículas  $d_{50}$  200 nm. Viscosidad < 200 mPa-s. pH = 6. Contenido de sustancias sólidas y activas 10% en peso.

23 (20): Dispersión de poliuretano C catiónicamente estabilizada con grupos amonio cuaternarios. Tamaño promedio de las partículas  $d_{50}$  230 nm. Viscosidad 1-1500 mPa-s. pH = 2-6. Contenido de sustancias sólidas y activas 20% en peso.

24 (20): Dispersión de poliuretano C catiónicamente estabilizada. Tamaño promedio de las partículas  $d_{50}$  200 nm. Viscosidad 20-200 mPa-s. pH = 7-8. Contenido de sustancias sólidas y activas 20% en peso.

25 (20): Dispersión de poliacrilato E catiónicamente estabilizada. Tamaño promedio de las partículas  $d_{50}$  84 nm. Viscosidad < 200 mPa-s. pH = 8. Contenido de sustancias sólidas y activas 20% en peso.

26 (20) Dispersión de poliacrilato F catiónicamente estabilizada. Tamaño promedio de las partículas  $d_{50}$  117 nm. Viscosidad < 200 mPa-s. pH = 8. Contenido de sustancias sólidas y activas 20% en peso.

##### B) Formulaciones acuosas catiónicamente estabilizadas:

27 (20): Formulación de laca de inmersión de un solo componente, catiónicamente estabilizada, parámetro de formación de película 175 °C 15 min. pH = 5,8. Contenido de sustancias sólidas y sustancias activas: 20% en peso.

27 (10): Formulación de laca de inmersión de un solo componente, catiónicamente estabilizada, parámetro de formación de película 175 °C 15 min. pH = 5,8. Contenido de sustancias sólidas y sustancias activas: 10% en peso.

28 (20): Formulación de laca de inmersión de un solo componente, catiónicamente estabilizada, parámetro de formación de película 175 °C 15 min. pH = 5,5. Contenido de sustancias sólidas y sustancias activas: 20% en peso.

28 (10): Formulación de laca de inmersión de un solo componente, catiónicamente estabilizada,

parámetro de formación de película 175 °C 15 min. pH = 5,5. Contenido de sustancias sólidas y sustancias activas: 10% en peso.

#### VII. Enjuague de la capa sucesiva:

5 El enjuague de la capa sucesiva tiene por objeto remover los componentes no coagulados o no precipitados de la formulación y las acumulaciones de la formulación, y configurar la marcha del procedimiento lo más cercano a la realidad, como en la industria automotriz. Esto se debe a que en la industria automotriz tiene usualmente un enjuague con agua, por lo general mediante un enjuague de inmersión o un enjuague de rociado. El enjuague de la capa sucesiva tuvo lugar una vez en cada caso durante 2 minutos a temperatura ambiente y con agua desionizada, sumergiéndose el sustrato recubierto con una capa sucesiva, sin secado  
10 previo, en un baño sometida a una agitación suave.

#### VIII. Secado, formación de la película y/o reticulado de la capa sucesiva:

Secado o secado bajo formación de película, en especial de los componentes poliméricos orgánicos:

1: Secado a 175 °C durante 15 min en el gabinete de secado con circulación de aire e introducción de aire fresco.

15 El secado tuvo lugar con formación de película, y debido a las elevadas temperaturas resultó en todos los ejemplos una película seca, que bajo el microscopio electrónico de retícula ya no podía identificarse como recubrimiento particulado.

Las investigaciones efectuadas paralelamente con microscopía electrónica de rejilla (REM) dan a entender que se formaron recubrimientos de acuerdo con la invención, que debido a la combinación de la puesta en contacto con el agente de activación, enjuague y recubrimiento de las superficies activadas remanentes con una composición acuosa en especial en forma de dispersiones y/o formulaciones es posible formar recubrimientos cerrados, que frecuentemente consisten en películas con un espesor en seco en el intervalo de 3 a 7 µm. Si bien los espesores de la película seca son manifiestamente más reducidos que aquellos que fueron activados con polielectrolitos catiónicos, no son ni remotamente tan grandes ni ampliamente desarrollados como aquellos que fueron activados con polielectrolitos aniónicos. Por ello se prevé un manifiesto incremento de los espesores de las películas en seco durante los trabajos de desarrollo ulteriores. Los registros de microscopía electrónica mostraron en su totalidad capas sucesivas homogéneas, lo que apunta a un procedimiento de recubrimiento fiable, autorregulador y bien controlable.

