

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 797**

51 Int. Cl.:

C23C 22/36 (2006.01)

C23C 22/44 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.09.2011 PCT/EP2011/065506**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2012 WO12032102**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2011 E 11758169 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 2614175**

54 Título: **Procedimiento para el recubrimiento de superficies metálicas con un agente de recubrimiento que contiene polímero, el agente de recubrimiento y su uso**

30 Prioridad:

10.09.2010 DE 102010040548

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

23.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KRÜGER, MIKE;
GRÜNBERG, PETRA;
SCHNEIDER, MARK ANDRE y
DOMES, HERIBERT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 664 797 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el recubrimiento de superficies metálicas con un agente de recubrimiento que contiene polímero, el agente de recubrimiento y su uso.

5 La invención se refiere a procedimientos para el recubrimiento de superficies metálicas con una composición acuosa, que se distingue de soluciones de fosfatación, la composición que contiene una dispersión catiónica rica en poliuretano con un contenido de policarbonato o/y una dispersión a base de acrilato o/y estireno así como el uso de la superficie metálica recubierta según el procedimiento de acuerdo con la invención.

10 El documento DE 102008000600 A1 describe procedimientos para el recubrimiento de superficies metálicas con un agente de pasivación, sin mención concreta de un contenido de determinados polímeros/copolímeros orgánicos, el agente de pasivación y su uso. Sin embargo, los ejemplos no citan ningún contenido de un polímero/copolímero orgánico.

15 En lo sucesivo, los conceptos "agente de pasivación", "composición" y "procedimiento de pasivación" son mantenidos para las composiciones acuosas y procedimientos del presente documento, aunque estos no sean usados frecuentemente para una pasivación, sino para propósitos de un recubrimiento orgánico como por ejemplo un recubrimiento orgánico que puede ser transformado de acuerdo con la necesidad como un denominado "Dry Lube".

20 Las coberturas de fosfato son usadas en gran extensión como capas protectoras contra la corrosión, como auxiliar de conversión y como base adherente para lacas y otros recubrimientos. Sobre todo cuando son usadas como capa protectora por un tiempo limitado en particular de almacenamiento y son entonces lacadas por ejemplo, se denominan como capa de tratamiento previo antes de lacado. Sin embargo, cuando al recubrimiento de fosfato no sigue otra capa de laca ni recubrimiento orgánico de otro tipo, se habla de tratamiento o pasivación en lugar de tratamiento previo. Estos recubrimientos son denominados también capas de conversión, cuando por lo menos un catión es liberado de la superficie metálica, por consiguiente de la superficie de la parte metálica, y es usado para la construcción de la capa.

25 Entre los procedimientos de recubrimiento sin un enjuague posterior, en particular después de un recubrimiento de conversión, tienen una elevada importancia los denominados procedimientos sobre seco ("procesos sin enjuague"), sobre todo para el recubrimiento muy rápido de bandas de por lo menos un material metálico que corren de manera continua. Estas bandas pueden ser chapas de ancho pequeño o muy grande. Comúnmente después de la galvanización, sin embargo dado el caso también después de limpieza o desengrase adecuados y después de enjuagar con agua o un medio acuoso, así como dado el caso después de una activación de la superficie metálica, se aplica directamente sobre estas bandas un recubrimiento de fosfato mediante el humedecimiento con una solución de fosfatación, y se seca. Un enjuague después del secado de recubrimiento de fosfato podría perjudicar esto, en particular cuando al recubrimiento de fosfato no es cristalino o lo es sólo parcialmente.

35 En el pasado, estos problemas fueron eludidos a escala industrial mediante la adición de níquel a la solución de fosfatación, de modo que ésta exhibía usualmente un contenido de níquel en el intervalo de 0,5 a 1,5 g/L. Al respecto, para la fosfatación con zinc-manganeso-níquel se eligió usualmente un contenido de zinc en el intervalo de 0,6 a 3,5 g/L y contenido de manganeso en el intervalo de 0,4 a 2,5 g/L.

40 Las soluciones valiosas de fosfatación y capas de fosfato exhiben sin embargo un contenido esencial de zinc, manganeso y níquel. En particular se evita el níquel debido a su toxicidad y peligrosidad. Al respecto, además perturba el inevitable contenido de metales pesados en el agua residual, en el lodo de fosfatos y en el polvo abrasivo. Sin embargo, para el tratamiento de bandas no están a disposición procedimientos que garanticen, en particular para superficies metálicas ricas en zinc, una alta protección contra la corrosión blanca (protección contra la corrosión sin capas de laca/capa base).

45 A pesar del contenido comparativamente alto de fosfato del agente inorgánico no modificado de pasivación del documento DE 102008000600 A1, las composiciones no son soluciones de fosfatación y el procedimiento de recubrimiento no es una fosfatación, puesto que una solución de fosfatación:

1. para capas valiosas de fosfato por ejemplo en procedimientos de fosfatación ricos en zinc o/y manganeso, se requiere una activación previa por ejemplo a base de partículas de fosfato de titanio o de partículas de fosfato de zinc, con ello puede formarse una capa valiosa de fosfato,
- 50 2. por regla general para fosfataciones que tienen zinc, puede ser usada sólo en un intervalo de valor de pH de 2 a 3,5,

3. comúnmente no soporta sin alteraciones, un contenido de compuestos de titanio o/y zirconio de en total más de 0,05 o más de 0,1 g/L, puesto que los compuestos de titanio y zirconio son conocidos como venenos para el baño en la fosfatación,
4. en la práctica no tiene un contenido esencial de silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos,
- 5 5. ocasionalmente tiene un bajo contenido de un formador de complejos, entonces este es visto parcialmente como veneno para el baño,
6. comúnmente en soluciones para el baño tiene un contenido de cationes en el intervalo de 3,5 a 9,5 g/L y de compuestos de fósforo en el intervalo de 5 a 20 g/L calculado como PO₄,
- 10 7. frecuentemente tiene un elevado contenido de compuestos alcalinos y de amonio, en el que el valor de pH también para contenidos comparativamente altos de compuestos de amonio, permanece en el intervalo de 2,0 a 3,5,
8. para un contenido de por lo menos un fluoruro complejo contienen normalmente sólo compuestos a base de boro o/y fluoruro complejo de silicio,
- 15 9. En la fosfatación de partes con una solución de fosfatación rica en zinc o/y manganeso, por lo menos en el tratamiento de las partes individuales, por ejemplo mediante inmersión o/y atomización, se forman comúnmente capas cristalinas de formas de cristal frecuentemente típicas y
- 20 10. en la protección contra la corrosión blanca, las superficies cristalinas fosfatadas con zinc muestran una prueba de atomización salina en superficies fosfatadas, no tratadas con laca, de típicamente solo hasta dos horas, sin formación de óxido debida a los poros e insuficiente proximidad, mientras los recubrimientos de acuerdo con la invención, en la prueba de atomización salina son estables comúnmente por lo menos dos días sin tratamiento adicional con laca, sin que los recubrimientos de acuerdo con la invención sean más gruesos que los recubrimientos fosfatados comparables.
- 25 Si en muy raras ocasiones, en un procedimiento de fosfatación se usa un compuesto de titanio o/y zirconio en una solución de fosfatación, los contenidos de estos compuestos son en total típicamente inferiores a 0,2 g/L. Entonces, se sabe que contenidos mayores de estos compuestos conducen comúnmente a perturbaciones en el recubrimiento, en particular sobre superficies ricas en aluminio. Sólo muy raramente se añade(n) un formador de complejos o/y un polímero/copolímero orgánico a una solución de fosfatación. Si en muy raros casos para un procedimiento de fosfatación se usa un silano en una solución de fosfatación, el contenido es muy bajo. Sin embargo, en una fosfatación nunca se usa una combinación de estos aditivos mencionados.
- 30 Se ha comprobado una y otra vez que el comportamiento de las composiciones acuosas inorgánicas no modificadas (=composición acuosa que no contiene polímeros o/y copolímeros orgánicos, que permanece estable durante semanas) del documento DE 102008000600 A1 y las propiedades de sus recubrimientos son, en comparación con soluciones de fosfatación y sus capas de fosfato, tan diferentes que en las composiciones acuosas de acuerdo con la invención y sus procedimientos de recubrimiento no puede hablarse de una fosfatación.
- 35 Sin embargo, el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser un procedimiento de recubrimiento de conversión del primer tipo.
- 40 Los documentos de patentes DE 102008000600.9 y PCT/EP2009/052767 sobre agentes de pasivación y procedimientos de pasivación química similares, así como las correspondientes inscripciones en el extranjero son incluidos aquí de manera expresa, en particular respecto a las composiciones acuosas, las adiciones a las composiciones acuosas, las etapas en el recubrimiento, el comportamiento del baño, la formación de capa, las propiedades de la capa y los efectos comprobados, sobre todo en los ejemplos de realización y ejemplos de comparación. De la misma forma, se incluyen expresamente también los documentos que fundamentan la prioridad en las inscripciones posteriores.
- 45 El documento US 2010/068513 A1 enseña el tratamiento superficial de chapas de acero con composiciones a base de compuesto de magnesio, compuesto de titanio, resina catiónica de uretano y policondensado catiónico de fenol.
- Sin embargo, para agentes de pasivación sin un contenido de polímeros/copolímeros orgánicos valiosos, frecuentemente después de la aplicación y secado no se forma de manera suficiente una película seca resistente a la humedad. En particular, inmediatamente después del secado no es suficiente la resistencia respecto a la humedad, para un gran número de aplicaciones de las superficies tratadas de sustratos.
- 50 Este problema puede ser resuelto mediante la elección y la adición de un sistema adecuado de polímeros. Adicionalmente, mediante ello se aumenta claramente la estabilidad de las superficies tratadas de sustrato frente a la corrosión, mejora el procesamiento posterior hasta partes moldeadas, sin lubricantes adicionales como por

ejemplo sin grasas y sin aceites, y mejora claramente la capacidad de sobrelacado con diversos sistemas de recubrimiento.

Se halló que casi todos los polímeros y copolímeros orgánicos, que pueden ser incorporados en el agente de pasivación del documento DE 102008000600 A1, conducen a precipitaciones en particular de partículas de polímero, de modo que el agente modificado de pasivación ya no puede usarse más. Entonces, la amplia mayoría de los polímeros y copolímeros usados comúnmente hoy no son estables en dispersiones, emulsiones o/y soluciones fuertemente ácidas. Tales precipitaciones conducen a películas secas no homogéneas, que no tienen suficiente capacidad de formar película o no son suficientemente transformadas en película. Por ello, las películas muestran otras y peores propiedades comparadas con las películas bien formadas como película. Por ello frecuentemente tampoco son transparentes, aunque para muchas aplicaciones se requieren películas transparentes. Al respecto, se ha mostrado que todos los tipos probados de polímeros/copolímeros orgánicos aniónicos no modificados son inestables en medio ácido y por ello no pueden ser utilizados de acuerdo con la invención. También, entre los polímeros/copolímeros orgánicos catiónicos han probado ser varias veces más inestables en medio ácido.

De modo sorprendente se encontró que una composición estable modificada de acuerdo con la invención facilita que pueda permanecer de manera perceptible casi sin modificación la estética superficial del sustrato. Mediante ello pueden verse bien por ejemplo la estructura granular a través del recubrimiento de acuerdo con la invención.

Se halló además que los polímeros y copolímeros orgánicos, que son incorporados en el agente de pasivación del documento DE 102008000600 A1 y que al respecto no conducen a precipitaciones, mejoran esencialmente las propiedades del recubrimiento aquí formado, en comparación con las propiedades del recubrimiento libre de polímeros y copolímeros orgánicos. Se halló también que los polímeros y copolímeros orgánicos elegidos individualmente mejoran tan notablemente las propiedades y el espectro de propiedades, que se amplían esencialmente las posibilidades de uso de los sustratos recubiertos con ellos.

Se estableció de manera sorprendente que una adición comparativamente baja de una dispersión catiónica rica en poliuretano con un contenido de policarbonato o/y de una dispersión tolerante a los ácidos, a base de acrilato o/y estireno, que está presente de manera estable en la composición acuosa, conduce a un espectro de propiedades claramente mejor y diverso, que un agente de pasivación no modificado sólo a base de los componentes a) a d), como es evidente de manera esquemática a partir de las figuras 1 y 2. Sin embargo, para estas figuras no se pusieron en relación mutua de manera selectiva los contenidos de elemento y compuesto, sino la relación de agente inorgánico de pasivación a polímeros/copolímeros con sus aditivos como por ejemplo ceras. Sin embargo, las tendencias allí mostradas dependen de la composición específica y del espesor de capa.

Mediante la adición de una dispersión catiónica de poliuretano se mostraron resultados particularmente valiosos, en comparación con un agente no modificado de pasivación sólo a base de los componentes a) a d), en la prueba de atomización salina de acuerdo con DIN EN ISO 9227, en la prueba de clima constante de agua de condensación de acuerdo con DIN EN ISO 6270-2 CH, en las propiedades anti huellas dactilares que son probadas mediante inmersión de la superficie de sustrato tratada en una solución sintética de sudor de manos con correspondiente evaluación mediante medición del color, en comparación con muestras no cargadas, en la capacidad para ser sobrelacado, en el comportamiento de lubricación, en la prueba de arrume húmedo (una de las pruebas de corrosión) así como en la estabilidad frente a los detergentes, refrigerantes, etanol y agua desionizada.

En el sentido de este documento, se entiende por pasivación, la cobertura de la superficie de sustrato con composiciones especiales inorgánicas o/y orgánicas, que pueden ser aplicadas en películas secas de frecuentemente menos de 1 g/m^2 , que impiden en particular la oxidación de la superficie del sustrato. Frecuentemente, pero no siempre, no se aplica un recubrimiento orgánico subsiguiente para la protección duradera ante la corrosión, porque la estabilidad frente a la corrosión del recubrimiento de pasivación es en muchos casos sólo de naturaleza temporal, que es suficiente para el almacenamiento, transporte o procesamiento posterior del componente recubierto con el agente de pasivación. Sin embargo, la pasivación no excluye en algunos casos que posteriormente se aplique(n) por lo menos un recubrimiento orgánico como por ejemplo una capa base o concretamente un sistema de laca o/y un adhesivo.

Existió por ello el objetivo de proponer un procedimiento de recubrimiento, con el cual la capa protectora contra la corrosión generada con una composición acuosa, en particular también sin recubrimiento posterior con una laca/capa base, exhibiera una buena protección contra la corrosión (= protección contra la corrosión blanca) en particular sobre una banda metálica. Entonces una bobina (carrete) debería poder ser procesada comúnmente por el fabricante de acero en la operación adicional de procesamiento, sin indicios de oxidación. Aparte de ello, es/son ventajosa(s) para algunas formas de realización, una buena capacidad para ser moldeado o/y también una buena estabilidad frente a los álcalis en la limpieza alcalina suave o/y en el moldeo con lubricantes fríos alcalinos o/y ácidos. Dado el caso, el recubrimiento debería también exhibir después del moldeo, una protección contra la corrosión tan buena como fuera posible y una adherencia de la laca, tan buena como fuera posible. Además, la

capa debería exhibir las denominadas propiedades anti huellas dactilares.

El objetivo es logrado con un procedimiento para el recubrimiento de superficies metálicas, con una composición acuosa con un valor de pH en el intervalo de 1 a 4, que contiene

a) por lo menos 1 g/L de fosfato calculado como PO_4 ,

5 b) por lo menos 0,1 g/L de por lo menos un compuesto de titanio o/y zirconio calculado como metal de Ti,

c) por lo menos 0,1 g/L de por lo menos un formador de complejos,

d) por lo menos 0,5 g/L de cationes de aluminio, cromo (III) o/y zinc o/y de por lo menos un compuesto con un contenido de aluminio, cromo (III) o/y zinc así como

10 e) 1 a 500 g/L de una dispersión catiónica rica en poliuretano con un contenido de policarbonato o/y de una dispersión a base de acrilato o/y estireno

en la cual la composición exhibe una relación en peso de polímeros/copolímeros orgánicos e) con el agente inorgánico de pasivación a base de a) a d) en el intervalo de 8 : 1 a 0,2 : 1, en la cual no ocurren precipitaciones en la composición acuosa y en la cual, después de la aplicación, el recubrimiento forma película.

15 Los polímeros/copolímeros orgánicos catiónicos y no iónicos son por naturaleza tolerantes a los ácidos. Los polímeros/copolímeros aniónicos pueden por ejemplo ser modificados mediante adición de la sal de un ácido fuerte, de modo que se convierten en tolerantes a los ácidos. El polímero/copolímero orgánico tolerante a los ácidos, catiónico o no iónico está presente en la mezcla e) (total) o/y en la composición acuosa en cada caso como dispersión. El por lo menos un polímero/copolímero orgánico, tolerante a los ácidos, catiónico o no iónico es estable preferiblemente en la composición acuosa en el intervalo de valor de pH ácido o/y neutro durante por lo menos 20 cinco días. De manera ventajosa, todos los polímeros/copolímeros orgánicos son estables en el intervalo de valor de pH fuertemente ácido o dado el caso también débilmente ácido o/y neutro, en particular a un valor de pH en el intervalo de 1 a 6 o de 2 a 5 o de 3 a 4. Con ello, cada adición puede ser catiónica, no iónica o aniónica tolerante a los ácidos.

25 Para ello puede aplicarse preferiblemente una película húmeda de la composición acuosa sobre bandas o chapas metálicas, y secarse.

En el sentido de este documento, los agentes activos denominan el contenido de sustancias, incluyendo solventes e iones, que participan en las reacciones químicas en la composición acuosa y en reacciones químicas para la formación del recubrimiento seco y dado el caso también curado parcial o totalmente.

30 Una adición individual a e), una mezcla de adiciones individuales a e) o/y la mezcla (total) e) puede(n) exhibir a) una temperatura MFT mínima de formación de película preferiblemente en el intervalo de -20 a +100 °C, en el intervalo de 0 a +80 °C o en el intervalo de +20 a +60 °C o la película formada a partir de ella puede exhibir b) una temperatura T_g de transformación preferiblemente en el intervalo de -10 a +120 °C, en el intervalo de +10 a +100 °C o en el intervalo de +30 a +80 °C o/y c) una dureza en la prueba de péndulo de acuerdo con König preferiblemente en el intervalo de 10 a 140 s, en el intervalo de 30 a 120 s o en el intervalo de 50 a 100 s. Preferiblemente el 35 polímero/copolímero orgánico exhibe e) una temperatura MFT mínima de formación de película en el intervalo de -20 a +100 °C o la película formada a partir de él exhibe una temperatura T_g de transformación en el intervalo de -10 a +120 °C o/y una dureza en la prueba de péndulo de acuerdo con König en el intervalo de 10 a 140 s.

En el sentido de este documento, el concepto "adición" o "añadir" significa que una sustancia así o una mezcla de sustancias así es añadida de manera deliberada por lo menos una vez.

40 El contenido de la composición acuosa en por lo menos polímero/copolímero e) orgánico, tolerante a los ácidos, catiónico o no iónico, referido al contenido de sólidos y agentes activos de esta adición, está preferiblemente en el intervalo de 8 a 400 g/L, de 15 a 320 g/L, de 25 a 280 g/L, de 40 a 240 g/L, de 60 a 200 g/L, de 80 a 180 g/L, de 100 a 160 g/L o de 120 a 140 g/L.

45 Las películas fabricadas de acuerdo con la invención son comúnmente recubrimientos orgánicos-inorgánicos transparentes, secos o secos por contacto y libres de aceite, con un espesor de película preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 20 μm o de 1 a 10 μm y algunas veces de 0,1 a 50 μm de espesor. Muestran excelente protección contra la corrosión en particular durante el transporte, almacenamiento y el tratamiento posterior. Forman usualmente una película seca con propiedades de deslizamiento, con la cual el sustrato tratado de acuerdo con la invención puede ser procesado sin recubrimiento posterior con otros lubricantes, hasta componentes moldeados y 50 puede ser por ejemplo moldeado. Presentan usualmente buena estabilidad al clima y estabilidad frente a procesos de limpieza alcalina suave. Pueden ser usadas como tratamiento previo antes de otro lacado o recubrimiento con

composiciones orgánicas, como por ejemplo un adhesivo. Cuando es secada por ejemplo a temperaturas en el intervalo de 60 a 120 °C de temperatura pico de metal = PMT, en las resinas de curado a baja temperatura usadas de acuerdo con la invención, por ejemplo a base de una resina catiónica de poliuretano, para el curado puede renunciarse dado el caso a un tratamiento separado de temperatura. Mediante la adición de agentes de curado, agentes de entrecruzamiento, iniciadores de polimerización, etc., como por ejemplo a base de aziridina, resina de melamina-formaldehído y isocianato bloqueado puede mejorarse en particular la estabilidad de la película seca frente a diversas sustancias químicas como por ejemplo frente a alcoholes, cetonas y medios con reacción ácida o alcalina. La adición de resina de melamina-formaldehído o/e isocianato bloqueado supone sin embargo en la mayoría de los casos un secado o/y calentamiento adicional a una PMT de más de 120 °C.

10 Las composiciones de acuerdo con la invención representan un sistema híbrido orgánico-inorgánico. Tienen simultáneamente las propiedades de un agente ácido de pasivación y una capa base.

Pueden ajustarse preferiblemente relaciones referidas al peso [a) a d)] : [(e) + f)] en el intervalo de 20 : 1 a 1 : 30, en particular en el intervalo de 10 : 1 a 1 : 20, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 6 : 1 a 1 : 10 o de 4 : 1 a 1 : 8 y de modo muy particularmente preferido en el intervalo de 2 : 1 a 1 : 6, de 1,5 : 1 a 1 : 4 o de 1 : 1 a 1 : 3, sobre todo aproximadamente de cerca a 1 : 2, en particular para las composiciones acuosas y para las películas secas fabricadas a partir de ellas.

Preferiblemente la composición acuosa de acuerdo con la invención exhibe una relación en peso de polímeros/copolímeros e) orgánicos con el agente inorgánico de pasivación a base de a) a d), en el intervalo de 6 : 1 a 0,8 : 1. Sobre todo, para las composiciones acuosas y para las películas secas fabricadas a partir de ellas, se prefiere una relación en peso de los polímeros/copolímeros e) tolerantes a los ácidos, catiónicos o/y no iónicos con el agente inorgánico de pasivación a base de a) a d), en el intervalo de 5 : 1 a 0,3 : 1, en particular preferiblemente en el intervalo de 3,5 : 1 a 0,8 : 1 o de 2,5 : 1 a 1,2 : 1. Los polímeros/copolímeros e) orgánicos son preferiblemente copolímeros.

En el esqueleto o/y en cadenas laterales de la resina catiónica de poliuretano se incorporan preferiblemente grupos catiónicos hidrofílicos mediante por lo menos una amina, en particular mediante por lo menos una alcanolamina como por ejemplo una N-alquildialcanolamina. Preferiblemente en la cadena principal de la resina catiónica de poliuretano se incorporan grupos amonio cuaternario. Estos grupos pueden exhibir como iones contrarios aniónicos dado el caso grupos ácidos o/y grupos de agente de transformación cuaternaria, que se forman por ejemplo cuando se usan por ejemplo ácido acético o/y ácido fosfórico como ácido o/y por ejemplo dibutilsulfato o/y cloruro de bencilo como agente de transformación cuaternaria. Preferiblemente, en la adición de ácidos o/y agentes de transformación cuaternaria a la composición acuosa que contiene por ejemplo resina catiónica de poliuretano, se incorporan iones contrarios aniónicos en el grupo amonio cuaternario por ejemplo a la cadena principal de la resina catiónica de poliuretano. Preferiblemente en la resina catiónica de poliuretano se incorporan unidades estructurales con por lo menos un grupo que contiene silicio o/y con por lo menos un grupo epóxido. Preferiblemente la resina catiónica de poliuretano contiene aditivos como por ejemplo por lo menos un agente conservante, por lo menos un emulsificante, por lo menos una sal metálica como por ejemplo una sal de magnesio o/y por lo menos un solvente orgánico como por ejemplo por lo menos uno a base de pirrolidona como por ejemplo una polivinilpirrolidona o/y N-metilpirrolidona. Posiblemente la compatibilidad por ejemplo de la resina catiónica de poliuretano con el agente inorgánico de pasivación no modificado se basa por un lado en la presencia de grupos amino en la cadena principal y por otro lado en la presencia de iones contrarios como por ejemplo PO_4^{3-} .

La elección de los respectivos componentes orgánicos (co)poliméricos está determinada también por las propiedades del recubrimiento deseado. En caso que sea suficiente una cierta solubilidad en agua del recubrimiento fabricado, para e) pueden ser suficientes (co)polímeros orgánicos no iónicos. En caso que se deseen propiedades particularmente valiosas, para e) se recomiendan en particular (co)polímeros catiónicos orgánicos. Puesto que sin embargo frecuentemente estos se fabrican de manera particularmente compleja, frecuentemente también son costosos. Por otro lado, puede reducirse mucho la solubilidad en agua del recubrimiento de acuerdo con la invención, también por adición de un agente de entrecruzamiento como por ejemplo a base de aziridina o diimida o por adición de un silano, silanol, siloxano o/y polisiloxano o/y con la formación de puentes sol-gel de polímeros orgánicos o/y partículas inorgánicas.

En muchas formas de realización es una premisa para el uso por ejemplo de una resina catiónica de poliuretano o/y de otros polímeros/copolímeros orgánicos tolerantes a los ácidos, catiónicos o/y no iónicos en la composición acuosa, su idoneidad a valores comparativamente bajos de pH como por ejemplo a un valor de pH en el intervalo de 2 a 3 así como la evitación de precipitaciones en la composición acuosa durante por lo menos cinco días o 4 semanas y en cuanto sea posible varios meses (estabilidad a largo plazo). Usualmente son necesarios los formadores de complejos, para poder usar la preparación inorgánica como solución estable. Preferiblemente el valor de pH de las composiciones acuosas de acuerdo con la invención está en el intervalo de 1,5 a 4 o de 2 a 3,5. Entonces, debido al contenido de formadores de complejos y dado el caso otros componentes, en algunas formas

de realización puede llevarse el valor de pH también al intervalo ácido débil.

El recubrimiento de acuerdo con la invención por ejemplo a base de resina catiónica de poliuretano ofrece preferiblemente una elevada estabilidad al agua y una elevada adherencia para el subsiguiente recubrimiento. En algunas variantes de realización, estas propiedades valiosas aparecen justo después de aproximadamente una hora o después de aproximadamente un día de tiempo de espera después del recubrimiento. Además, se prefiere que este recubrimiento exhiba una estabilidad mecánica comparativamente alta, una elevada transparencia o una turbidez, una disposición para la absorción de pigmentos blancos o/y pigmentos coloreados, un aumento en la estabilidad frente a sustancias químicas como por ejemplo frente a solventes orgánicos, compuestos químicos alcalinos o/y ácidos o/y agua, para tales recubrimientos delgados. Para la fabricación de recubrimientos grises o negros se ha establecido una adición en particular de hollín.

Además, en muchas variantes de realización la composición de acuerdo con la invención puede contener, aparte de la o de modo alternativo a la por lo menos una resina catiónica de poliuretano, por lo menos otro polímero/copolímero orgánico, tolerante a los ácidos, catiónico o no iónico estable, en las que la estabilidad aquí significa que en la composición de acuerdo con la invención no ocurren precipitaciones por largo tiempo, en particular durante por lo menos 5 o 20 días o concretamente durante por lo menos 4 semanas.

Usualmente, la composición acuosa de acuerdo con la invención puede ser una dispersión o solución coloidal. Para ello puede ocurrir que la cantidad de la resina catiónica de poliuretano y dado el caso otras dispersiones, soluciones coloidales y polvos tolerantes a los ácidos sea tan baja en comparación con los componentes disueltos, que escasamente se aprecie el carácter de la dispersión.

Preferiblemente la composición de acuerdo con la invención contiene por lo menos un lubricante f). Preferiblemente la composición de acuerdo con la invención contiene por lo menos un aditivo g) como por ejemplo en cada caso por lo menos un humectante, un emulsificante, un desemulsificante, un antiespumante, un agente auxiliar de formación de película, un inhibidor de corrosión o/y una sustancia que absorbe UV. Preferiblemente se eligen tales aditivos y se añaden al agente de pasivación, que mejoran la humectación, limitan la formación de espuma y hacen posible la formación de película del recubrimiento. Preferiblemente el recubrimiento forma película después de la aplicación, en particular durante el secado.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención puede añadirse como lubricante f), que puede servir también parcialmente como agente de moldeo, por lo menos una cera elegida de entre el grupo consistente en parafinas, polietilenos y polipropilenos, que es añadida a la composición acuosa, en particular por lo menos una cera oxidada o/y por lo menos una cera microcristalina. Se prefieren los lubricantes totalmente o esencialmente libres de halógenos como por ejemplo flúor. Es particularmente ventajoso usar la cera como dispersión acuosa o/y como dispersión estabilizada por vía catiónica, aniónica o/y estérica, porque entonces puede mantenerse distribuida fácilmente de manera homogénea en la composición acuosa. El punto de fusión de la cera usada como lubricante está preferiblemente en el intervalo de 40 a 165 °C, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 50 a 160 °C, en particular en el intervalo de 100 a 165 °C o en el intervalo de 120 a 150 °C.

De modo particular se prefiere la adición de un polietileno oxidado con un punto de fusión en el intervalo de 100 a 150 °C. Un lubricante así puede estar presente por ejemplo en forma estabilizada por vía catiónica en agua, Sin embargo puede contener adicionalmente emulsificante.

De modo particular es ventajoso agregar adicionalmente a un lubricante con un punto de fusión en el intervalo de 100 a 165 °C, un lubricante con un punto de fusión en el intervalo de 45 a 95 °C, en particular en cantidades de 2 a 30 % en peso, preferiblemente de 5 a 20 % en peso, del contenido total de sólidos, es decir referido a los sólidos incluyendo agentes activos, por ejemplo por lo menos una cera de polietileno y por lo menos una parafina. Esta última puede ser usada también de manera ventajosa sólo como lubricante único. Preferiblemente la relación en peso del aglutinante con un alto punto de fusión, al aglutinante con bajo punto de fusión está en 2 : 1 a 1 : 2, de modo particular preferiblemente 3 : 2 a 2 : 3, 4 : 3 a 3 : 4 o está casi cerca a o exactamente en 1 : 1.

Preferiblemente el por lo menos un lubricante, el cual dado el caso puede ser también simultáneamente un agente de moldeo, está presente en la composición acuosa en un contenido de aproximadamente cero o en el intervalo de 0,5 a 80 g/L, de 0,8 a 65 g/L o de 1 a 50 g/L, referido a los sólidos incluyendo agentes activos, y de modo particular preferiblemente en un contenido en el intervalo de 1,5 a 40 g/L, de 2 a 30 g/L, de 2,5 a 24 g/L, de 3 a 18 g/L o de 6 a 12 g/L. Incluso para un contenido elevado de cera, en muchas formas de realización, un recubrimiento puede ser diseñado de modo que tenga buena capacidad de sobrelacado. Puede añadirse un lubricante o/y agente de moldeo, para reducir el coeficiente de fricción del recubrimiento, en particular en el moldeo.

Para ello se recomiendan entre otros parafina, polietileno o/y polietileno oxidado.

La relación en peso del contenido de polímeros/copolímeros e) orgánicos tolerantes a los ácidos al contenido de lubricante f) en la composición acuosa - en particular en la película del baño y en la película seca, puede fluctuar en amplios intervalos. Preferiblemente esta relación está en el intervalo de 100 : 12 a 100 : 0,1, de 100 : 9 a 100 : 0,3 o de 100 : 7 a 100 : 0,5, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 100 : 6 a 100 : 1, de 100 : 5 a 100 : 2 o de 100 : 4 a 100 : 3.

Es entonces ventajoso en particular un contenido de cera, cuando el recubrimiento de acuerdo con la invención no debiera ser sobrelacado. El lubricante puede ser añadido también para reducir el coeficiente de fricción del recubrimiento, en particular para el moldeo, o/y como protección frente a los rasguños. Para ello se recomiendan entre otros parafina, polietileno, polipropileno, polietileno oxidado o/y polipropileno oxidado. Las ceras individuales pueden estar presentes de modo amorfo o/y cristalino.

Preferiblemente la composición acuosa contiene varios lubricantes, en particular dos o tres lubricantes, de los cuales por lo menos dos lubricantes exhiben propiedades claramente mutuamente diferentes. Para el moldeo del sustrato recubierto con la preparación es ventajoso por lo menos un lubricante, en particular por lo menos una cera o una combinación de por lo menos dos lubricantes, en particular de ellos por lo menos una cera, con puntos de fusión o intervalos de fusión claramente diferentes. Para ello, el punto de fusión o intervalo de fusión entre dos lubricantes puede ser diferente en por lo menos 15 °C. Para simplificar, a continuación se hablará sólo de punto de fusión. Mediante él puede ajustarse el coeficiente de fricción del recubrimiento, de modo que se garantiza una lubricación óptima del sustrato recubierto en las herramientas de moldeo. Eso significa que las superficies tratadas de sustrato son tan lubricantes que mediante óptima presión hacia abajo del asa de la herramienta, es posible un óptimo ajuste de la parte moldeada que va a ser fabricada. Cuando la superficie del sustrato recubierto no es suficientemente lubricante, existe el peligro de una disminución indeseada del sustrato, comúnmente sin reducción esencial del espesor de la pared en el moldeo, mediante lo cual el sustrato en el molde se modifica de manera indeseada hasta menores tamaños, disponibles en la zona del molde, que en el peor caso puede conducir al desgarre del sustrato. Cuando la superficie de sustrato recubierta es muy lubricante, puede existir el peligro de que la banda recubierta de acuerdo con la invención no pueda ser enrollada hasta dar una bobina suficientemente estable. Además, en la producción de planchas existe el peligro de que en el estampado en particular de partes pequeñas o/y en el moldeo de rollos o/y curvado de partes moldeadas, el avance de la banda no pueda ser ejecutado con ajuste exacto y ocurre entonces inadecuada exactitud dimensional de las partes moldeadas que van a ser fabricadas. Para ello puede elegirse preferiblemente una combinación de por lo menos dos ceras diferentes, de modo que pueda asegurarse una adherencia satisfactoria de la laca del recubrimiento de acuerdo con la invención, a la capa de la laca en polvo o laca húmeda a base de solvente orgánico o/y agua aplicadas a continuación.

Además, puede añadirse a la composición de acuerdo con la invención también por lo menos un agente auxiliar de formación de película, como por ejemplo por lo menos un alcohol de cadena larga. El por lo menos un agente auxiliar formador de película, que es añadido o/y son añadidos en forma de por lo menos un alcohol de cadena larga, sirve para el mejoramiento de la formación de película, en particular durante el secado. A partir del agente orgánico formador de película, junto con por lo menos un alcohol de cadena larga en particular durante o/y después de la emisión de agua y otros componentes volátiles, por la formación de película se forma una película orgánica ampliamente o totalmente homogénea. Para la mejor formación de película de las partículas de polímero de la composición acuosa durante el secado puede servir, en particular como plastificante temporal de la partícula de polímero, por lo menos un alcohol de cadena larga.

El contenido de por lo menos un agente auxiliar de formación de película puede estar en la composición acuosa - en particular en el baño - preferiblemente en 0,01 a 60 g/L referido a los sólidos incluyendo agentes activos, de modo particular preferiblemente 0,08 a 48 g/L o 0,12 a 35 g/L, de modo muy particularmente preferido 0,2 a 25 g/L, 0,3 a 20 g/L o 0,5 a 16 g/L, en particular 1 a 12 g/L, 2 a 10 g/L, 3 a 8 g/L o 4 a 6 g/L. La relación en peso del contenido de agente orgánico formador de película (= polímeros/copolímeros orgánicos) al contenido de agentes auxiliares formadores de película en la composición acuosa - en particular en el baño - puede fluctuar en intervalos amplios. Preferiblemente esta relación está en el intervalo de 100 : 10 a 100 : 0,1, de 100 : 6 a 100 : 0,4 o de 100 : 5 a 100 : 0,8, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 100 : 4 a 100 : 1,2 o de 100 : 3 a 100 : 1,5.

Se entiende por formación de película, una formación de película a partir de un material con elevada fracción orgánica como una dispersión de polímero, en la cual sobre todo partículas de polímero preferiblemente a temperatura ambiente o temperatura ligeramente elevada, cambian hasta una película homogénea. Al respecto, frecuentemente se habla aquí de fusión o/y flujo conjunto (coalescencia) de las partículas de polímero. La formación de la película ocurre a partir de un medio acuoso por el secado y dado el caso con plastificación de las partículas de polímero, por el agente auxiliar remanente de formación de película. Se hace posible o se mejora la formación de película mediante el uso de resina artificial blanda (dureza en la prueba de péndulo de acuerdo con König, inferior a 30 s medida a temperatura ambiente, de acuerdo con DIN EN ISO 1522) o/y por adición de sustancias que actúan como plastificantes temporales (= agente auxiliar de formación de película, K). El agente auxiliar de formación de

película actúa como solvente específico, que ablanda la superficie de las partículas de polímero y así hace posible su modificación geométrica por fusión de las partículas orgánicas, pero en particular no es rápidamente volátil y en particular predominantemente se evapora después de la evaporación del agua y preferiblemente no permanece de manera duradera en la película. La película que surge es con ello frecuentemente libre de poros o esencialmente libre de poros y puede incluir partículas no disueltas o/y que no pueden disolverse como por ejemplo partículas inorgánicas. Para ello es ventajoso cuando este plastificante por un lado permanece en la composición acuosa por un tiempo suficientemente largo, para poder actuar de modo prolongado sobre las partículas de polímero, y después se evapora y con ello escapa de la película. En una formación adecuada de película, se forma una película transparente, sin embargo no película blanca-lechosa o incluso pulverulenta, lo cual es una evidencia de una formación alterada de película. Para la formación de película tan perfecta como sea posible, la temperatura de la película húmeda aplicada sobre una superficie tiene que estar por encima de la temperatura (MFT) mínima de formación de película. Debido a ello, sólo entonces las partículas de polímero están suficientemente blandas para presentar coalescencia. Para ello, es particularmente ventajoso cuando el agente auxiliar de formación de película como plastificante temporal, no cambia o casi no cambia el valor de pH de la composición acuosa.