30 Cuando sobre una delgada capa de activación, que no era homogénea ni cerrada, se formó una capa sucesiva, si bien la capa sucesiva era más delgada, a pesar de ello tenía una configuración homogénea y cerrada. En algunos ensayos, se recubrió en un tiempo de solamente 2 ó 3 minutos, si bien se respetaron los 5 minutos de tratamiento elegidos, de manera que en 5 minutos de tratamiento se formó un estado final de la capa sucesiva. La capa sucesiva formada fue en primer término enjuagada y seguidamente secada. El secado de la capa sucesiva sirvió para remover la sustancia excedente de la composición acuosa y las impurezas. Al respecto debía prestarse atención que la capa sucesiva, antes del enjuague, tuviera algunos minutos dentro del tiempo de tratamiento para que el polielectrolito pueda saturarse bien en la matriz orgánica. En todos los ensayos, para ello fueron suficientes 5 minutos. Se supuso que en este tiempo tiene lugar una envoltura del polielectrolito con el copolímero, de manera tal que la capa sucesiva se forma con resistencia a los enjuagues. Se comprobó que las capas sucesivas hechas con polielectrolito modificado eran manifiestamente más resistentes a los enjuagues que las capas sucesivas hechas con un polielectrolito no modificado. A pesar de ello, las capas sucesivas hechas de un polielectrolito no modificado habían sido suficientemente enjuagadas para este ensayo. Con ello se cumplen las condiciones para poder convertir un procedimiento de laqueado de electroinmersión en un procedimiento sin corriente eléctrica. Los primeros ensayos de corrosión y de adhesión respaldan que hay una resistencia contra la corrosión y una adherencia de la laca de la secuencia de capas de acuerdo con la invención presentes en un orden de magnitud que es fundamentalmente suficiente para la finalidad técnica prevista. Durante los ensayos, sumamente diversos, pudieron formarse capas sucesivas cuya película presenta un espesor de hasta 7 µm en un lapso correspondiente de 5 minutos de tiempo de tratamiento. Por ello, es posible evitar elevadas cantidades de energía, poco compatibles con el medio ambiente, e instalaciones industriales de tecnología compleja.

50 En una comparación de la utilización de polielectrolitos aniónicos con la utilización de polielectrolitos catiónicos, de sales de acción catiónica y sales de acción aniónica, no resultaron diferencias fundamentales, pero se observaron diferencias cuantitativas en los espesores de las películas, en donde se seleccionaron preferentemente de manera correspondiente sustancias con una afinidad química entre sí y se las combinó en el procedimiento de acuerdo con la invención.

55 En el caso de los polielectrolitos aniónicos como agentes de activación, también se comprobó que las capas sucesivas hechas con polielectrolito modificado eran manifiestamente más resistentes a los enjuagues que las capas sucesivas hechas con un polielectrolito no modificado. Sin embargo, en los ensayos las capas sucesivas hechas con un electrolito no modificado fueron suficientemente resistentes al enjuague. Se mostraron las mismas condiciones y tendencias para configurar capas sucesivas con el mayor espesor posible, como se describe en los ejemplos y en las figuras con polielectrolitos catiónicos. Por lo tanto, también en este caso se satisfacen las condiciones para poder

convertir un procedimiento de laqueado por inmersión en un procedimiento sin corriente eléctrica.

También en este caso los primeros ensayos de corrosión y de adhesión, respaldan que la resistencia a la corrosión y la adhesión de la laca de las capas sucesivas de acuerdo con la invención se encuentran presentes en un orden de magnitud que es fundamentalmente suficiente para la finalidad técnica prevista.

5 Tablas para los Ejemplos B61-B120:

Tabla 13: Ejemplos B61-B90 con polielectrolitos aniónicos no modificados y con secado Intermedio en función de la concentración del agente de activación

Ejemplo	B61	B62	B63	B64	B65	B66	B67	B68	B69	B70
Tipo de sustrato N.º:	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4
Limpieza alcalina N.º:	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
activación										
Agente de activación N.º:	21	22	23	24	25	28	27	28	29	30
Secado intermedio de la capa de activación:										
Secado N.º:	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Propiedades después del enjuague de la capa de activación:										
Resistencia al enjuague	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí
Grosor de película seca de la capa s/REM [µm]	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2
Recubrimiento sucesivo										
Formulación/ N.º de Dispersión						n(30); n=1,2		n(30); n=1»2		
Enjuague del recubrimiento sucesivo										
Resistencia a los enjuagues:	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí
Secado/Reticulación del recubrimiento										
Secado N.º:	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Grosor de película seca de la capa s/REM [µm]	5-6	1-2	1-2	0,5-1	6-7	0,5-1	0,1-0,5	-	1-2	3-5
							0,5			

ES 2 632 188 T3

Ejemplo	B71	B72	B73	B74	B75	B76	B77	B78	B79	B80
Tipo de sustrato N.º:	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4
Limpieza alcalina N.º:	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
activación										

Agente de activación N.º	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Secado intermedio de la capa de activación										
Secado N.º	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Propiedades después del enjuague de la capa de activación:										
Resistencia al enjuague	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí
Espesor de película seca s/ REM [µm]	0,1- 0,2	0,1- 0,2	0,1- 0,2	0,1- 0,2	0,1- 0,2	0,1- 0,2	0,1- 0,2	0,1- 0,2	0,1- 0,2	0,1- 0,2
Recubrimiento sucesivo										
Formulación/ dispersión N.º:	n(20); n=1-8									
Enjuague del recubrimiento sucesivo										
Resistencia al enjuague	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí
Secado/Reticulación del recubrimiento										
Secado N.º:	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Espesor de película seca de capa según REM- [µm]	5-6	3-4	3-4	1-2	4-5	1-1,5	0,5- 0,8		2-3	6-8

ES 2 632 188 T3

Ejemplo	B81	B82	B83	B84	B85	B88	B87	B88	B89	B90
Tipo de sustrato N.º:	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4
Limpieza alcalina N.º:	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
activación										
Agente de activación N.º	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Secado intermedio de la capa de activación										
Secado N.º:	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Propiedades después del enjuague de la capa de activación:										
Resistencia al enjuague	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí
Espesor película seca de capa s/ REM	0,1-	0,1-	0,1-	0,1-	0,1-	0,1-	0,1-	0,1-	0,1-	0,1-
[µm]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Recubrimiento sucesivo										
Formulación/ dispersión N.º:	n(10); n = 1,2,7,8									
Enjuague del recubrimiento sucesivo										
Resistencia al enjuague:	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí
Secado/Reticulación del recubrimiento										
Secado N.º:	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Espesor película seca de capa s/ REM [µm]	3-4	3-4	3-4	2-3	3-4	1-2	1-2	-	5-6	15-16



Tabla 14: Comprobación de la resistencia al enjuague de la activación de polielectrolito aniónicamente modificado sin secado intermedio en los Ejemplos B91-B97

Ejemplo	B91	B92	B93	B94	B95	B96	B97
Tipo de sustrato N.º:	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4
Limpieza alcalina N.º:	1	1	1	1	1	1	1
activación							
Agente de activación N.º:	31	32	33	34	35	36	37
Secado intermedio de la capa de activación:							
Secado N.º:	-	-	-	-	-	-	-
Propiedades después del enjuague de la capa de activación:							
Resistencia al enjuague	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí
Espesor de película seca de capa s/ REM [ $\mu\text{m}$ ]	0,05- 0,1	0,05- 0,1	0,05- 0,1	0,05- 0,1	0,05- 0,1	0,05- 0,1	0,05- 0,1
Recubrimiento sucesivo							
Formulación/dispersión N.º:	-	-	-	-	-	-	-
Enjuague del recubrimiento sucesivo							
Resistencia al enjuague:	-	-	-	-	-	-	-
Secado/Reticulación del recubrimiento							
Secado N:	-	-	-	-	-	-	-
Espesor de película seca de capa s/ REM m [ $\mu\text{m}$ ]	-	-	-	-	-	-	-