Al respecto, la elección del agente auxiliar adecuado de formación de película no es sencilla, en lo cual frecuentemente es una mezcla de por lo menos dos agentes auxiliares de formación de película. Preferiblemente los agentes auxiliares de formación de película exhiben un punto de ebullición a 760 mm de Hg en el intervalo de 140 a 400 °C, en particular en el intervalo de 150 a 340 °C, de 160 a 310 °C o de 170 a 280 °C, o/y un número de evaporación para éter = 1 en el intervalo de 100 a 5000, en particular en el intervalo de 120 a 4000, de 135 a 2800 o de 150 a 1600. En particular son ventajosos como agentes auxiliares de formación de película los denominados alcoholes de cadena larga, preferiblemente aquellos con 4 a 22 átomos de C o de 6 a 18 átomos de C, de modo particular preferiblemente con 6 a 14 o con 8 a 12 átomos de C. Pueden ser también alcoxilados. Son preferiblemente por lo menos un glicol o/y sus derivados, a base de butanodiol, como a base de butilglicol como butildiglicol, como a base de etilenglicol como por ejemplo etilenglicolmonobutiléter, etilenglicolmonoetiléter, etilenglicolmonometiléter, etilglicolpropiléter, etilenglicolhexiléter, dietilenglicolmetiléter, dietilenglicoletiléter, dietilenglicolbutiléter, dietilenglicolhexiléter, tripropilenglicoletiléter o/y como a base de propilenglicol como propilenglicolmonometiléter, dipropilenglicolmonometiléter, tripropilenglicolmonometiléter, propilenglicolmonobutiléter, dipropilenglicolmonobutiléter, tripropilenglicolmonobutiléter, propilenglicolmonopropiléter, dipropilenglicolmonopropiléter, tripropilenglicolmonopropiléter o/y propilenglicolfeniléter.

A diferencia de la formación de película, que puede ocurrir a temperaturas comparativamente bajas como por ejemplo a temperaturas en el intervalo desde aproximadamente 5 °C, para recubrimientos orgánicos que entrecruzan por vía química o química-térmica se requieren comúnmente temperaturas de por lo menos 50 °C para el entrecruzamiento. Preferiblemente se eligen agentes auxiliares de formación de película y se añaden en una cantidad, de modo que la composición preferiblemente forma película a temperaturas mayores a 5 °C, de modo particular preferiblemente mayores a 10 °C, mayores a 20 °C o mayores a 40 °C, en particular mayores a 60 °C, mayores a 80 °C, mayores a 100 °C o mayores a 120 °C. De modo correspondiente, se prefiere que la temperatura mínima de formación de película de la resina artificial, incluyendo agente auxiliar de formación de película, esté en temperaturas mayores a 5 °C, de modo particular preferiblemente mayores a 10 °C, mayores a 20 °C o mayores a 40 °C, en particular mayores a 60 °C, mayores a 80 °C, mayores a 100 °C o mayores a 120 °C. El secado subsiguiente tiene lugar preferiblemente a temperaturas ligeramente superiores (por lo menos 10, 15 o 20 °C) o claramente superiores (por lo menos 30, 50, 70, 90 o 110 °C) a la temperatura mínima de formación de película de la resina artificial, incluyendo del agente auxiliar de formación de película. En el secado escapa agua y solvente orgánico, dado el caso presente. Al respecto, comúnmente se usa la formación de película, en la cual las sustancias orgánicas, dado el caso en forma de partículas, pueden ser incorporadas densamente una junto a otra, por la alta temperatura se tornan más blandas y pueden formar una película cerrada. De modo particular se prefiere que la formación de película ocurra en una parte esencial ya a temperatura ambiente.

La coalescencia de las partículas de polímero puede ocurrir en formas individuales de realización también sin adición de agentes auxiliares de formación de película, aproximadamente entonces cuando la dureza de la prueba de péndulo de acuerdo con König de la adición de polímeros orgánicos es mayor a 10 s.

Además, en formas individuales de realización también puede añadirse a la composición de acuerdo con la invención, por lo menos un agente de entrecruzamiento. Un agente de entrecruzamiento así puede ayudar a fortalecer adicionalmente mediante reacciones químicas un recubrimiento en forma de película, el cual sólo es homogeneizado y secado por vía física, y hacerlo resistente. Mediante ello mejora comúnmente aun adicionalmente la estabilidad frente al agua y las sustancias químicas de los recubrimientos en forma de película. Para ello, es ventajoso cuando el polímero/copolímero orgánico añadido exhibe grupos COOH o/y otros grupos adecuados para el entrecruzamiento.

Dependiendo de las temperaturas de secado o/y entrecruzamiento, pueden elegirse determinados agentes de entrecruzamiento. Para ello se usan agentes orgánicos de entrecruzamiento a base de melamina-formaldehído comúnmente en el intervalo de temperatura de aproximadamente 120 a aproximadamente 250 °C, preferiblemente en el intervalo de 140 a aproximadamente 200 °C, mientras los otros agentes orgánicos de entrecruzamiento se usan la mayoría de las veces o usualmente en un intervalo de temperatura de aproximadamente de 50 a aproximadamente 120 °C, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente 110 o a aproximadamente 100 °C. Estos últimos agentes de entrecruzamiento son mencionados aquí como agentes orgánicos de entrecruzamiento de baja temperatura. Como agente de entrecruzamiento puede usarse por ejemplo por lo menos una aziridina preferiblemente polifuncional (por ejemplo eficaz en el intervalo de 40 a 250 °C), por lo menos una carbodiimida como por ejemplo por lo menos una policarbodiimida (por ejemplo en el intervalo de 80 a 250 °C), por lo menos un isocianato preferiblemente bloqueado (por ejemplo en el intervalo de 80 a 250 °C), por lo menos una melamina-formaldehído (por ejemplo en el intervalo de 120 a 250 °C), por lo menos una triazina (por ejemplo en el intervalo de 100 a 250 °C) o/y por lo menos una diamina (por ejemplo en el intervalo de 60 a 250 °). Sin embargo, un isocianato bloqueado puede ser desventajoso cuando por él, la reacción transcurre de manera extremadamente lenta, y para el secado a baja temperatura de tratamientos de banda es inadecuado por esta razón. Un agente de entrecruzamiento a base de triazina exhibe, en comparación con un agente de entrecruzamiento a base de melamina, como ventaja que durante la reacción térmica (secado, entrecruzamiento) no se escinde formaldehído.

Como el por lo menos un agente de entrecruzamiento pueden usarse preferiblemente: agentes orgánicos de entrecruzamiento como por ejemplo adipindihidrazida, a base de aziridina como por ejemplo poliaziridina polifuncional, a base de un compuesto azo, a base de diamina, a base de diimida como por ejemplo policarbodiimida multifuncional, a base de formaldehído como por ejemplo urea-formaldehído o/y melamina-formaldehído, a base de imidazol como por ejemplo 2-etil-4-metil-imidazol, a base de isocianato, a base de isocianurato, a base de melamina como por ejemplo hexametoximetil-melamina, a base de peróxido, a base de triazina como por ejemplo tris-(alcoxicarbonilamino)-triazina o/y a base de triazol. Dado el caso, como agente de entrecruzamiento puede usarse también uno a base de carbonato de zirconio, el cual en medio ácido o neutro es estable o/y está estabilizado.

El agente de entrecruzamiento puede ser adecuado en particular para entrecruzar por lo menos parcialmente por lo menos una de las resinas artificiales presentes o/y reaccionar por vía química con por lo menos una de las resinas artificiales presentes en el recubrimiento de la composición. El entrecruzamiento, incluyendo la reacción química, puede ocurrir en particular por vía química o/y por vía química-térmica. El agente de entrecruzamiento puede actuar también frecuentemente como catalizador de la reacción o/e inhibidor parcial de la corrosión. Puede ayudar a mejorar la resistencia frente a los medios agresivos como sustancias químicas e influencias del clima así como frente a cargas mecánicas, mejorar o asegurar la estabilidad de los colores perceptibles del sustrato en particular en superficies de zinc y que contienen zinc a elevada humedad del aire o/y carga de humedad del aire y evitar o claramente reducir el oscurecimiento, que torna oscuro un recubrimiento transparente. En algunas variantes de realización puede servir para estar presente de manera estable en la composición acuosa, para permanecer allí de manera duradera distribuido y disperso de manera homogénea o/y para permanecer escasamente reactivo o no reactivo y con ello estable al almacenamiento a temperaturas por ejemplo aproximadamente por debajo de 40 o 45 °C, pero por ejemplo aproximadamente por encima de 45 o 50 °C hacer posible la reacción deseada con la resina artificial después de la aplicación del recubrimiento.

La relación en peso del contenido de agente orgánico de formación de película a contenido de agente de entrecruzamiento en la composición acuosa - en particular en el baño - puede fluctuar en amplios intervalos. Preferiblemente esta relación está en el intervalo de 100 : 10 a 100 : 0,1, de 100 : 5 a 100 : 0,2 o de 100 : 2,5 a 100 : 0,3, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 100 : 2 a 100 : 0,5, de 100 : 1,6 a 100 : 0,8 o de 100 : 1,4 a 100 : 1.

Para ello, los contenidos del por lo menos un agente de entrecruzamiento pueden fluctuar muy fuertemente dependiendo su tipo, dependiendo de la resina artificial participe o/y dependiendo de las propiedades deseadas del recubrimiento o/y también dependiendo de la combinación de diferentes agentes de entrecruzamiento en la composición acuosa. El por lo menos un agente de entrecruzamiento es elegido preferiblemente de modo que las reacciones de entrecruzamiento no inician o esencialmente no inician en la composición acuosa, antes de la aplicación del recubrimiento. Dado el caso es ventajosa una adición de en cada caso por lo menos un bloqueador de reacción o/y estabilizante, el cual ayuda a suprimir las reacciones de entrecruzamiento en la composición acuosa antes de la aplicación del recubrimiento.

Preferiblemente el contenido de la composición acuosa del por lo menos un agente de entrecruzamiento está en el intervalo de 0,2 a 80 g/L referido a los sólidos, incluyendo agentes activos o de 0,5 a 50 g/L, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 35 g/L, de 3 a 20 g/L o de 6 a 10 g/L.

Además, es ventajoso añadir por lo menos un agente humectante, para poder aplicar la película húmeda simultáneamente en difusión superficial y en el espesor de la capa así como de manera consistente y sin imperfecciones. Para ello son adecuados básicamente muchos agentes humectantes, preferiblemente acrilatos, silanos, polisiloxanos tensioactivos de silicona o/y alcoholes, que reducen la tensión superficial de la composición acuosa y ayudan a humectar la totalidad de la superficie metálica. El agente humectante puede ser añadido en una cantidad total en el intervalo de 0,1 a 10 g/L, en particular de 1 a 4 g/L.

Además pueden añadirse a la composición de acuerdo con la invención también por lo menos un antiespumante, preferiblemente en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 10 g/L, en particular de 1 a 4 g/L. En algunos casos es necesaria la adición de un antiespumante, para limitar la formación de espuma. Debido a la fuerte formación de espuma pueden producirse y permanecer eventuales ampollas en el recubrimiento, y formarse poros. Para ello son fundamentales aquí los aditivos útiles, incluyendo los aditivos para laca usados frecuentemente para las lacas, conocidos básicamente por los expertos.

Preferiblemente la composición acuosa de acuerdo con la invención contiene cationes de aluminio, cromo (III) o/y zinc o/y por lo menos un compuesto con un contenido de aluminio, cromo (III) o/y zinc, en algunas formas de realización también cationes de aluminio, cromo (III), hierro, manganeso o/y zinc o/y por lo menos un compuesto con un contenido de aluminio, cromo (III), hierro, manganeso o/y zinc. La composición inicial de acuerdo con la invención, es decir en particular el concentrado fresco o/y la composición fresca de baño, pero también frecuentemente la solución de complemento, que es añadida al baño durante el uso según la necesidad, en particular para obtener operacional el baño, contiene en muchas formas de realización preferiblemente un contenido esencial de cationes o/y de por lo menos un compuesto de aluminio, cromo (III), hierro, manganeso o/y zinc. Preferiblemente la composición tiene un contenido total de cationes de hierro o/y manganeso o/y por lo menos un compuesto con un contenido de hierro o/y manganeso en el intervalo de 0,1 a 20 g/L, de 0,5 a 12 g/L, de 1 a 8 g/L o de 2 a 5 g/L, calculado como metal. En muchas formas de realización contiene, aparte de los cationes o/y compuestos de aluminio, cromo, hierro, manganeso, titanio, zinc o/y zirconio, ninguno o esencialmente ningún contenido de otros cationes de metales pesados o/y compuestos de metales pesados, aparte de los mencionados anteriormente. Frecuentemente tampoco tiene un contenido de cromo. Sin embargo, en el contacto con las instalaciones, con la superficie metálica que va a ser recubierta o/y por introducción de contaminantes, la composición puede tomar frecuentemente otros cationes o/y compuestos. Por ello, la composición originalmente libre de cromo puede contener también trazas o de manera aislada incluso bajos contenidos por ejemplo de cromo, compuestos de cromo o/y cationes/compuestos de otros estabilizantes del acero. Preferiblemente, la composición contiene un contenido total de cationes de aluminio, cromo (III) o/y zinc o/y de por lo menos un compuesto con un contenido de aluminio, cromo (III) o/y zinc en el intervalo de 0,5 a 80 g/L, de 1 a 50 g/L o de 2 a 30 g/L, calculado como metal o de modo particular preferiblemente un contenido total de cationes de aluminio, cromo (III), hierro, manganeso o/y zinc o/y de por lo menos un compuesto con un contenido de aluminio, cromo (III), hierro, manganeso o/y zinc en el intervalo de 0,5 a 80 g/L, de 1 a 50 g/L o de 2 a 30 g/L calculado como metal. de modo muy particularmente preferido el contenido de cationes de aluminio, cromo (III) o/y zinc o/y de por lo menos un compuesto con un contenido de aluminio, cromo (III) o/y zinc o el contenido de cationes de aluminio, cromo (III), hierro, manganeso o/y zinc o de por lo menos un compuesto con un contenido de aluminio, cromo (III), hierro, manganeso o/y zinc está en el intervalo de 3 a 25, de 4 a 20, de 5 a 15, de 6 a 12 o de 8 a 10 g/L, calculado como metal. De modo particular se prefiere un contenido de cromo (III) como cationes o/y compuestos, de cero, en aproximadamente cero o en el intervalo de 0,01 a 30, de 0,1 a 20, de 0,3 a 12, de 0,5 a 8, de 0,8 a 6 o de 1 a 3 g/L calculado como metal. De modo particular preferiblemente la composición de acuerdo con la invención consiste respecto a los cationes o/y los compuestos que contienen el metal, sólo en o esencialmente sólo en cationes de aluminio, cromo (III) o/y zinc o/y en por lo menos un compuesto con un contenido de aluminio, cromo (III) o/y zinc, en particular cuando se exceptúan los metales alcalinos, titanio, hafnio, zirconio y sus compuestos. El contenido de cromo (VI) como cationes o/y compuestos puede ser en particular cero, aproximadamente cero o en el intervalo de 0,01 a 8, de 0,05 a 5, de 0,1 a 3 o de 0,3 a 1 g/L calculado como metal. Preferiblemente por lo menos 60 %, por lo menos 80 %, por lo menos 90 % o incluso por lo menos 95 % de estos cationes y compuestos son aquellos a base de aluminio o/y zinc, cuando se exceptúan los metales alcalinos, titanio, hafnio, zirconio y sus compuestos. El contenido de tales cationes y compuestos puede variar en amplios rangos. Dado el caso estos pueden estar presentes en forma de complejos. Para ello puede considerarse también que debido al efecto de decapado del componente principal de la superficie metálica, como por ejemplo zinc en el recubrimiento con zinc de superficies, hierro en superficies de acero y aluminio en superficies de aluminio, para rendimiento más prolongado se añade en bajo contenido, porque el componente principal se completa sin ayuda del efecto de decapado. De modo particular se prefiere que la composición de acuerdo con la invención contenga esencialmente sólo cationes de metales alcalinos, aluminio, titanio, zinc o/y zirconio o que sólo estos sean añadidos a la composición. De modo particular se prefiere que a la composición de acuerdo con la invención, respecto a los cationes o/y compuestos que contienen metal, se agreguen sólo cationes o/y compuestos de metales alcalinos, aluminio, cromo (III), titanio, zinc o/y zirconio. De modo muy particular se prefiere que la composición de acuerdo con la invención contenga o que a la composición se añadan, solo o esencialmente sólo metales alcalinos, titanio y zinc o metales alcalinos, titanio y aluminio. De modo particular se prefiere que a la composición de acuerdo con la invención, respecto a los cationes

o/y compuestos que contienen metales, se añadan sólo cationes o/y compuestos de metales alcalinos, aluminio, cromo (III), titanio, zinc o/y zirconio. Al respecto, pueden ocurrir dado el caso otros tipos de cationes en particular trazas de contaminantes, contaminantes introducidos o/y contaminantes decapados desde los dispositivos o/y sustratos.

- 5 En la mayoría de las formas de realización, el contenido de cationes o/y de por lo menos un compuesto de metales alcalinotérreos es aproximadamente cero o está en el intervalo de 0,001 a 1,5 g/L, de 0,003 a 1 g/L, de 0,01 a 0,5 g/L o de 0,03 a 0,1 g/L, calculado como el metal respectivo. Cuando el contenido de estos cationes/compuestos es muy bajo, no se esperan desventajas. Cuando el contenido de estos cationes/compuestos es muy alto, se pone en peligro la estabilidad de la solución y pueden ocurrir detrimentos en la protección contra la corrosión. Los contenidos de metales alcalinos perturban comúnmente, cuando conducen a precipitaciones. Debido al contenido de fluoruro (incluyendo fluoruro complejo) pueden ocurrir fácilmente precipitaciones con metales alcalinos. En la mayoría de las formas de realización, el contenido de cationes o/y de por lo menos un compuesto de por lo menos un metal alcalino es aproximadamente cero o está en el intervalo de 0,001 a 5 g/L, de 0,01 a 2 g/L, de 0,1 a 1 g/L o de 0,02 a 0,2 g/L, calculado como el metal respectivo. Sin embargo pequeños contenidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos no perturban frecuentemente, donde están presentes en el orden de magnitud de contenido del agua municipal.