ES 2 632 188 T3

Tabla 15: Ejemplos B98-B115 con polielectrolito aniónicamente modificado sin secado intermedio en función de la concentración del agente de activación

Ejemplo	B98	B99	B100	B101	B102	B103	B104	B105	B106
Tipo de sustrato N.º:	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4
Limpieza alcalina N.º:	1	1	1	1	1	1	1	1	1
activación									
Agente de activación N.º:	31	32	33	34	35	36	31	32	33
Secado intermedio de la capa de activación:									
Secado N.º:	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Propiedades después del enjuague de la capa de activación:									
Resistencia al enjuague	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí
Espesor de película seca de capa s/ REM [µm]	0,05-0,1	0,05-0,1	0,05-0,1	0,05-0,1	0,05-0,1	0,05-0,1	0,05-0,1	0,05-0,1	0,05-0,1

Recubrimiento sucesivo									
Formulación/dispersión N.º:	n(30); n=1,2						n(20); n = 18		
Enjuague del recubrimiento sucesivo									
Resistencia al enjuague	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí
Secado/Reticulación del recubrimiento									
Secado N.º:	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Espesor de película seca de capa s/ REM [µm]	3-4	1-2	1-2	0,5-1	5-6	0,5-1	3-4	3-4	2-4

ES 2 632 188 T3

Ejemplo	B107	B108	B109	B110	B111	B112	B113	B114	B115
Tipo de sustrato N.º:	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4
Limpieza alcalina N.º:	1	1	1	1	1	1	1	1	1
activación									
Agente de activación N.º:	34	35	38	31	32	33	34	35	36
Secado intermedio de la capa de activación:									
Secado N.º:	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Propiedades después del enjuague de la capa de activación:									
Resistencia a los enjuagues	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí
Espesor de película seca de capa s/REM [µm]	0,05-0,1	0,05-0,1	0,05-0,1	0,05-0,1	0,05-0,1	0,05-0,1	0,05-0,1	0,05-0,1	0,05-0,1
Recubrimiento sucesivo									
Formulación/dispersión Nr.	n(20); n=1-8				n(10); n=1,2,7,8				
Enjuague del recubrimiento sucesivo									
Resistencia a los enjuagues	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí
Secado/Reticulación del recubrimiento									
Secado N.º:	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Espesor de película secada de capa s/REM [µm]	1-2	4-5	1-2	3-4	3-4	3-4	3-4	4-5	3-4

Tabla 16: Ejemplos B116/B117 para comprobar la relación entre el espesor de la película seca de la capa de activación y de la capa sucesiva

Ejemplo	B116	B117
Tipo de sustrato N.º:	1,2	1,2
Limpieza alcalina N.º:	1	1
activación		

Agente de activación N.º:	32 (rasqueta)	32 (rasqueta)
Secado intermedio de la capa de activación		
Secado N.º:	1	1
Propiedades después del enjuague de la capa de activación:		
Resistencia al enjuague	sí	sí
Espesor de película seca de capa s/ REM [µm]	0,2	0,4
Recubrimiento sucesivo		
Formulación/dispersión N.º	n(20); n=1-8	
Enjuague del recubrimiento sucesivo		
Resistencia al enjuague:	sí	sí
Secado/Reticulación del recubrimiento		
Secado N.º :	1	1
Espesor de película seca de capa s/REM [µm]	3-4	7-8

Tabla 17: Formación de capas sucesiva más gruesas con composiciones acuosas de menor concentración para formar capas sucesivas en los Ejemplos B118-B120