La composición acuosa de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente un contenido de fosfato en el intervalo de 1 a 250 g/L calculado como PO_4 . De modo particular preferiblemente el contenido de fosfato de la composición está en el intervalo de 2 a 200 g/L, de 3 a 120 g/L, de 4 a 100 g/L, de 5 a 80 g/L, de 6 a 65 g/L, de 7 a 50 g/L, de 8 a 40 g/L, de 9 a 30 g/L, de 10 a 22 g/L o de 12 a 18 g/L, calculado, PO_4 . En particular el contenido de fosfato de la composición está en el intervalo de 0,75 a 185 g/L, de 1,5 a 150 g/L, de 2,2 a 90 g/L, de 3 a 75 g/L, de 4 a 60 g/L, de 5 a 50 g/L, de 6 a 40 g/L, de 7 a 30 g/L, de 8 a 22 g/L o de 10 a 16 g/L, calculado como P_2O_5 . Cuando el contenido de fosfato es muy bajo, la protección contra la corrosión es baja. Preferiblemente una adición de fosfato es alta, de modo que se obtiene un claro mejoramiento de la protección contra la corrosión y de la apariencia general de la superficie. Cuando el contenido de fosfato es muy alto, pueden formarse recubrimientos opacos. Preferiblemente la relación de $\text{Al} : \text{PO}_4$ para composiciones cuyo contenido de cationes o/y compuestos inorgánicos elegidos de aquéllos a base de aluminio, cromo, hierro, manganeso o/y zinc exhibe predominantemente aquéllos a base de aluminio, está en el intervalo de 1 : 10 a 1 : 25, en particular en el intervalo de 1 : 12 a 1 : 18. Preferiblemente la relación de $\text{Zn} : \text{PO}_4$ para composiciones cuyo contenido de cationes o/y compuestos inorgánicos elegidos de aquéllos a base de aluminio, cromo, hierro, manganeso o/y zinc o a base de aluminio, cromo o/y zinc exhibe predominantemente aquéllos a base de zinc, está en el intervalo de 1 : 4 a 1 : 20, en particular en el intervalo de 1 : 6 a 1 : 15. Preferiblemente se añade fosfato, por lo menos un compuesto elegido de entre monofosfatos (= ortofosfatos a base de PO_4^{3-} , monohidrogenofosfatos a base de HPO_4^{2-} , dihidrogenofosfatos a base de H_2PO_4), difosfatos, trifosfatos, pentóxido de fósforo o/y ácido fosfórico (= ácido ortofosfórico H_3PO_4). Una adición de fosfato puede ser una adición de fosfato monometálico, una adición de ácido fosfórico y metal, de ácido fosfórico y sal de metal/óxido del metal, de difosfato, de trifosfato, de polifosfato o/y de pentóxido de fósforo a agua o una mezcla acuosa.

En una adición por ejemplo de por lo menos un ortofosfato, de por lo menos un trifosfato o/y de ácido fosfórico se ajusta un correspondiente equilibrio químico en particular correspondiente al valor de pH y las concentraciones de estas adiciones. Cuanto mayor sea la acidez de la composición acuosa, más se desplaza el equilibrio químico hacia el ácido ortofosfórico H_3PO_4 , para mayores valores de pH más hacia los fosfatos terciarios a base de PO_4^{3-} . En el sentido de este documento, pueden añadirse básicamente varios ortofosfatos diferentes. Han probado ser particularmente adecuados los ortofosfatos de aluminio, cromo o/y zinc. Preferiblemente se añade a la composición acuosa por lo menos un ortofosfato con una adición total en el intervalo de 1 a 250 g/L calculada como PO_4 , de modo particular preferiblemente en el intervalo de 2 a 200, de 3 a 120, de 4 a 90, de 5 a 75, de 6 a 60, de 8 a 50 o de 10 a 30 g/L. la adición total corresponde al contenido total.

La composición acuosa puede ser preparada con anhídrido de ácido fosfórico P_2O_5 , con un ácido que tiene fósforo, con por lo menos una sal o/y éster del ácido ortofosfórico o/y con por lo menos una sal o/y éster de un ácido fosfórico condensado, dado el caso junto con por lo menos un metal, carbonato, óxido, hidróxido o/y sal como por ejemplo nitrato junto con ácido fosfórico.

La adición de por lo menos un formador de complejos puede ser ventajosa o/y necesaria, cuando debiera aumentarse el valor de pH, por dilución de la composición con agua, por incorporación de contenidos de iones o/y compuestos, en particular de otros tipos de iones o/y otros compuestos o/y para estabilizar la composición, en particular para impedir o/y disolver precipitaciones. El agente formador de complejos ayuda a llevar los componentes inorgánicos a la solución y mantenerlos estables en solución. Sirve para mantener disuelto en la composición un contenido elevado de compuestos, en particular de cationes como por ejemplo aluminio, cromo, hierro, manganeso, zinc o/y de cationes, que se introducen, que son decapados de la instalación o/y que son decapados desde las superficies metálicas. Las precipitaciones como por ejemplo de fluoruros, óxidos, hidróxidos,

o/y fosfatos en particular de aluminio, hierro, manganeso o/y zinc pueden perturbar, porque forman muy fuertemente pastas o/y porque las precipitaciones perjudican o incluso impiden el uso de la composición para el recubrimiento. Cuando ocurre una precipitación, en algunas situaciones puede añadirse formador de complejos de acuerdo con la necesidad, para disolver nuevamente la precipitación. El por lo menos un formador de complejos sirve en particular para formar complejos de cationes como por ejemplo aluminio, cromo, hierro, magnesio, manganeso, titanio, zinc o/y zirconio y estabilizar de ese modo la solución o suspensión, en particular para baja acidez. Además, en muchas formas de realización se ha probado una adición de por lo menos un agente formador de complejos también como más o menos protector contra la corrosión. Para nuevas adiciones de agente(s) formador(es) de complejos o/y para contenidos elevados de agentes formadores de complejos en la composición acuosa, algunas veces puede ser ventajoso añadir también a la composición por lo menos un compuesto casi neutro o básico, para ajustar un valor más alto de pH. En el sentido de este documento, el concepto "agente formador del complejo" comprende también formadores de quelatos (véase la definición "Komplexbildner" en Römpp).

Como formador de complejos se usa en particular por lo menos un compuesto a base de alcóxido que forma complejos, a base de ácido carbónico, a base de ácido fosfónico o/y a base de compuesto orgánico como por ejemplo a base de ácido fítico o/y a base de compuesto de fenol como por ejemplo a base de ácido tánico, de modo particular preferiblemente por lo menos un compuesto elegido de entre compuestos consistentes en ácidos fosfónicos, ácidos carboxílicos que forma complejos, ácido fítico, ácidos a base de polifenol y derivados. A ellos pertenece en particular también por lo menos un compuesto elegido de entre compuestos consistentes en ácidos fosfónicos, ácidos difosfónicos, ácidos alquilenfosfónico, ácidos fíticos, ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos a base de polifenol y sus derivados. En algunas formas de realización ha probado ser particularmente ventajoso añadir dos o tres agentes formadores de complejos claramente diferentes, por ejemplo aquellos a base de ácido fosfónico y de ácidos hidroxicarboxílicos.

Cuanto mayor sea el contenido de por lo menos un agente formador de complejos, en algunas formas de realización puede ajustarse más alto el valor de pH de la composición, dependiendo de la cantidad de cationes. El contenido de formador(es) de complejos puede variar en amplios intervalos. Preferiblemente la composición acuosa de acuerdo con la invención tiene un contenido total de por lo menos agente formador de complejos en el intervalo de 0,1 a 60 g/L. De modo particular preferiblemente el contenido total de por lo menos un agente formador de complejos está en el intervalo de 0,3 a 50 g/L, de 1 a 40 g/L, de 1,5 a 30 g/L, de 2 a 24 g/L, de 2,5 a 18 g/L, de 3 a 14 g/L, de 4 a 10 g/L o de 6 a 8 g/L. Preferiblemente el contenido de agente formador de complejos es tan alto que la composición es una solución estable y que dado el caso pueden obtenerse también soluciones estables por dilución con agua. Cuando el contenido de agente formador de complejos es muy bajo, dependiendo de la cantidad de cationes, un incremento del valor de pH o/y un aumento del contenido de cationes o/y compuestos conduce a precipitaciones y con ello dado el caso a precipitados y dado el caso formación de lodos. Cuando el contenido de agente formador de complejos es muy alto, puede perjudicarse la protección contra la corrosión o/y la capacidad de moldeo.

En el procedimiento de acuerdo con la invención puede añadirse a la composición acuosa preferiblemente por lo menos un ácido fosfónico, por lo menos una sal de un ácido fosfónico o/y por lo menos un éster de un ácido fosfónico. Preferiblemente la composición acuosa tiene un contenido de por lo menos un compuesto a base de ácido fosfónico en el intervalo de 0,1 a 60 g/L, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 50 g/L, de 1 a 40 g/L, de 1,5 a 26 g/L o de 2 a 18 g/L. De modo particular preferiblemente se usa por lo menos un compuesto a base de ácido fosfónico como por ejemplo un ácido difosfónico o/y un ácido difosfónico con una cadena alquilo y dado el caso otros grupos, por ejemplo ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP), ácido aminotris(metilenfosfónico) (ATMP), ácido etilendiamino-tetra(metilenfosfónico) (EDTMP), ácido dietilentriamino-penta(metilenfosfónico) (DTPMP), ácido dietilentriamin-penta-(metilenfosfónico) (DTPMP), ácido hexametildiamino-tetra(metilenfosfónico) (HDTMP), ácido hidroxietil-amino-di(metilenfosfónico) (HEMPA) o/y ácido fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico (PBTC).

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la composición contiene preferiblemente en cada caso por lo menos un ácido carboxílico que forma complejos o/y su derivado: por ejemplo por lo menos un compuesto a base de ácido fórmico, ácido succínico, ácido cítrico, ácido maleico, ácido malónico, ácido láctico, ácido oxálico, ácido tartárico, incluyendo sus derivados. El por lo menos un ácido carboxílico puede actuar formando complejos o/e inhibiendo la corrosión. Preferiblemente, en algunas formas de realización, la composición acuosa tiene un contenido de por lo menos un compuesto a base de ácido carboxílico que forma complejos en el intervalo de 0,1 a 60 g/L, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 50 g/L, de 1 a 40 g/L, de 1,5 a 26 g/L o de 2 a 18 g/L.

Preferiblemente la composición de acuerdo con la invención contiene por lo menos un compuesto a base de ácidos de polifenol como por ejemplo un ácido gálico, un ácido tánico y sus derivados, como por ejemplo sus sales y sus ésteres así como sus derivados.

5 Preferiblemente la composición acuosa contiene por lo menos un compuesto que forma complejos, a base fitina o/y polifenol con un contenido total de estos compuestos en el intervalo de 0,05 a 30 g/L, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 25 g/L o de 1 a 20 g/L, de modo muy particularmente preferido en el intervalo de 1,5 a 15 g/L o de 2 a 10 g/L.

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la composición acuosa tiene preferiblemente un contenido total de por lo menos un compuesto de titanio o/y zirconio de por lo menos 0,1 g/L calculado como metal de Ti. En particular éste contenido total está en el intervalo de 0,1 a 50 g/L, de 0,5 a 30 g/L o de 1 a 15 g/L calculado como metal de Ti. Pueden ser añadidos dado el caso parcialmente o completamente como por lo menos un fluoruro complejo o/y estar presentes en la composición acuosa parcialmente o completamente como por lo menos un fluoruro complejo. De modo particular preferiblemente la composición acuosa tiene un contenido total de por lo menos un compuesto de titanio o/y zirconio en el intervalo de 1 a 250 g/L, de 2 a 180 g/L, de 3 a 130 g/L, de 4 a 100 g/L, de 5 a 80 g/L, de 6 a 60 g/L, de 8 a 50 g/L, de 10 a 40 g/L, de 15 a 30 g/L o de 20 a 25 g/L, calculado como metal de Ti. Preferiblemente la composición tiene un contenido total de por lo menos un compuesto de titanio o/y zirconio a base de fluoruro complejo, en el intervalo de 1 a 200 g/L calculado como cada compuesto. Cuando se usa un compuesto de zirconio, su contenido es convertido a fracciones molares sobre el correspondiente contenido de compuesto de titanio y es indicado como contenido de metal Ti. Como compuesto de titanio o/y zirconio puede añadirse en casos 20 particulares por lo menos un compuesto que comúnmente es estable sólo en medio básico, pero por adición también de por lo menos un agente formador de complejos como por ejemplo un fosfonato o/y de por lo menos un compuesto protector como por ejemplo un tensioactivo, también es estable en medio ácido, en el que este compuesto puede estar presente en la composición acuosa entonces en forma de complejo o/y protegido. De modo particular preferiblemente se añade como compuesto que tiene flúor, sólo por lo menos un compuesto de titanio o/y zirconio a base de fluoruro complejo. En muchas formas de realización, la composición tiene en cada caso por lo menos un fluoruro complejo o/y su sal de aluminio, titanio, zinc o/y zirconio, que está presente tal vez como complejo MeF_4 o/y MeF_6 . En particular para superficies metálicas que tienen aluminio, es importante una adición no muy baja de fluoruro complejo, para generar un elevado efecto de decapado. Preferiblemente la adición y el contenido de por lo menos un compuesto de titanio o/y zirconio es tan alta, que ocurre una buena protección contra la corrosión blanca y de acuerdo con la necesidad también una buena adherencia de la laca al recubrimiento de laca/capa base subsiguiente. Cuando el contenido de por lo menos un compuesto de titanio o/y zirconio es muy alto y está presente agente formador de complejos en cantidad insuficiente, puede ocurrir fácilmente una inestabilidad del baño y con ello precipitaciones. Entonces, un fluoruro o un fluoruro complejo puede actuar también como agente formador de complejos. Sin embargo, en el sentido de éste documento, el fluoruro y el fluoruro complejo no se 35 cuentan como agente formador de complejos. La adición y el contenido de un compuesto de titanio han probado ser ventajosos en particular para el mejoramiento de la protección contra la corrosión. La adición y el contenido de un compuesto de zirconio han probado ser ventajosos en particular para superficies galvanizadas por inmersión en caliente, para el mejoramiento de la adherencia de la laca. En muchas formas de realización, el compuesto de titanio o/y zirconio de acuerdo con la invención puede ser por un lado por lo menos un fluoruro complejo correspondiente o/y por lo menos una sustancia en forma de complejo como por ejemplo por lo menos un quelato de titanio, en particular por lo menos alcóxido de titanio, en el que se prefieren los compuestos menos reactivos de titanio o/y zirconio. Preferiblemente la relación en peso de silano/silanol/siloxano/polisiloxano a fluoruro complejo a base de titanio o/y zirconio, calculado como silano o/y polisiloxano añadidos o dado el caso convertido por moles a H_2TIF_6 , es inferior a 2 : 1, inferior a 1,5 : 1, inferior a 1 : 1 o inferior a 0,5 : 1.

45 En formas individuales de realización, la composición de acuerdo con la invención contiene por lo menos un compuesto que tiene titanio o/y zirconio libre de fluoruro como por ejemplo un quelato. Este compuesto puede servir para llevar el titanio o/y zirconio a otra forma en la composición y por ello es una posibilidad de una fuente de un compuesto así. Un compuesto así puede mejorar claramente la protección contra la corrosión y mantener de manera estable la composición acuosa en solución. Preferiblemente la composición de acuerdo con la invención 50 tiene un contenido de quelatos de titanio o/y zirconio en el intervalo de 0,1 a 200 g/L, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 1 a 150 g/L, de 3 a 110 g/L, de 5 a 90 g/L, de 7 a 70 g/L, de 10 a 50 g/L o de 15 a 30 g/L.

55 En particular se elige el contenido de compuestos de titanio o/y zirconio de modo que sobre la superficie metálica permanece un contenido de titanio o/y zirconio en el intervalo de 3 a 60 mg/m^2 , de 5 a 45 mg/m^2 o de 10 a 35 mg/m^2 , calculado como metal de Ti, determinado con análisis de fluorescencia de Röntgen. Un compuesto así es adicionado entonces en particular cuando en la composición acuosa no está presente otro compuesto de titanio o/y zirconio. Entonces, es particularmente ventajoso que por lo menos un compuesto que tiene titanio o/y zirconio esté presente en la composición de acuerdo con la invención. Como tal compuesto, puede usarse en particular dihidroxo-bis-(amonio-lactato)titanato.

En el compuesto de acuerdo con la invención, la composición acuosa no contiene preferiblemente aproximadamente ningún contenido de fluoruro o un contenido de fluoruro libre F_{libre} en el intervalo de 0,01 a 5 g/L o/y un contenido de fluoruro total F_{total} en el intervalo de 0,5 a 80 g/L. De modo particular preferiblemente la composición tiene un contenido de fluoruro libre F_{libre} en el intervalo de 0,1 a 3,5 g/L, de 0,3 a 2 g/L o de 0,5 a 1 g/L o/y un contenido de fluoruro total F_{total} en el intervalo de 1 a 50 g/L, de 1,5 a 40 g/L, de 2 a 30 g/L, de 2,5 a 25 g/L, de 3 a 20 g/L, de 4 a 16 g/L, de 5 a 12 g/L o de 7 a 10 g/L. En muchas formas de realización, a la composición de acuerdo con la invención no se añade ácido fluorhídrico, ni monofluoruro o/y bifluoruro. Entonces puede formarse en la composición de acuerdo con la invención un contenido de ácido fluorhídrico, monofluoruro o/y bifluoruro, sólo debido a las condiciones de equilibrio en bajas cantidades de por lo menos un fluoruro complejo o/y su derivado. En formas individuales de realización, a la composición de acuerdo con la invención se añaden ácido fluorhídrico, monofluoruro o/y bifluoruro con un contenido total de 0,01 a 8 g/L calculado como fluoruro F_{libre} , en particular de 0,1 a 5 o de 0,5 a 3 g/L.

En el marco de esta invención, el concepto "silano" debería comprender también sus productos de hidrólisis, condensación, polimerización y reacción, por consiguiente en particular silanoles, siloxanos y dado el caso polisiloxanos. El concepto "polisiloxano" debería incluir aquí también aquí los productos de condensación, polimerización y reacción del polisiloxano.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la composición tiene en formas individuales de realización, un contenido de por lo menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano o de por lo menos un silano/silanol/siloxano y preferiblemente un contenido de por lo menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano de aproximadamente cero o en el intervalo de 0,1 a 50 g/L, de 0,5 a 30 g/L, de 1 a 20 g/L, de 2 a 10 g/L o de 3 a 6 g/L calculado como metal Si. Cuando el contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano es muy bajo, en algunas formas de realización puede deteriorarse la protección contra la corrosión del recubrimiento - en particular en superficies galvanizadas por inmersión en caliente. Cuando el contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano es muy alto, puede conducir a la inestabilidad de la solución y con ello a precipitaciones o/y a humectación incompleta de la superficie metálica. Una adición de y contenido de por lo menos un tensioactivo (agente humectante) puede prevenir problemas por elevados contenidos de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, pero también puede perjudicar la protección contra la corrosión del recubrimiento generado. Se encontró que un contenido de por lo menos un tensioactivo puede influir muy fuertemente de modo parcial en las propiedades del recubrimiento de acuerdo con la invención, en particular en la protección contra la corrosión. La protección contra la corrosión mejora claramente en particular para menores calidades de alto valor de sustratos galvanizados por inmersión en caliente (HDG). Para ello se añade preferiblemente por lo menos un tensioactivo no iónico, dado el caso alternativamente o adicionalmente también por lo menos un tensioactivo catiónico. Un segundo tensioactivo puede actuar dado el caso como promotor de disolución. Frecuentemente un silano/silanol/siloxano o/y un polisiloxano mejora claramente la protección contra la corrosión. En particular en la mayoría de las formas de realización, se añade por lo menos un silano, mientras sólo en formas individuales de realización se añade por lo menos un polisiloxano solo o adicionalmente por lo menos un silano.