Ejemplo	B118	B119	B120
Tipo de sustrato N.º:	1-4	1-4	1-4
Limpieza alcalina N.º:	1	1	1
activación			
Agente de activación N.º:	31	31	31
Secado intermedio de la capa de activación:			
Secado N.º:	1	1	1
Propiedades después del enjuague de la capa de activación:			
Resistencia al enjuague	sí	sí	sí
Espesor de película seca de capa s/REM [µm]	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2
Recubrimiento sucesivo			
Formulación/dispersión N.º:	n(30); n=1,2	n(20); n=1,2	n(10); n=1,2
Enjuague del recubrimiento sucesivo			
Resistencia al enjuague:	sí	sí	sí
Secado/Reticulación del recubrimiento			
Secado N.º:	1	1	1
Espesor de película seca de capa s/REM [µm]	4-5	5-6	9-10

Tablas para los Ejemplos Comparativos VB121-VB130:

Tabla 18: Demostración de que sin capa de activación no se forma ninguna capa sucesiva (no hay efecto de viscosidad) en los Ejemplos Comparativos VB121-VB128

Ejemplo	VB121	VB122	VB123	VB124	VB125	VB126	VB127	VB128
Tipo de sustrato N.º:	1-4	1-4	1-4	1-4	14	14	14	14
Limpieza alcalina N.º:	1	1	1	1	1	1	1	1
Activación								
Agente de activación N.º:	-	-	-	-	-	-	-	-
Secado intermedio de la capa de activación::								
Secado N.º:	-	-	-	-	-	-	-	-
Propiedades después del enjuague de la capa de activación								
Resistencia al enjuague	-	-	-	-	-	-	-	-
Espesor de película seca de capa a/REM [µm]	-	-	-	-	-	-	-	-
Recubrimiento sucesivo								
Formulación/dispersión N.º:	1(30)	2(30)	3(20)	4(20)	5(20)	6(20)	7(20)	8(20)
Enjuague del recubrimiento sucesivo								
Resistencia al enjuague	no	no	no	no	no	no	no	no
Secado/Reticulación del recubrimiento								
Secado N.º:	1	1	1	1	1	1	1	1
Espesor de película seca de capa s/REM [µm]	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 19: Máximos espesores logrables de película seca de capa mediante la tecnología de WO 2010/054985 A1 con los Ejemplos comparativos VB129-VB130

Ejemplo	VB129	VB130
Tipo de sustrato N.º:	1,2	1,2
Limpieza alcalina N.º:	1	1
activación		
Agente de activación N.º:	23	24
Secado intermedio de la capa de activación:		
Secado N.º:	-	-
Propiedades después del enjuague de la capa de activación:		
Resistencia a los enjuagues	sí	sí
Contenido elemental RA mg/m <sup>2</sup> :		

Si	4-7	5-9
Ti	<1	<1
Zr	15-20	15-21
Mn	<1	<1
Espesor de película seca de capa s/REM [µm]	-	-
Recubrimiento sucesivo		
Formulación/dispersión N.º:	n(20); n=1,2,7,8	
Enjuague del recubrimiento sucesivo		
Resistencia al enjuague	sí	sí
Secado/Reticulación del recubrimiento		
Secado N.º:	1	1
Espesor de película seca de capa s/REM [µm]	0,2-0,3	0,1-0,2

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para recubrir sin corriente eléctrica un sustrato, que abarca o comprende las siguiente(s) etapa(s):

I. poner a disposición un sustrato;

III. aplicar una capa de activación;

5 V. enjuagar la capa de activación, no removiéndose la capa de activación por completo;

VI. poner en contacto y recubrir las superficies activadas remanentes después del enjuague con una composición acuosa en forma de una solución, emulsión o suspensión para formar una capa sucesiva orgánica (= capa de precipitación),

VII. enjuagar el recubrimiento sucesivo;

10 VIII. secar y/o reticular el recubrimiento,

caracterizado por que

la capa de activación se forma con uno varios polielectrolitos aniónicos seleccionados entre el grupo consistente en ácidos poliacrílicos, ácidos poliacrílicos modificados con silano, ácidos poliacrílicos modificados con uno o más compuestos de silano,