Preferiblemente la composición contiene en cada caso por lo menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano, en particular a base de alcoxisilano, alquilsilano, amidosilano, aminosilano, bis-silil-silano, epoxisilano, fluorosilano, imidosilano, iminosilano, isocianatosilano, (met)acrilatosilano o/y vinilsilano. Entre estos silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos, se han establecido de modo particular en varias formas de realización aquellos a base de aminosilanos, en los que sin embargo pueden ser muy importantes, dependiendo de la forma de realización, también los otros silanos/silanoles/siloxanos mencionados aquí. En la adición de silanos o/y sus derivados, que dado el caso están presentes después de condensación adicional en particular a valor de pH algo elevado como por ejemplo a base de silanos/silanoles/siloxanos con por lo menos un grupo que tiene nitrógeno, como por ejemplo de respectivamente por lo menos un grupo amino (= aminosilanos), grupo amido, grupo imino o/y grupo imido o/y por toma de protones con por lo menos un grupo amonio, estos silanos/silanoles/siloxanos contribuyen a un incremento del valor de pH. También mediante ello puede elevarse el valor de pH por ejemplo de valores originales, en el intervalo de 1 a 2 o 1,5 a 3 valores en el intervalo de 1,5 a 4. De modo particular se prefiere un contenido de silanos/silanoles/siloxanos con por lo menos un grupo que tiene nitrógeno, como por ejemplo de en cada caso por lo menos grupo amino (= aminosilanos), grupo amido, grupo imino o/y grupo imido. Los alquilsilanos pueden ser en particular di-, tri- o/y tetrafuncionales. Los alquilsilanos pueden ser en particular cadenas laterales sin grupos orgánicos funcionales o pueden exhibir en particular un grupo terminal que tiene nitrógeno. Los alquilsilanos pueden ser dado el caso sin cadena lateral, pero pueden exhibir también por lo menos una cadena lateral con una longitud de cadena de hasta 10 átomos de C. en algunas formas de realización, preferiblemente la composición acuosa contiene cada caso una mención de y contenido de por lo menos un compuesto a base de por lo menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano a) con por lo menos un grupo que contienen nitrógeno como por ejemplo por lo menos un grupo amino o grupo amonio, b) a base de bis-silano(s), c) a base de epoxisilano(s), d) a base de fluorosilano(s), e) a base de isocianatosilano(s), f) a base de (met)acrilatosilano(s), g) a base de vinilsilano(s), h) a base de alcoxisilanos o/y i) a base de alquilsilano en cada caso en el intervalo de 0,5 a 160 g/L, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 1 a 120, de 2 a 80, de 3 a 50, de 5 a 35 o de 8 a 20 g/L calculado como metal Si.

Son silanos particularmente preferidos 3-aminopropiltri-etoxisilano o/y 3-aminopropiltrimetoxisilano (APS), N-[2-(aminoetil)]-3-aminopropiltri-metoxisilano (AEAPS), metilsilano, butilsilano, epoxisilano o/y tetraetoxisilano (TEOS). En algunos silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos, para elevados contenidos de fluoruro, puede formarse HF gaseoso.

- 5 Dependiendo del tipo y grado de polimerización, como por ejemplo una condensación, pueden formarse con ello también siloxanos o/y polisiloxanos. De modo alternativo, se ha mostrado que también puede ser ventajosa la adición de y contenido de por lo menos un polisiloxano o también adición de una combinación a base de silano y polisiloxano.

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención, la composición contiene por lo menos un polímero/copolímero orgánico. En el sentido de este documento, el concepto copolímero comprende también copolímeros de bloque o/y copolímeros injertos. La adición de y contenido de por lo menos un compuesto orgánico tolerante a los ácidos así es de suma importancia, para mejorar la protección contra la corrosión, la adherencia de la laca, la capacidad para ser moldeado, la fricción o/y la absorción de contaminantes oleosos de las superficies metálicas con aceite o/y sucias. Esto último sirve frecuentemente para evitar una limpieza de superficies metálicas que tienen aceite o/y están sucias. Con ello puede incorporarse dado el caso una baja cantidad de un agente de acabado por laminación de un procedimiento de acabado, una baja cantidad de un aceite protector contra la oxidación de una aplicación de aceite por razones de la protección transitoria contra la oxidación o/y una baja cantidad de aceite de moldeo de un procedimiento de moldeo sobre una superficie metálica recubierta de acuerdo con la invención. la composición acuosa tiene un contenido de por lo menos un polímero/copolímero orgánico tolerante a los ácidos en el intervalo de 1 a 500 g/L, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 5 a 450 g/L, de 15 a 400 g/L, de 25 a 300 g/L, de 40 a 280 g/L, de 60 a 260 g/L, de 80 a 240 g/L, de 100 a 220 g/L, de 120 a 200 g/L, de 140 a 180 g/L o de 150 a 160 g/L. preferiblemente el contenido de polímero/copolímero orgánico tolerante a los ácidos es tan alto que mejora la capacidad para ser moldeado, en el que en particular se reduce esencialmente la fricción en el moldeo. Preferiblemente el contenido de polímero/copolímero orgánico tolerante a los ácidos está en un orden de magnitud que preserva la estabilidad de la composición acuosa y garantiza una buena apariencia de la superficie del recubrimiento, de modo que en particular no surgen recubrimientos opacos o/y rayados. De modo particular preferiblemente surgen recubrimientos transparentes o/y poco o no coloreados.

De modo particular se prefiere una adición de por lo menos una resina catiónica de poliuretano, que es un polímero o/y copolímero y contiene una fracción de polietileno o/y de por lo menos otro polímero.

- 30 De modo particular se prefiere una adición de un poliacrilato aniónico modificado, que es un polímero o/y copolímero y dado el caso preferiblemente una fracción de poliestireno o/y de por lo menos otro polímero.

Los polímeros o/y copolímero orgánicos que van a ser añadidos deberían sin embargo hacer posible una estabilidad de la composición acuosa de por lo menos cinco días.

35 En el método de acuerdo con la invención, la composición contiene preferiblemente en cada caso por lo menos un compuesto inorgánico o/y orgánico en forma de partículas. Las partículas orgánicas pueden estar presentes en particular como componente de polímero/copolímero orgánico. Exhiben frecuentemente tamaños de partícula en el intervalo de 10 a 300 nm. En algunas formas de realización, preferiblemente la composición acuosa tiene un contenido de partículas inorgánicas o/y orgánicas en el intervalo de 0,05 a 120 g/L, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 80 g/L, de 0,3 a 50 g/L, de 1 a 30 g/L, de 1,5 a 15 g/L o de 2 a 10 g/L.

40 Preferiblemente la composición de acuerdo con la invención contiene por lo menos un compuesto inorgánico en forma de partículas, a base de Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , mica, mineral de arcilla, hollín o/y partículas protectoras contra la corrosión, que exhiben un promedio de tamaño de partícula inferior a 300 nm, medido bajo un microscopio de barrido de electrones. Sirven en particular como pigmento(s) blanco(s), como pigmento(s) coloreado(s) o/y como pigmento(s) protector(es) contra la corrosión. Las partículas inorgánicas como por ejemplo aquellos a base de Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , mica o/y mineral de arcilla, actúan frecuentemente también como partícula con efecto de barrera y dado el caso mediante unión a la superficie metálica. Pueden servir por ejemplo como pigmento blanco, para cubrir la superficie metálica y generar una película clara. Sin embargo, según la necesidad, puede añadirse también pigmentos coloreados. Para ello, por ejemplo partículas de ZnO pueden actuar protegiendo contra la corrosión hasta que dado el caso ocurra su disolución. Las partículas protectoras contra la corrosión pueden ser en particular aquellas a base por ejemplo de silicato, sobre todo silicato alcalino o/y silicato alcalinotérreo, pero también a base de fosfatos, fosfosilicatos, molibdato, etc. Las partículas protectoras contra la corrosión pueden ayudar, en particular debido a su función de barrera o/y la liberación de iones, a actuar protegiendo contra la corrosión. Preferiblemente el contenido de partículas inorgánicas es tan bajo que aún no ocurre ninguna fricción perturbadora en el moldeo. Preferiblemente el contenido de partículas inorgánicas es tan alto, de las partículas ejercen una función de barrera y se alcanza una elevada protección contra la corrosión.

55

5 En formas individuales de realización, la composición de acuerdo con la invención contiene por lo menos un acelerante como por ejemplo por lo menos un acelerante elegido de entre el grupo consistente en acelerantes a base de clorato, nitrito, nitrobenzenosulfonato, nitroguanidina, perborato y por lo menos otro compuesto orgánico de nitrógeno con propiedades oxidantes, que son conocidos de la fosfatación. Estos compuestos pueden contribuir también a que se disminuya o evite la formación de gas hidrógeno en la interfaz de la superficie. En algunas formas de realización, la composición acuosa contiene por lo menos uno de estos acelerantes en el intervalo de 0,05 a 30 g/L, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 20, de 1 a 12, de 1,5 a 8 o de 2 a 5 g/L.

10 Preferiblemente la composición de acuerdo con la invención contiene por lo menos un aditivo como por ejemplo en cada caso por lo menos un humectante, un desemulsificante, un emulsificante, un antiespumante, un inhibidor contra la corrosión o/y una sustancia que absorbe UV. De acuerdo con la necesidad, puede añadirse por lo menos otro aditivo, como es común y básicamente conocido para recubrimientos de conversión, pasivaciones o lacas/capas base. Preferiblemente la composición acuosa contiene por lo menos un aditivo con un contenido total de aditivos en el intervalo de 0,001 a 50 g/L, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 30, de 0,1 a 10, de 0,5 a 6 o de 1 a 3 g/L.

15 El objetivo es logrado con una composición acuosa correspondiente a la reivindicación principal.

El objetivo es logrado además con un recubrimiento producido según el procedimiento de acuerdo con la invención o/y con una composición acuosa de acuerdo con la invención.

Para ello, la composición acuosa puede fluctuar en amplios intervalos. Preferiblemente exhibe

- a) 1 a 250 g/L de fosfato calculado como PO_4 o 0,75 a 185 g/L de fosfato calculado como P_2O_5 ,
- 20 b) 0,1 a 50 g/L de por lo menos un compuesto de titanio o/y zirconio calculado como metal Ti,
- c) 0,1 a 60 g/L de por lo menos un formador de complejos,
- d) 0,5 a 80 g/L de cationes de aluminio, cromo (III) o/y zinc o/y de por lo menos un compuesto con un contenido de aluminio, cromo (III) o/y zinc así como
- 25 e) 1 a 500 g/L de por lo menos un polímero/copolímero orgánico tolerante a los ácidos, catiónico o no iónico referido al contenido de sólidos y agentes activos.

Preferiblemente la composición de acuerdo con la invención contiene:

- 15 a 400 g/L de polímeros/copolímeros e) orgánicos,
 - 1 a 50 g/L o 0 g/L de lubricante f),
 - 1 a 50 g/L de Al, Cr(III) o/y Zn d) juntos,
 - 30 2 a 200 g/L de fosfato como PO_4 ,
 - 1,5 a 150 g/L de fosfato como P_2O_5 ,
 - 1 a 40 g/L de formador c) de complejos,
 - 0,5 a 30 g/L Ti o/y Zr b) juntos calculados como metal Ti así como dado el caso
 - 1 a 50 o aproximadamente cero g/L de F de por lo menos un compuesto de flúor (F_{total}) o/y
 - 35 0,5 a 30 o aproximadamente cero g/L de compuesto(s) de silicio calculado(s) como metal Si
- así como dado el caso aún por lo menos uno de otros compuestos mencionados en este documento.

De modo particular preferiblemente la composición acuosa contiene:

- 25 a 300 g/L de polímeros/copolímeros e) orgánicos,
- 2 a 30 g/L o 0 g/L de lubricante f),
- 40 2 a 30 g/L de Al, Cr(III) o/y Zn d) juntos,
- 3 a 120 g/L de fosfato como PO_4 ,
- 2,2 a 90 g/L de fosfato como P_2O_5 ,

2 a 18 g/L de formador c) de complejos,

1 a 15 g/L de Ti o/y Zr b) juntos calculados como metal Ti así como dado el caso

2 a 25 o aproximadamente cero g/L F de por lo menos un compuesto de flúor (F_{total}) o/y

2 a 5 o aproximadamente cero g/L de compuesto(s) de silicio calculado(s) como metal Si

5 así como dado el caso aún por lo menos uno de otros compuestos mencionados en este documento.

Estos datos de contenido son válidos tanto para concentrados, como también para baños. Para baños, todos los datos mencionados anteriormente para los intervalos, pueden ser divididos en cada caso por ejemplo por el factor de dilución de por ejemplo 1, 2 o 4.

10 Preferiblemente la relación en peso de (Al, Cr^{3+} , Fe, Mn y Zn) : (Ti y Zr) o/y de (Al, Cr^{3+} y Zn) : (Ti y Zr) está en el intervalo de 0,1 : 1 a 3 : 1. De modo particular preferiblemente estas relaciones en peso están en el intervalo de 0,5 : 1 a 2,5 : 1 o de 1 : 1 a 2 : 1.

15 Aparte de los contenidos añadidos en particular de aluminio, cromo (III), hierro, manganeso, titanio, zinc o/y zirconio, en la composición de acuerdo con la invención pueden estar presentes éstos y dado el caso también otros cationes: por un lado por introducción por ejemplo desde baños previos, por contaminaciones o/y por disolución por ejemplo de los materiales del tanque y materias primas así como de las superficies que van a ser recubiertas, por otro lado por adición de otros cationes/compuestos con contenido de metal como por ejemplo por lo menos un metal alcalino, molibdeno o/y vanadio.

20 En muchas formas de realización, preferiblemente la composición acuosa de acuerdo con la invención es libre o esencialmente libre de compuestos a base de epóxido, fenol, almidones, cromo (VI) o/y a base de otros metales pesados como por ejemplo aquellos a base de cromo, molibdeno, níquel, vanadio o/y wolframio. En muchas formas de realización, preferiblemente la composición acuosa de acuerdo con la invención es libre o esencialmente libre de compuestos que son usados en la fosfatación como acelerantes, en particular de compuestos a base de clorato, nitrito, nitroguanidina, peróxido o/y otros acelerantes que contienen N.

25 Las composiciones de acuerdo con la invención están libres o esencialmente libres de cromo (VI). Sin embargo, las composiciones de acuerdo con la invención pueden estar por una parte dado el caso también libres o esencialmente libres de cromo (III), en particular entonces dado el caso libres o esencialmente libres de cationes o/y compuestos de cromo.

30 Preferiblemente la composición acuosa no tiene o tiene sólo un contenido de calcio o/y magnesio no mayor a 0,5 g/L, de modo particular preferiblemente de no más de 0,15 g/L, o/y no tiene o tiene sólo un contenido de por lo menos un metal pesado venenoso o no amigable con el medio ambiente como por ejemplo cromo, no mayor a 0,5 g/L, de modo particular preferiblemente no mayor a 0,15 g/L. En composiciones libres de flúor puede estar presente también una cierta o mayor cantidad de calcio o/y magnesio.

35 La composición de acuerdo con la invención exhibe preferiblemente un valor de pH en el intervalo de 2,5 a 4 o de 3 a 3,5. Con ello, en muchas formas de realización, se prefiere un menor valor de pH, para generar un elevado efecto de decapado y recibir en el recubrimiento una elevada cantidad de los cationes decapados o/y formarlos en un recubrimiento debajo de o en un recubrimiento polimérico, de modo que se conserve claramente el efecto de conversión, a pesar de una elevada cantidad de polímeros/copolímeros orgánicos en la composición. Por otro lado, debe tenerse en cuenta que el contenido de cationes decapados no influya de manera fuertemente negativa en la protección contra la corrosión.

40 Preferiblemente se agregan como adiciones al concentrado acuoso para la fabricación de una composición acuosa, todos o la mayoría de los compuestos, que están contenidos también en la solución en componentes correspondientes. La composición del baño es preparada preferiblemente mediante dilución con agua del concentrado acuoso con 10 a 1000 % del contenido de sólidos y agentes activos de concentrado, a partir del concentrado acuoso. Pero también en algunas formas de realización, puede usarse de manera ventajosa una suspensión o emulsión altamente concentrada o/y no diluida.

45 Pueden recubrirse de acuerdo con la invención superficies de todos los materiales metálicos. Preferiblemente se recubren superficies metálicas de aluminio, hierro, cobre, magnesio, titanio, zinc, estaño o/y sus aleaciones, en particular superficies galvanizadas por inmersión en caliente (*hot dip galvanized*, HDG) de zinc, acero, galvanizadas por vía electrolítica, de Galvalume®, de Galfan® o/y de Alusi®. Se ha establecido de manera sobresaliente la composición de acuerdo con la invención sobre todo para superficies metálicas ricas en zinc o/y ricas en aluminio. Los componentes metálicos recubiertos según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser usados en particular en la construcción de automóviles, como elementos de arquitectura en la construcción o para la

manufactura de aparatos y máquinas como por ejemplo aparatos electrotécnicos o aparatos para el hogar. Como objetos metálicos que van a ser recubiertos son adecuados en particular accesorios, bandas, hojas, piezas moldeadas, piezas fundidas, piezas pequeñas como por ejemplo tornillos y perfiles.

5 Como temperatura de la composición acuosa en el recubrimiento es adecuada en particular 10 a 40 °C. Como temperatura del sustrato para el recubrimiento es adecuada en particular 10 a 40 °C.

El recubrimiento producido de acuerdo con la invención puede exhibir una composición de recubrimiento que varía dentro de amplios límites. En particular puede caracterizarse porque contiene:

	Polímero/copolímero orgánico,	50 a 15000 mg/m ² ,
	lubricante cero o	3 a 2000 mg/m ² ,
10	Al, Cr o/y Zn calculado como metal	1 a 400 mg/m ² ,
	suma de Ti o/y Zr calculado como metal Ti	1 a 300 mg/m ² ,
	fosfato calculado como PO ₄	4 a 1600 mg/m ² ,
	fosfato calculado como P ₂ O ₅	3 a 1200 mg/m ² y
	compuesto(s) de Si calculado(s) como metal Si	aproximadamente 0 o 0,5 a 150 mg/m ² .
15	De modo particularmente preferido, el recubrimiento de acuerdo con la invención contiene:	250 a 8000 mg/m ² ,
	polímero/copolímero orgánico, lubricante cero o	10 a 1000 mg/m ² ,
	Al, Cr o/y Zn calculado como metal	10 a 250 mg/m ² ,
	suma de Ti o/y Zr calculado como metal Ti	10 a 180 mg/m ² ,
	fosfato calculado como PO ₄	40 a 1100 mg/m ² ,
20	fosfato calculado como P ₂ O ₅	30 a 800 mg/m ² y
	compuesto(s) de Si calculados como metal Si	aproximadamente 0 o 5 a 100 mg/m ² .

25 Estos contenidos pueden ser determinados mediante un procedimiento analítico de fluorescencia Röntgen, en una chapa recubierta cortada a la medida. Para ello, la relación en peso de (Al, Cr³⁺ y Zn) : (Ti y Zr) de la composición de recubrimiento puede estar preferiblemente en el intervalo de 0,5 : 1 a 1,8 : 1, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 0,9 : 1 a 1,4 : 1.

30 El peso de la capa formada de acuerdo con la invención puede variar dentro de amplios límites. Puede estar en el intervalo de 0,01 a 50, de 0,05 a 30 g/m², de 0,1 a 20 g/m², de 0,3 a 12 g/m², de 0,5 a 10 g/m², de 0,8 a 8 g/m², de 1 a 6 g/m², de 1,2 a 5 g/m², de 1,5 a 4 g/m² o de 1,8 a 3 g/m² o de 2 a 2,5 g/m². en el recubrimiento en instalaciones en banda puede estar en particular en el intervalo de 10 a 50000 mg/m², preferiblemente en el intervalo de 500 a 20000, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 700 a 12000 o de 900 a 6000, de modo muy particularmente preferido en el intervalo de 1000 a 2000 mg/m². El contenido total de titanio o/y zirconio en la película seca está, para recubrimiento en instalaciones en banda, preferiblemente en el intervalo de 1 a 100 mg/m² de Ti o/y Zr calculado como metal Ti, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 10 a 60 mg/m². El contenido total de titanio o/y zirconio puede ser medido por ejemplo con fluorescencia Röntgen. El contenido total de silicio en la película seca está, para recubrimiento en instalaciones en banda, preferiblemente en el intervalo de 1 a 80 mg/m² de Si calculado como metal, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 3 a 40 mg/m². El contenido total de P₂O₅ en la película seca, para recubrimiento en instalaciones en banda, está preferiblemente en el intervalo de 30 a 400 mg/m² de P₂O₅, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 60 a 300 mg/m².

40 El espesor de los recubrimientos de acuerdo con la invención para un recubrimiento en instalaciones en banda, está frecuentemente en el intervalo de 0,01 a 40 µm, de 0,1 a 20 µm, de 0,3 a 15 µm, de 0,5 a 10 µm o de 3 a 10 µm, en particular en el intervalo de 0,5 a 6,5, de 0,8 a 4,5 o de 1 a 3 µm. Para un recubrimiento en otras instalaciones diferentes a las instalaciones en banda, como para el recubrimiento de partes, el espesor del recubrimiento está frecuentemente en el intervalo de 0,1 a 50 µm o de 0,2 a 20 µm o de 0,3 a 15 µm, en particular en el intervalo de 0,5 a 2, de 0,8 a 1,8 o de 1 a 1,5 µm.

45 Las composiciones acuosas de acuerdo con la invención exhiben frecuentemente una concentración de sólidos y agentes activos (concentración total) en el intervalo de 10 a 800 g/L. Frecuentemente un concentrado puede exhibir una concentración total en el intervalo de 200 a 800 g/L, en particular de 400 a 750 g/L. Según la necesidad, puede

diluirse con agua. La dilución de un concentrado ocurre preferiblemente en un factor en el intervalo de 1,1 a 25, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 16, de 2 a 10 o de 3 a 6. El contenido que va a ajustarse de sólidos y agentes activos en la composición acuosa depende sobre todo del tipo de sustrato que va a ser recubierto, de la respectiva instalación y del espesor de película húmeda condicionado por la instalación.

5 En muchas formas de realización, en procedimientos de recubrimiento en banda se usa la composición de acuerdo con la invención sobre banda metálica (bobina). Muchas de las instalaciones de banda exhiben una velocidad de banda en el intervalo de 10 a 200 m/min. Cuanto más rápido se conduce la banda, más rápidamente tienen que ocurrir las reacciones entre la composición de acuerdo con la invención y la superficie metálica, para no requerir largas secciones de instalación. El tiempo de reacción entre la aplicación de la composición y su completo secado puede durar desde una fracción de segundo hasta aproximadamente 60 segundos. Eso puede condicionar, en particular para instalaciones rápidas de bandas, que la composición acuosa sea mucho menos reactiva y por ello tiene que exhibir una acidez más fuerte y mayor fuerza de decapado. Preferiblemente su valor de pH está en el intervalo de 1,5 a 3,5 para procedimientos de recubrimiento en banda. La concentración de todos los sólidos y agentes activos de la composición acuosa para el recubrimiento en instalaciones en banda está frecuentemente en el intervalo de 200 a 800 o de 300 a 650 g/L. De modo correspondiente, se ajusta el contenido total a los contenidos de los componentes o adiciones individuales. Comúnmente, la composición acuosa es aplicada como película húmeda sobre la banda metálica limpia o sucia, mediante atomización y expresión o mediante inmersión y expresión, la cual exhibe frecuentemente un espesor de película húmeda en el intervalo de 1 a 12 μm . Para ello, para la aplicación puede usarse en su lugar un Chemcoater o Rollcoater.

20 En muchas variantes de realización, se aplica la película húmeda sobre bandas o chapas metálicas y se seca (procedimiento de secado o de no enjuague). El secado puede ocurrir preferiblemente en un intervalo de temperatura de aproximadamente temperatura ambiente a aproximadamente 120 °C de temperatura de pico de metal (PMT), preferiblemente en un intervalo de temperatura de 50 a 100 °C o de 70 a 100 °C. La composición de acuerdo con la invención puede ser ajustada, por ejemplo mediante concentración adecuada y adecuado valor de pH, especialmente para un tratamiento lento o rápido en una instalación en banda. De este modo no se enjuaga la película húmeda, ni la película seca con agua, de manera que no se eliminan los cationes y compuestos decapados de la superficie metálica, sino que se incorporan en el recubrimiento.

30 Para el recubrimiento de acuerdo con la invención de partes metálicas, como por ejemplo secciones de chapas, partes fundidas, cuerpos moldeados y partes con formas complicadas, el tiempo de reacción entre el primer contacto de la composición hasta su secado completo (procedimiento de no enjuague) o hasta el enjuague de los componentes que pueden ser eliminados mediante enjuague con agua (procedimiento de enjuague), puede ser preferiblemente de 0,5 a 10 minutos. Básicamente son posibles tiempos más largos. La concentración de todos los sólidos y agentes activos de la composición acuosa está frecuentemente en el intervalo de 10 a 500 o de 30 a 300 g/L. En particular para recubrimientos enjuagados puede recomendarse algunas veces tratar los recubrimientos con una solución de enjuague posterior, puesto que en el enjuague con agua frecuentemente se elimina mucho. En lugar de una formación de capa, para algunas composiciones puede ocurrir también que en el contacto con la composición de acuerdo con la invención, esencialmente sólo ocurra un efecto de decapado o/y sólo un recubrimiento muy delgado, de modo que por ejemplo para superficies galvanizadas por inmersión en caliente, en la interfaz zinc-grano es perceptible el cuadro de cristalización de zinc.

40 Fue complejo encontrar más de un polímero/copolímero único que en las composiciones de acuerdo con la invención no precipite ya en la mezcla y sea estable por más tiempo, por consiguiente un polímero/copolímero tolerante a los ácidos. Fue sorprendente entonces que uno de estos polímeros/copolímeros tolerantes a los ácidos modificara fuertemente y mejorara de ese modo el espectro de propiedades de los recubrimientos generados (véanse figuras 1 y 2).

45 Fue sorprendente ya para el documento DE 102008000600 A1 que el recubrimiento no modificado de pasivación, contrario a una capa de fosfato, ofrezca una inusualmente fuerte protección contra la corrosión blanca, también cuando el recubrimiento dado el caso concretamente es más delgado que una capa de fosfato y también cuando es libre de cromo. En comparación con ello, la protección contra la corrosión blanca de los recubrimientos no modificados de pasivación fue frecuentemente mejor en un factor de tiempo de por lo menos 20 o 30, que los de recubrimientos comparables fosfatados con zinc.

Fue en ese momento sorprendente que las propiedades de alto valor de las composiciones y recubrimientos del documento DE 102008000600 A1 pudieron ser elevadas drásticamente, como prueban las figuras 1 y 2 así como los ejemplos, y que pudieron mejorarse tan notablemente las propiedades y el espectro de propiedades, de modo que las posibilidades de uso de los sustratos recubiertos con ellas, se amplían esencialmente.

55 Fue sorprendente que la composición acuosa de acuerdo con la invención sea estable por tanto tiempo, que puede ser ofrecida para la venta como producto de un componente, lo cual es una ventaja muy grande en comparación con la pasivación no modificada del documento DE 102008000600 A1. Entonces, se ha mostrado que para la

composición de acuerdo con la invención no tiene que mantenerse separada ninguna adición, para poder mantener el producto estable por largo tiempo. Por ello, la composición de acuerdo con la invención es de manipulación mucho más fácil que un producto de dos componentes, en el cual al menos una adición tiene que ser almacenada por separado y mezclada poco antes del uso de la pasivación no modificada.

5 Fue sorprendente que la adición de una resina catiónica de poliuretano a la composición de acuerdo con la invención, da como resultado propiedades tan sobresalientes de los recubrimientos fabricados con ella.

Fue sorprendente que la composición de acuerdo con la invención, es estable de manera inusual también para un contenido medio de un formador de complejos y también para un contenido muy alto de sólidos y agentes activos.

10 Fue sorprendente que una composición estable modificada de acuerdo con la invención hace posible que la estética superficial del sustrato permanezca perceptible de manera casi no modificada. Mediante ella puede verse bien por ejemplo la estructura de grano a través del recubrimiento de acuerdo con la invención.

La composición de acuerdo con la invención y el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser usados en particular:

15 - como agente de pasivación para pasivar las superficies metálicas, en las que los recubrimientos de pasivación exhiben frecuentemente espesores de capa en el intervalo de 0,03 a 8 μm o de 0,3 a 5 μm ,

- como agente de tratamiento previo para tratar previamente antes de un recubrimiento subsiguiente como por ejemplo antes de un recubrimiento orgánico como por ejemplo una laca, en la que el recubrimiento de tratamiento previo exhibe frecuentemente espesores de capa en el intervalo de 0,1 a 8 mm o de 0,3 a 3 μm ,

20 - como composición de enjuague posterior para el enjuague posterior por ejemplo para hacer más compacto, para proteger o/y para mejorar las propiedades de un recubrimiento previo, como por ejemplo un recubrimiento de conversión o un recubrimiento de la anodización, en el que los recubrimientos de enjuague posterior exhiben frecuentemente espesores de capa en el intervalo de 0,03 a 5 μm o de 0,3 a 2 μm ,

25 - para la producción de recubrimientos de película delgada, que exhiben frecuentemente un espesor de capa en el intervalo de 0,1 a 5 μm o de 0,6 a 2,5 mm, como por ejemplo recubrimientos de cobertura permanente o/y de capas base,

- para la fabricación de recubrimientos de película gruesa, que exhiben frecuentemente un espesor de capa en el intervalo de 5 a 60 μm , de 8 a 40 μm o de 12 a 25 μm , como por ejemplo recubrimientos de capa base,

30 - como capa base de tratamiento previo para la fabricación de recubrimientos sin tratamiento previo, con un recubrimiento de conversión (= recubrimiento de capa base de tratamiento previo), que exhibe frecuentemente un espesor de capa en el intervalo de 0,1 a 30 mm, de 1 a 20 mm o de 3 a 12 mm,

- para la fabricación de recubrimientos en recubrimientos metálicos fabricados de modo galvánico o/y sin corriente, que exhiben frecuentemente un espesor de capa en el intervalo de 0,1 a 20 μm o de 0,5 a 12 μm , y

- para el recubrimiento de superficies metálicas o/y no metálicas, en particular para el recubrimiento simultáneo de superficies metálicas y no metálicas o/y para la protección de superficies metálicas o/y no metálicas.

35 La composición acuosa de acuerdo con la invención puede ser usada sobre todo como agente de pasivación, como agente de tratamiento previo, como composición de enjuague posterior, para la fabricación de recubrimientos de película delgada, para la fabricación de recubrimientos de película gruesa, como capa base, como capa base de tratamiento previo o/y para el recubrimiento de superficies metálicas o/y no metálicas.

40 El recubrimiento de acuerdo con la invención puede ser usado sobre todo como recubrimiento de pasivación, como recubrimiento de tratamiento previo, como recubrimiento de enjuague posterior, como recubrimiento de película delgada, como recubrimiento de película gruesa, como recubrimiento de capa base de tratamiento previo o/y para la protección de superficies metálicas o/y no metálicas.

Ejemplos y ejemplos de comparación:

45 Los ejemplos (B) y los ejemplos (VB) de comparación descritos a continuación deberían aclarar en más detalle el objeto de la invención.

Se mezclaron composiciones acuosas, cuyas composiciones son reproducidas en la tabla 1 como concentrado. El factor de dilución aclara la dilución del concentrado hasta la concentración de baño utilizada, es decir de un concentrado a un baño, de modo que para un concentrado se usaron por ejemplo 200 g y se diluyeron con agua a 1000 g, usando el factor de dilución de 5. El factor de dilución "-" significa que la composición indicada fue usada

sin dilución adicional con agua, como se indica con sus contenidos para este ejemplo en la tabla. En otros ejemplos se usó un factor de hasta 2 con agua desionizada. Por el contrario, en la tabla 2 se indican las composiciones del baño.

5 El manganeso fue añadido como carbonato de manganeso o/y óxido de manganeso, zinc como fosfato de monozinc o/y óxido de zinc. Como silano 1 se añadió 3-aminopropiltrietoxisilano (APS). Como formador 1 de complejos se usó ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP) y como formador 2 de complejos ácido L-(+)-tartárico. La homogeneidad e idoneidad del líquido de aplicación fue influida esencialmente por la adición de formador 2 de complejos. Como inhibidor de corrosión se añadió una sal de molibdato de amonio como mezcla 2 inorgánica. Como compuesto de titanio o/y zirconio se añadieron ácido hexafluorotitanico, ácido hexafluorzirconico o/y dihidroxo-bis-(amoniolactato)titanato.

15 Partiendo de la composición inorgánica acuosa del ejemplo VB0 de comparación en la tabla 1, que es adecuada de manera sobresaliente como agente de pasivación, se añadieron diferentes cantidades y tipos de polímeros/copolímeros tolerantes a los ácidos junto con ceras y aditivos relacionados. Estos polímeros/copolímeros son adecuados de modo notable para ello, puesto que son estables también a valores de pH en el intervalo de 1,5 a 3, dado que en la mezcla de estas sustancias no ocurrieron precipitaciones en la composición acuosa y dado que las dispersiones fabricadas con ellos fueron estables durante por lo menos 4 semanas, la mayoría de las veces incluso durante más de 4 meses. Como polímeros/copolímeros sirvieron resinas no iónicas o/y catiónicas tolerantes a los ácidos. Para los ensayos se usó una resina catiónica de poliuretano con un contenido de policarbonatopoliol como dispersión (temperatura MFT mínima de formación de película aproximadamente - 5 °C, elasticidad a 100 % aproximadamente 13 MPa, alargamiento 230 %) y una resina aniónica de acrílico modificada (T_g aproximadamente 35 °C, MFT aproximadamente 30 °C, dureza relativa, dureza en la prueba de péndulo de acuerdo con König 70-120 s).

20 Como lubricante se usó una emulsión de cera a base de polietileno oxidado estabilizado por vía catiónica, con un punto de fusión de aproximadamente 125 °C.

25 Como agente humectante para el mejoramiento de la humectación del sustrato durante la aplicación de la película húmeda, se usó un polisiloxano. Como antiespumante sirvió una mezcla de hidrocarburos alifáticos con SiO_2 . Para reducir adicionalmente el coeficiente de fricción del recubrimiento de acuerdo con la invención, se añadió por lo menos un glicol, en particular un polietilenglicoléter con 10 átomos de C. El ajuste del valor de pH ocurrió dado el caso por medio de solución acuosa de amoníaco. Los datos del valor de pH en la tabla 1 son válidos simultáneamente para concentrado y para concentraciones de baño. En la dilución del concentrado para la preparación de las soluciones de baño se cuidó que no se presentara ningún precipitado. Los concentrados y soluciones de baño fueron almacenados antes de su uso de una a 24 horas a temperatura ambiente.

30 **Ejemplos B1 - B18 de acuerdo con la invención así como ejemplo VB0 de comparación:**

Entonces se usaron y probaron varias chapas de acero galvanizado por inmersión en caliente (HDG) y en ejemplos citados de manera no detallada, también chapas de acero laminado en frío (CRS), de Galvalume® (AZ), de Galfan® (ZA) y de Alusi® (AS).

35 Las chapas fueron limpiadas previamente con un paño, para retirar ampliamente el aceite adherido de protección contra la corrosión y para alcanzar una distribución homogénea del aceite o de otras suciedades. A continuación se limpiaron las chapas mediante atomización con un limpiador en polvo, medianamente alcalino, libre de silicato, hasta que se presentó una completa capacidad de humectación con agua. La duración para ello fue en general de 40 20 a 30 s. A continuación ocurrieron un enjuague con agua municipal mediante inmersión, 6 s de un enjuague con agua municipal mediante atomización y 6 s de un enjuague con agua desmineralizada. A continuación se retiró de las chapas la mayor cantidad del agua adherida, mediante compresión entre dos rodillos de caucho. A continuación se soplaron las chapas con aire a presión libre de aceite.

45 Con ayuda de un equipo de laboratorio de cobertura por rodillos, se pusieron en contacto las chapas secas con la composición acuosa a aproximadamente 25 °C. Se aplicó una película húmeda de aproximadamente 9 a 10 μm de espesor. Mediante secado de esta película húmeda a 70 °C de PMT se generó una película seca de 0,2 a 0,6 μm de espesor. Para ello, las chapas tratadas de este modo fueron secadas a aproximadamente 40 o 65 °C de PMT. A continuación se aplicó cinta adhesiva común en el mercado a los bordes de las chapas recubiertas, para excluir el efecto de borde durante la prueba de corrosión.