15 copolímeros de ácido poliacrílico-ácido maleico modificados con silano, copolímeros de ácido poliacrílico-ácido maleico modificados con uno o más compuestos de silano,

copolímeros de ácido poliacrílico-acrilamida, copolímeros de ácido poliacrílico-acrilamida modificados con silano, copolímeros de ácido poliacrílico –acrilamida modificados con uno o más compuestos de silano, ácidos poliestirensulfónicos, ácidos polivinilsulfónicos, ácidos polifosfóricos y sus mezclas,

20 y

por que la composición acuosa para la formación de una capa sucesiva presenta componentes precipitables, sedimentables y/o salificables, que están estabilizadas aniómicamente, zwitteriónicamente, estéricamente y/o catiónicamente, en donde los componentes aniónica y catiónicamente estabilizados presentes en la composición acuosa no influyen entre sí,

25 y

por que la película seca formada con ello o posteriormente formada, de la capa sucesiva o de la capa de activación y capa sucesiva presenta un espesor de por lo menos 1 µm.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que adicionalmente se llevan a cabo una o más de las siguientes etapas:

30 II. Limpiar el sustrato;

IV. Secado intermedio de la capa de activación.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que para la formación de una capa de activación se aplica adicionalmente una tensión eléctrica auxiliar, preferentemente inferior a 2,5 V, en donde la tensión eléctrica auxiliar acelera una migración de los iones, pero no desencadena una sedimentación, precipitación ni salificación.

35 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la capa sucesiva recibe otro recubrimiento.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que para la formación de una capa de activación se utiliza por lo menos un polielectrolito modificado, que ha sido modificado con un silano/silanol/siloxano con un grado de condensación en el intervalo de 1 a 30, es decir, con de 1 a 30 unidades monoméricas por molécula.

40 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la etapa VI las composiciones acuosas para la formación de una capa sucesiva orgánica se eligen del grupo consistente en las siguientes composiciones acuosas:

A) Dispersiones de partículas poliméricas aniómicamente estabilizadas;

B) Formulaciones aniómicamente estabilizadas;

45 C) Dispersiones de partículas poliméricas estéricamente estabilizadas;

- D) Formulaciones estéricamente estabilizadas;
  - E) Dispersiones de partículas poliméricas zwitteriónicamente estabilizadas;
  - F) Formulaciones zwitteriónicamente estabilizadas;
- y sus mezclas;
- 5 o se eligen del grupo consistente en las siguientes composiciones acuosas:
- G) Dispersiones de partículas poliméricas catiónicamente estabilizadas;
  - H) Formulaciones catiónicamente estabilizadas;
  - I) Dispersiones de partículas poliméricas estéricamente estabilizadas;
  - J) Formulaciones estéricamente estabilizadas;
- 10 K) Dispersiones de partículas poliméricas zwitteriónicamente estabilizadas;
- L) Formulaciones zwitteriónicamente estabilizadas;
- y sus mezclas.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la puesta en contacto y recubrimiento tienen lugar durante la activación y/o para formar una capa sucesiva en un procedimiento de inmersión.
- 15 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que en la etapa I se emplea un sustrato metálico elegido del grupo consistente en aluminio, hierro, cobre, magnesio, titanio, cinc, estaño y sus aleaciones con un contenido de aluminio, hierro, acero, cobre, magnesio, níquel, titanio, cinc y/o estaño.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el sustrato ha sido prerrecubierto y/o está unido a una parte constructiva de material sintético.
- 20 10. Utilización de sustratos que han sido recubiertos de acuerdo con el procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en la construcción de automotores o de aeronaves, en las obras civiles, en la construcción de aparatos o en instalaciones de calefacción y en especial para componentes para vehículos tales como carrocerías de vehículos automotores, para naves aéreas, para fines arquitectónicos, para calefacciones y para aparatos de uso doméstico.