50 Se ensayaron entonces las chapas recubiertas en la prueba de clima constante-agua de condensación (prueba KK, hoy denominada prueba CH, por prueba de humedad constante) de acuerdo con DIN EN ISO 6270-2 y en la prueba de atomización salina neutra (prueba NSS) de acuerdo con DIN EN ISO 9227, respecto a su protección contra la corrosión blanca. La valoración ocurrió visualmente. Los valores indicados para la corrosión corresponden a la fracción porcentual de superficie, respecto a la totalidad de la superficie accesible a la carga química (100 %).

ES 2 664 797 T3

El coeficiente de fricción fue determinado de acuerdo con un método específico de una compañía. Para ello se mide el esfuerzo que es necesario para el movimiento lateral de dos chapas recubiertas colocadas una sobre otra.

5 La estabilidad frente a los detergentes, refrigerante, etanol y agua desionizada fue determinada mediante empapamiento de un paño con el medio y mediante fricción definida bajo presión, y en el uso práctico es de importancia por la resistencia química, estimada a lo largo del tiempo de vida. Entonces los revestimientos orgánicos pueden perder con respecto a su calidad, en comparación con recubrimientos inorgánicos.

10 Las propiedades anti huellas dactilares fueron determinadas mediante inmersión en una solución artificial de prueba de sudor de manos de acuerdo con el estándar de prueba BSH LV 02 C sección 6.2.2. del 1 de marzo de 2007. Ellas ilustran que las sustancias químicas dejadas por las huellas dactilares no conducen a modificaciones visibles como coloraciones o apariencias de corrosión.

Tabla 1: composiciones de concentrados, su uso y propiedades de las películas secas generadas

Contenido en g/L	VB0	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
Relación en peso orgánico: inorgánico	0:1	0,242:1	0,242:1	0,242:1	0,529:1	0,529:1	0,962:1	0,962:1	1:45:1
Polímero A (PU catiónico)		55	55	55	80	80	110	110	135
Polímero B (acrilato tolerante a los ácidos)									
Cera		4,4	4,4	4,4	6,4	6,4	8,8	8,8	10,8
Alcohol de cadena larga		1,6	1,6	1,6	2,3	2,3	3,2	3,2	3,9
Humectante		0,5	0,5	0,5	0,7	0,7	0,9	0,9	1,2
Antiespumante		0,6	0,6	0,6	0,9	0,9	1,2	1,2	1,5
Zn	57,1	17,1	17,1	17,1	11,4	11,4	8,6	8,6	7,0
PO ₄	248,8	74,7	74,7	74,7	49,8	49,8	37,4	37,4	30,4
P ₂ O ₅	185,9	55,5	55,5	55,5	37,0	37,0	27,8	27,8	22,6
H ₂ TiF ₆	162,5	48,9	48,9	48,9	32,6	32,6	24,5	24,5	19,0
Ti, fracción calculada como metal	46,9	14,1	14,1	14,1	9,4	9,4	7,1	7,1	5,7
F _{total}	113	33,6	33,6	33,6	22,4	22,4	16,8	16,8	13,7
Formador 1 de complejos	78	23,4	23,4	23,4	15,6	15,6	11,7	11,7	9,5
Silano 1	78	23,4	23,4	23,4	15,6	15,6	11,7	11,7	9,5
NH ₃	45,6	13,5	13,5	13,5	9,0	9,0	6,8	6,8	5,5
Factor de dilución	10	5	2	1,5	5	2	5	2	5
Valor de pH	1,9	2,3	2,3	2,3	2,5	2,5	2,6	2,6	2,7
Peso de capa mg/m ²	400	320	800	1200	320	800	320	800	320
Carga de Ti mg/m ²	34	20	50	67	13	33	10	25	8
Carga de P ₂ O ₅ mg/m ²	170	101	253	393	67	169	50	126	41

ES 2 664 797 T3

Propiedades de la película seca	VB0	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
Sustrato	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG
% de corrosión superficial después de 120 h prueba CH	0	5	0	0	0	0	0	0	5
% de corrosión superficial después de 480 h prueba CH	0	50	0	0	0	0	0	0	30
% de corrosión superficial después de 72 h prueba de niebla salina	10	30	5	0	30	5	30	5	30
% de corrosión superficial después de 120 h prueba de niebla salina	60	60	30	20	50	20	60	15	50
% de corrosión superficial después de 240 h prueba de niebla salina	100	100	80	60	80	40	80	30	80
% de corrosión superficial después de dos semanas de prueba en pila húmeda	20	40	5	5	20	5	20	5	30
Coeficiente de fricción	> 0,4	0,25	0,25	0,25	0,21	0,21	0,16	0,16	0,16
Comportamiento anti huellas dactilares			0	0	0	+	0	+	
Estabilidad frente a limpiador a pH 10,5								0	

Propiedades de la película seca	VB0a	B1a	B2a	B3a	B4a	B5a	B6a	B7a	B8a
Sustrato	ZE	ZE	ZE	ZE	ZE	ZE	ZE	ZE	ZE
% de corrosión superficial después de 120 h prueba CH	0	10	0	0	0	0	0	0	10
% de corrosión superficial después de 240 h prueba CH	0	30	0	0	0	0	0	0	40
% de corrosión superficial después de 48 h prueba de niebla salina	10	30	5	0	30	5	30	5	20
% de corrosión superficial después de 120 h prueba de niebla salina	100	100	80	60	80	40	80	30	100
% de corrosión superficial después de dos semanas de prueba en pila húmeda	20	40	5	5	20	5	20	5	20
Coeficiente de fricción	> 0,4	0,25	0,25	0,25	0,21	0,21	0,16	0,16	> 0,4
Comportamiento anti huellas dactilares			0	0	0	+	0	+	
Estabilidad frente a limpiador a pH 10,5								0	

Contenido en g/L	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16	B17	B18
Relación en peso orgánico: inorgánico	1,45 :1	2,17:1	2,17:1	2,17:1	2,94:1	5,56:1	2,17:1	2,17:1	2,17:1	2,17:1
Polímero A (PU catiónico)	135	165	165	165	190	250	130	110	95	85
Polímero B (acrilato tolerante a los ácidos)							35	55	70	80
Cera	10,8	13,2	13,2	13,2	15,2	20	13,2	13,2	13,2	13,2
Alcohol de cadena larga	3,9	4,8	4,8	4,8	5,5	7,2	4,8	4,8	4,8	4,8
Humectante	1,2	1,5	1,5	1,5	1,7	2,3	1,5	1,5	1,5	1,5
(Cont.)										

ES 2 664 797 T3

Contenido en g/L	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16	B17	B18
Antiespumante	1,5	1,8	1,8	1,8	2,1	2,7	1,8	1,8	1,8	1,8
Zn	7,0	5,7	5,7	5,7	4,8	3,4	5,7	5,7	5,7	5,7
PO ₄	30,4	24,9	24,9	24,9	21,2	14,9	24,9	24,9	24,9	24,9
P ₂ O ₅	22,6	18,5	18,5	18,5	15,7	11,1	18,5	18,5	18,5	18,5
H ₂ TiF ₆	19,9	16,3	16,3	16,3	13,9	9,8	16,3	16,3	16,3	16,3
Ti, fracción calculada como metal	5,7	4,7	4,7	4,7	4,0	2,8	4,7	4,7	4,7	4,7
F _{total}	13,7	11,2	11,2	11,2	9,5	6,7	11,2	11,2	11,2	11,2
Formador 1 de complejos	9,5	7,8	7,8	7,8	6,6	4,7	7,8	7,8	7,8	7,8
Silano 1	9,5	7,8	7,8	7,8	6,6	4,7	7,8	7,8	7,8	7,8
NH ₃	5,5	4,5	4,5	4,5	3,8	2,7	4,5	4,5	4,5	4,5
Factor de dilución	2	2	1,5	0	0	0	0	0	0	0
Valor de pH	2,7	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Peso de capa mg/m ²	800	800	1200	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600
Carga de Ti mg/m ²	18	16	24	32	27	19	32	32	32	32
Carga de P ₂ O ₅ mg/m ²	103	75	112,5	150	126	89	150	150	150	150

Propiedades de la película seca	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16	B17	B18
Sustrato	HDG									
% de corrosión superficial después de 120 h prueba CH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
% de corrosión superficial después de 480 h prueba CH	20	0	0	0	0	20	0	0	0	0
% de corrosión superficial después de 72 h prueba de niebla salina	5	0	0	0	5	20	0	0	0	0
% de corrosión superficial después de 120 h prueba de niebla salina	20	10	5	2	20	30	2	2	2	10
% de corrosión superficial después de 240 h prueba de niebla salina	40	20	5	5	30	50	5	5	5	20
% de corrosión superficial después de dos semanas de prueba en pila húmeda	20	5	0	0	0	10	0	0	0	5
Coefficiente de fricción	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
Comportamiento anti huellas dactilares	0	++	++	++	+	+	++	++	++	+
Estabilidad frente a limpiador a pH 10,5		++	++	++	+	+	++	++	+	+

Propiedades de la película seca	B9a	B10a	B11a	B12a	B13a	B14a	B15a	B16a	B17a	B18a
Sustrato	ZE									
% de corrosión superficial después de 120 h prueba CH	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0
% de corrosión superficial después de 240 h prueba CH	20	20	5	0	0	10	0	0	0	5
% de corrosión superficial después de 48 h prueba de niebla salina	10	10	5	0	0	10	0	5	0	5
% de corrosión superficial después de 120 h prueba de niebla salina	60	60	30	10	10	50	10	15	20	30
% de corrosión superficial después de dos semanas de prueba en pila húmeda	10	5	0	0	0	20	0	5	5	10
Coefficiente de fricción	0,25	0,25	0,25	0,21	0,21	0,16	0,16	0,16	0,16	0,18
Comportamiento anti huellas dactilares	0	0	+	++	++	++	++	++	++	+
Estabilidad frente a limpiador a pH 10,5		++	++	++	++	+	++	++	+	+

Para los ejemplos y los ejemplos de comparación de la tabla 1:

5 En los ejemplos B2 a B4 de acuerdo con la invención no se diluyó un concentrado o se diluyó con agua con un factor de 1,5 o 2 y entonces se puso en contacto con las chapas de acero galvanizadas por inmersión en caliente (HDG). Los diferentes pesos de capa y otras propiedades de capa aclaran que la estabilidad frente a la corrosión y otras propiedades, dependen del espesor de la capa.

10 Para los ejemplos B5 a B7 de acuerdo con la invención se elevó un poco de manera continua el contenido de resina catiónica de poliuretano. Para las adiciones de resina catiónica de poliuretano comparativamente bajas respecto al contenido de componentes inorgánicos, se tuvieron como resultado notables diferencias en las propiedades de capa, como también aclaran las figuras 1 y 2.

15 Partiendo de los ejemplos B5 a B7 de acuerdo con la invención se aumentó aún más el contenido de resina catiónica de poliuretano hasta los ejemplos B11 y B12 de acuerdo con la invención. En los ejemplos B8 a B10 de acuerdo con la invención se varió la concentración del baño mediante la dilución correspondiente. En los ejemplos B9, B10, B11, B13 y B14 de acuerdo con la invención se satisfacen todos los estrictos requerimientos del cliente.

Los ejemplos B13 a B16 de acuerdo con la invención tienen adicionalmente una variación en el contenido de acrilato tolerante a los ácidos con una pequeña cantidad de estireno, que como dispersión aniónica modificada es catiónicamente latente, con la cual se intercambia una pequeña cantidad de contenido de dispersión catiónica de poliuretano. Justo con elevadas adiciones de este acrilato, se deterioran un poco las propiedades del recubrimiento.

20 También mediante ensayos, que no se citan aquí, se determinó que tanto el "inorgánico", como también el "orgánico", puede variar en marcos amplios desde el punto de vista químico y de las condiciones del procedimiento, para generar recubrimientos sobresalientes.

Para los ejemplos y ejemplos de comparación de la tabla 2:

Para los ejemplos y ejemplos de comparación de la tabla 2 se trabajó, cuando no se cite de otro modo, como para los de la tabla 1:

25 Como polímeros/copolímeros sirvieron resinas tolerantes a los ácidos, no iónicas o/y catiónicas. Para los ensayos se usó una resina catiónica de poliuretano con un contenido de policarbonatopoliol (MFT aproximadamente - 5 °C, elasticidad a 100 % aproximadamente 13 MPa, alargamiento 230 %) así como una resina acrílica aniónica modificada (T_g aproximadamente 35 °C, MFT aproximadamente 30 °C, dureza relativa, dureza en la prueba de péndulo de acuerdo con König 70-120 s). Su relación en peso es indicada con "relación de polímero uretano : acrílico". Como formador 2 de complejos se usó ácido L-(+)-tartárico (ácido hidroxicarboxílico), en particular para la

30

optimización de la homogeneidad o estabilidad de la preparación durante almacenamiento prolongado y subsiguiente aplicación. Sin la adición de ácido hidroxicarboxílico la estabilidad de las composiciones no fue suficiente, puesto que fácilmente ocurrió una separación de fases y formación de aglomerado. Tales composiciones no se dejaron usar (ejemplos VB39 - VB41 de comparación).

5 Se entiende como "inorgánica" la composición inorgánica a base del documento DE 102008000600 A1 (mezcla 1 inorgánica) o a base de una composición muy similar. Por eso, se diferencia entre mezcla 1 inorgánica y mezcla 2 inorgánica. La mezcla 1 inorgánica es especialmente optimizada para el uso sobre superficies metálicas galvanizadas por inmersión en caliente. Tiene un contenido de compuestos a base de fosfato de monozinc, ácido hexafluorotitanico, formador 1 de complejos, aminosilano y amonio. La mezcla 2 inorgánica contiene cantidades
10 similares a la mezcla 1 inorgánica, un contenido de compuestos a base de fosfato de monozinc, ácido hexafluorotitanico, formador 1 de complejos, molibdato, aluminio, manganeso, nitrato y amonio. En la mezcla 3 inorgánica se intercambi6 el ácido hexafluorotitanico de la composición inorgánica de la mezcla 1 inorgánica, por ácido hexafluorozirc6nico.

15 Se entiende como "orgánica" la composición orgánica con por lo menos un contenido de polímero/copolímero, cera y aditivos apropiados.

En los ejemplos VB20/1 y VB20/2 de comparación se incluyeron agentes inorgánicos ácidos de pasivación no modificados como inorgánicos, sin que se haya mezclado una adición orgánica.

20 Como sustratos para los ejemplos B21 - B47 de acuerdo con la invención y para los ejemplos de comparación relacionados, se usaron chapas galvanizadas por inmersión en caliente (HDG) y chapas galvanizadas electrolíticamente (ZE).

Primero se sometieron las chapas a una limpieza con el limpiador alcalino Gardoclean® 5080 de la compañía Chemetall GmbH a una concentración de 25 g/L a pH 10, a 60 °C en atomización a 1 bar durante 20 s.

25 Después de ello se enjuagaron las chapas limpias, primero con agua municipal y a continuación con agua totalmente desmineralizada. El secado del agua adherida ocurrió a 100 °C durante aproximadamente 2 minutos, hasta que esta agua se evaporó completamente.

30 La aplicación de la composición de acuerdo con la invención sobre las chapas limpias ocurrió con una rasqueta en espiral Nr. 3, en la que se formó una película húmeda con un peso de capa de usualmente aproximadamente 5 g/m². Al respecto, la mezcla de acuerdo con la invención de orgánico e inorgánico sirvió para formar simultáneamente una capa de conversión y – evidentemente adaptada para ella sólo gradualmente - una capa predominantemente orgánica.

El espesor deseado de capa seca fue ajustado mediante adaptación de la concentración de la composición líquida y con ello mediante adaptación del residuo seco. Fue ajustado por ejemplo con 20 % en peso para aproximadamente 1000 mg/m² de película seca para los ejemplos B21 - B41 y con 10 % en peso para aproximadamente 500 mg/m² de película seca para los ejemplos B42 - B43.

35 Se probó la protección contra la corrosión sin capa de laca, por un lado en la prueba de niebla salina de acuerdo con DIN EN ISO 2997, por otro lado en la prueba de clima constante con agua de condensación (prueba CH o anteriormente denominada prueba KK) de acuerdo con DIN EN ISO 6270-2 CH. En la prueba de niebla salina se determinó el porcentaje de corrosión superficial después de 72 h, 120 h y 240 h. En la prueba de CH se determinó el porcentaje de corrosión superficial después de 120 h, 240 h y 480 h de prueba de clima constante con agua de condensación de acuerdo con DIN EN ISO 6270-2 CH.
40

La capacidad para ser moldeados de los cuerpos recubiertos de acuerdo con la invención, como por ejemplo chapas, es de alta importancia para muchas aplicaciones. En el moldeo no se permite que ocurran fisuras en la película seca excepcionalmente delgada de frecuentemente 0,4 a 2 µm y no se permite ninguna apariencia de corrosión. La capacidad para ser moldeados de los cuerpos moldeados recubiertos fue probada con tres variantes:

45 1. ensayo de tracción de escudilla con aparato de prueba Erichsen de la compañía Erichsen modelo 142-20 a una presión de sujeción de 2500 kp,

2. ensayo de tracción de escudilla bajo estas condiciones y subsiguiente prueba de niebla salina de acuerdo con DIN EN ISO 9227 por 24 h,

50 3. ensayo de tracción de escudilla bajo estas condiciones y subsiguiente prueba de clima constante con agua de condensación de acuerdo con DIN EN ISO 6270-2CH por 120 h.

Los ejemplos B21 a B30 mostraron una notable capacidad para ser moldeados. Debido a propiedades poco adecuadas de la película seca, ninguno de los otros ejemplos fue probado de manera exhaustiva.

5 La adherencia de laca fue probada en el ensayo de corte de cuadrícula de acuerdo con DIN EN ISO 2409 a 1 mm así como en la prueba de flexión alrededor de un mandril cónico de acuerdo con DIN EN ISO 6860. En la prueba de la moneda se haló homogéneamente con presión una moneda en forma transversal a la dirección del movimiento y aproximadamente perpendicular al sustrato recubierto, en la que debiera surgir como resultado una curvatura formada de manera homogénea sin escisiones. Esta prueba no está normalizada, pero en la práctica es muy significativa.

10 La capacidad para ser sobrelacados de los cuerpos recubiertos de acuerdo con la invención, como por ejemplo chapas, es así mismo de alta importancia en muchas aplicaciones. Para ello pueden sobrelacarse tanto cuerpos recubiertos sin forma, como también moldeados. La capacidad para ser sobrelacados probó ser muy buena con una composición rica en uretano, sin embargo frecuentemente mala para una composición rica en acrílo. Los ejemplos B21 a B30 mostraron una notable capacidad para ser sobrelacados. Debido a propiedades poco idóneas de la película seca, ninguno de los otros ejemplos fue probado de manera exhaustiva.

15 El espesor resultante de la película seca de los ejemplos aplicados bajo las mismas condiciones sobre superficies de sustrato galvanizadas electrolíticamente fue, debido a la gran rugosidad superficial de los sustratos metalizados, ligeramente más alta que con acero galvanizado por inmersión en caliente.

20 La resistencia contra los limpiadores fue determinada con el limpiador líquido alcalino Gardoclean® S 5102 de la compañía Chemetall GmbH a 25 g/L, pH 10 y 65 °C durante 120 s mediante la determinación de la diferencia en peso antes y después de la limpieza.

Tabla 2: composiciones del baño así como propiedades de las películas secas generadas

Contenido en g/L	VB20/1	B20/2	B21	B22	B23	B24	B25	B26	B27	B28
Relación de polímero uretano:acrilo	-	-	100 % acrílo			1:3			1:1	
Relación orgánico: inorgánico	-	-	1,57	2,19	2,70	1,57	2,19	2,70	1,57	2,19
Agua totalmente desmineralizada	944,0	944,0	800,0	800,0	800,0	800,0	800,0	800,0	800,0	800,0
Polímero A (PU catiónico)						26,8	30,3	32,9	53,4	60,9
Polímero B (AC tolerante a los ácidos)			106,8	121,8	130,5	79,9	91,5	97,5	53,3	60,9
Polietileno oxidado			9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Alcohol de cadena larga			2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Humectante			0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Antiespumante			1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Formador 2 de complejos			1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Mezcla 1 inorgánica	56,0		77,8	62,7	54,1	77,8	62,7	54,1	77,8	62,7
Contenido en g/L	VB20/1	B20/2	B21	B22	B23	B24	B25	B26	B27	B28

ES 2 664 797 T3

Mezcla inorgánica	2	56,0									
Valor de pH		2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5
Aplicación líquida	de	Homogéneo									

Sustrato HDG	VB20/1	B20/2	B21	B22	B23	B24	B25	B26	B27	B28
Carga de Ti, mg/m ²	24	24	30	24	20	30	24	20	30	24
Carga de película seca, mg/m ²	n.b.	n.b.	1080	1080	1040	1080	1080	1040	1080	1080
Relación de Ti: sustancia seca	12,5	14,6	36	45	52	36	45	52	36	45
Capacidad de sobrelacado										

Sustrato ZE	VB20/1a	VB20/2a	B21a	B22a	B23a	B24a	B25a	B26a	B27a	B28a
Carga de Ti, mg/m ²	29	24	36	29	25	36	29	25	36	29
Carga de película seca, mg/m ²	n.b.	n.b.	1296	1305	1300	1296	1305	1300	1296	1305
Relación de Ti: sustancia seca	12,5	14,6	36	45	52	36	45	52	36	45
Capacidad de sobrelacado	VB20/1a	VB20/2a	B21a	B22a	B23a	B24a	B25a	B26a	B27a	B28a

Sustrato HDG	VB20/1a	B20/2a	B21a	B22a	B23a	B24a	B25a	B26a	B27a	B28a
Corrosión en prueba de niebla salina										
% de corrosión superficial después de 48 h	2	5	2	2	0	0	0	0	0	0
% de corrosión superficial después de 96 h	5	80	5	5	5	2	2	2	0	0
% de corrosión superficial después de 168 h	10	100	10	20	20	10	5	5	0	0
Sustrato HDG	VB20/1a	B20/2a	B21a	B22a	B23a	B24a	B25a	B26a	B27a	B28a
Corrosión en la prueba CH:										

ES 2 664 797 T3

Corrosión superficial después de 504 h	5	20	0	0	0	0	0	0	0	0
Resistencia al limpiador a 65 °C 120 s:										

% en peso de retiro de película seca	60	70	20	20	20	15	15	15	10	10
Capacidad de moldeo, tracción de escudilla 2,5 t:										
Tracción de escudilla	Imposible	Imposible	OK							
Idem + 24 h prueba de niebla salina										
% de corrosión superficial después de 24 h	50	100	0	0	0	0	0	0	0	0
Idem + 120 h prueba de CH										
% de corrosión superficial después de 120 h	60	70	0	0	0	0	0	0	0	

Propiedades de la película seca	VB20/1a	B20/2a	B21a	B22a	B23a	B24a	B25a	B26a	B27a	B28a
Sustrato	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG
Adherencia de la laca sin limpieza de la película seca recubierta con laca en polvo de epoxi-poliéster										
Corte en cuadrícula de acuerdo con DIN ES ISO 2409, 1 mm	GT1		GT4	GT4	GT4	GT2	GT2	GT2	GT2	GT2
Prueba de flexión alrededor de un mandril cónico de acuerdo con DIN ES ISO 6860 [mm]	< 4		>20	>20	>20	>20	>20	>20	>20	>20
Prueba de moneda	++		-	-	-	-	-	-	-	-
Adherencia de la laca después de limpieza de la película seca y después de ello recubierta con laca en polvo de epoxi-poliéster										
Corte en cuadrícula de acuerdo con DIN ES ISO 2409, 1 mm	GT1		GT4	GT4	GT4	GT2	GT2	GT2	GT2	GT2
Propiedades de la película seca	VB20/1a	B20/2a	B21a	B22a	B23a	B24a	B25a	B26a	B27a	B28a
Prueba de flexión alrededor de un mandril cónico de acuerdo con DIN ES ISO 6860 [mm]	< 4		>20	>20	>20	>20	>20	>20	>20	>20
Prueba de moneda	++		-	-	-	-	-	-	-	-

ES 2 664 797 T3

Propiedades de película seca	VB20/1a	B20/2a	B21a	B22a	B23a	B24a	B25a	B26a	B27a	B28a
Sustrato	ZE	ZE	ZE	ZE	ZE	ZE	ZE	ZE	ZE	ZE
Corrosión en la prueba de niebla salina										
% de corrosión superficial después de 48 h	60	80	0	5	5	0	2	2	0	2
% de corrosión superficial después de 72 h	70	100	2	10	20	5	10	10	2	5
% de corrosión superficial después de 120 h	90	100	40	60	60	10	30	30	5	20

Contenido en g/L	B29	B30	B31	B32	B33	B34	B35	B36	B37	B38
Relación de polímero uretano: acrílico	1:1	100 % PU	1:1			100 % AC			1:1	
Relación orgánico: inorgánico	2,70	2,70	1,57	2,19	2,70	1,57	2,19	2,70	1,57	2,70
Agua totalmente desmineralizada	800,0	800,0	800,0	800,0	800,0	800,0	800,0	800,0	800,0	800,0
Polímero A (PU catiónico)	65,2	130,4	53,4	60,9	65,2				53,4	65,2
Polímero B (AC tolerante a los ácidos)	65,2		53,3	60,9	65,2	106,8	121,8	130,5	53,3	65,2
Contenido en g/L	B29	B30	B31	B32	B33	B34	B35	B36	B37	B38
Polietileno oxidado	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Alcohol de cadena larga	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Humectante	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Antiespumante	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Formador 2 de complejos	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Mezcla inorgánica 1	54,1	54,1							38,9	27,1
Mezcla inorgánica 2			77,8	62,7	54,1	77,8	62,7	54,1	38,9	27,0
Valor de pH	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5

ES 2 664 797 T3

(Cont.)											
Contenido en g/L	B29	B30	B31	B32	B33	B34	B35	B36	B37	B38	
Aplicación de líquido	Homogéneo										

Sustrato HDG	B29	B30	B31	B32	B33	B34	B35	B36	B37	B38
Carga de Ti, mg/m ²	20	20	30	24	20	30	24	20	30	20
Carga de película seca, mg/m ²	1040	1040	1080	1080	1040	1080	1080	1040	1080	1040
Relación de Ti: sustancia seca	52	52	36	45	52	36	45	52	36	52
Capacidad de sobrelacado										

Sustrato ZE	B29a	B30a	B31a	B32a	B33a	B34a	B35a	B36a	B37a	B38a
Carga de Ti, mg/m ²	25	25	36	29	25	30	24	20	30	20
Carga de película seca, mg/m ²	1300	1300	1296	1305	1300	1080	1080	1040	1080	1040
Relación de Ti: sustancia seca	52	52	36	45	52	36	45	52	36	52

Propiedades de película seca	B29a	B30a	B31a	B32a	B33a	B34a	B35a	B36a	B37a	B38a	
Sustrato	HDG										
Corrosión en prueba de niebla salina											
% de corrosión superficial después de 48 h	2	0	5	5	5	5	5	5	0	0	
% de corrosión superficial después de 96 h	5	0	20	10	10	80	60	30	2	2	
% de corrosión superficial después de 168 h	10	0	80	40	30	100	100	80	5	5	
Corrosión en la prueba CH:											
Corrosión superficial después de 504 h	0	0	2	2	2	5	5	5	0	0	
Resistencia al limpiador a 65 °C 120 s:											
% en peso de retiro de película seca	60	10									
Capacidad de moldeo, tracción de escudilla 2,5 t:											
(Cont.)											

ES 2 664 797 T3

Propiedades de película seca	B29a	B30a	B31a	B32a	B33a	B34a	B35a	B36a	B37a	B38a
Tracción de escudilla	Ok	Ok								
Idem + 24 h prueba de niebla salina										
% de corrosión superficial después de 24 h	0	0								
Idem + 120 h prueba de CH										
% de corrosión superficial después de 120 h	0	0								
Adherencia de la laca sin limpieza de la película seca recubierta con laca en polvo de epoxi-poliéster										
Propiedades de película seca	B29a	B30a	B31a	B32a	B33a	B34a	B35a	B36a	B37a	B38a
Corte en cuadrícula de acuerdo con DIN ES ISO 2409, 1 mm	GT2	GT1								
Prueba de flexión alrededor de un mandril cónico de acuerdo con DIN ES ISO 6860 [mm]	> 20	< 4								
Prueba de moneda	--	++								
Adherencia de la laca después de limpieza de la película seca y después de ello recubierta con laca en polvo de epoxi-poliéster										
Corte en cuadrícula de acuerdo con DIN ES ISO 2409, 1 mm	GT2	GT1								
Prueba de flexión alrededor de un mandril cónico	> 20	< 4								
Prueba de moneda	--	++								

Propiedades de película seca	B29a	B30a	B31a	B32a	B33a	B34a	B35a	B36a	B37a	B38a
Sustrato	ZE									
Corrosión en la prueba de niebla salina	2	0	0	25	20	5	5	5	0	0
% de corrosión superficial después de 48 h	5	2	10	30	60	30	70	80	2	40
% de corrosión superficial después de 72 h	30	30	20	40	100	50	100	100	5	60

Contenido en g/L	VB39	VB40	VB41	B42	B43	B44	B45	B46	B47
Relación de polímero uretano:acrilo	100 % AC	100 % PU	1:1	100 % AC	100 % PU	100 % AC	100 % PU	100 % AC	100 % PU
(Cont.)									

ES 2 664 797 T3

Contenido en g/L	VB39	VB40	VB41	B42	B43	B44	B45	B46	B47
Relación orgánico: inorgánico	2,19	2,70	2,19	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70
Agua totalmente desmineralizada	800,0	800,0	800,0	900,0	900,0	800,0	800,0	800,0	800,0
Contenido en g/L	VB39	VB40	VB41	B42	B43	B44	B45	B46	B47
Polímero A (PU catiónico)	-	130,4	60,9	-	62,3	-	130,4	-	125,4
Polímero B (AC tolerante a los ácidos)	121,8	-	60,9	62,3	-	130,5	-	125,5	-
Agente de entrecruzamiento (aziridina polifuncional)	-	-	-	-	-	-	-	5,5	5,5
Polietileno oxidado	9,0	9,0	9,0	4,5	4,5	9,0	9,0	9,0	9,0
Alcohol de cadena larga	2,8	2,8	2,8	1,4	1,4	2,8	2,8	2,8	2,8
Humectante	0,8	0,8	0,8	0,4	0,4	0,8	0,8	0,8	0,8
Antiespumante	1,1	1,1	1,1	0,6	0,6	1,1	1,1	1,1	1,1
Formador de complejos	-	-	-	0,8	0,8	1,7	1,7	1,7	1,7
Mezcla inorgánica 1	64,4	55,8	-	-	-	-	-	54,1	54,1
Mezcla inorgánica 2	-	-	64,4	27,1	27,1	-	-	-	-
Mezcla inorgánica 3	-	-	-	-	-	54,1	54,1	-	-
Valor de pH	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5	2,0 – 2,5
Aplicación de líquido	No homogéneo, no aplicable			Homogéneo	Homogéneo	Homogéneo	Homogéneo	Homogéneo	Homogéneo

Sustrato HDG	VB39	VB40	VB41	B42	B43	B44	B45	B46	B47
Carga de Ti, mg/m ²	-	-	-	10	10	-	-	20	20
Carga de Zr, mg/m ²	-	-	-	-	-	20	20	-	-

ES 2 664 797 T3

(Cont.)									
Sustrato HDG	VB39	VB40	VB41	B42	B43	B44	B45	B46	B47
Carga de película seca, mg/m ²	-	-	-	520	520	1040	1040	1040	1040
Relación de Ti: sustancia seca	-	-	-	52	52	-	-	52	52
Relación de Zr: sustancia seca	-	-	-	-	-	52	52	-	-

Sustrato ZE	VB39	VB40	VB41	B42	B43	B44	B45	B46	B47
Carga de Ti, mg/m ²	-	-	-	12	12	-	-	20	20
Carga de Zr, mg/m ²	-	-	-	-	-	20	20	-	-
Carga de película seca, mg/m ²	-	-	-	624	624	1040	1040	1040	1040
Relación de Ti: sustancia seca	-	-	-	52	52	-	-	52	52
Relación de Zr: sustancia seca	-	-	-	-	-	52	52	-	-

Propiedades de película seca	VB39	VB40	VB41	B42	B43	B44	B45	B46	B47
Sustrato	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG	HDG
Corrosión en la prueba de niebla salina									
% de corrosión superficial después de 48 h	-	-	-	30	0	0	0	5	0
% de corrosión superficial después de 96 h	-	-	-	60	0	5	0	30	0
% de corrosión superficial después de 168 h	-	-	-	-	-	20	0	80	0
Resistencia al limpiador 65 °C 120 s									
% en peso de retiro de la película seca	-	-	-	-	-	20	10	10	0

Propiedades de película seca	VB39	VB40	VB41	B42	B43	B44	B45	B46	B47
Sustrato	ZE	ZE	ZE	ZE	ZE	ZE	ZE	ZE	ZE
Corrosión en la prueba de niebla salina									
(Cont.)									

ES 2 664 797 T3

Propiedades de película seca	VB39	VB40	VB41	B42	B43	B44	B45	B46	B47
% de corrosión superficial después de 48 h	-	-	-	90	20	5	0	5	0
% de corrosión superficial después de 72 h	-	-	-	100	100	20	2	20	2
% de corrosión superficial después de 120 h	-	-	-	-	-	60	30	60	30

- 5 Las composiciones de acuerdo con la invención con valores de pH en particular en el intervalo de 1,5 a 3 han probado ser notablemente adecuadas como preparaciones ácidas para el recubrimiento de sustratos de zinc puro, de aleaciones de titanio-zinc, de acero galvanizado por inmersión en caliente y de acero galvanizado electrolíticamente.
- 10 Cuando no se ha añadido formador 2 de complejos o en suma no se ha añadido formador de complejos en cantidad suficiente, por éstas composiciones ácidas podrían presentarse fácilmente precipitaciones y faltas de homogeneidad, de modo que no se deja aplicar película de manera adecuada (VB39-VB41).
- 10 Debido al efecto de decapado, durante la aplicación y el secado se alcanza una reacción química del líquido de tratamiento con la superficie del sustrato. Mediante ello se alcanzan propiedades óptimas de protección contra la corrosión, manteniendo la estética óptima del sustrato.
- 15 Para la mayoría de las propiedades de los recubrimientos de acuerdo con la invención, ha probado ser óptima una relación de polímero/copolímero e) + cera f) a inorgánico a) a d) aproximadamente en el intervalo de (2 a 2,5) : 1.
- 15 Se obtuvo como resultado para todos los ensayos que es necesario un cierto contenido de Ti o/y de Zr. Entonces, posiblemente es necesario formar sobre el sustrato metálico una capa delgada a base de Ti o/y Zr. Se ha mostrado como esencial, que la carga de Ti o/y Zr calculada como metal esté en el intervalo entre 15 y 50 o entre 20 y 40 mg/m², determinada con análisis de fluorescencia Röntgen. Cuando la carga es menor, puede perjudicarse la protección contra la corrosión. Cuando la carga es más alta, frecuentemente el ataque de decapado es muy alto o el consumo de sustancias químicas frecuentemente es innecesariamente alto.
- 20 Ha probado ser ventajoso e incluso parcialmente necesario, ejercer con la composición de acuerdo con la invención un efecto de decapado sobre la superficie metálica. Debido a ello, cuando el efecto de decapado por la composición es muy bajo, entonces frecuentemente la protección contra la corrosión es muy baja. Cuando el efecto de decapado por la composición es muy alto, entonces se incorporan muchos cationes a la superficie metálica de la composición acuosa y del recubrimiento que va a generarse, con lo cual este último puede exhibir una baja protección contra la
- 25 corrosión.
- Se ha mostrado parcialmente que la composición de acuerdo con la invención es tanto más estable y más durable, cuanto menor es su valor de pH. Sin embargo, cuando se fabrica una composición particularmente estable, debe cuidarse que el efecto de decapado de la composición no sea muy fuerte, de modo que dado el caso ocurra una amortiguación por ejemplo con amoníaco o/y con una amina.
- 30 Mientras es importante la fracción inorgánica de la composición ("inorgánica" incluyendo sus adiciones), para formar sobre el sustrato metálico un efecto de decapado y una primera capa delgada posiblemente oxidica a base de Ti o/y Zr, es importante la fracción orgánica de la composición ("orgánica" incluyendo lubricante y otras adiciones), para formar un recubrimiento cerrado, lubricante, resistente a la corrosión.
- 35 En muchas variantes de realización, la adición de un agente auxiliar de formación de película es útil para la buena formación homogénea del recubrimiento. Es añadido en particular para la resina dura, para ablandarla de modo temporal.
- Ha probado no ser necesaria una adición de por lo menos un silano/silanol/siloxano para la parte inorgánica ni para la parte orgánica, sin embargo en algunas composiciones es útil. Una adición así puede ser ventajosa en particular en el recubrimiento de superficies ricas en aluminio.
- 40 Una adición de por lo menos un inhibidor de corrosión como por ejemplo molibdato puede otorgar protección adicional contra la corrosión.

Para todas las muestras de acuerdo con la invención se alcanzó una elevada resistencia de la película seca a la humedad, cuando después de la aplicación se esperó unas pocas horas hasta su uso o hasta la prueba de la resistencia a la humedad. La resistencia a la humedad apareció como resultado entonces debido a otras reacciones posteriores después del calentamiento o/y secado.

- 5 Para un buen comportamiento anti huellas dactilares del recubrimiento de acuerdo con la invención, frecuentemente es necesario un peso de capa de por lo menos 1000 mg/m^2 o incluso de por lo menos 1200 mg/m^2 y frecuentemente una cantidad mayor de polímero/copolímero. En particular ha probado ser útil un contenido elevado de poliuretano catiónico tolerante a los ácidos para un buen comportamiento anti huellas dactilares y para una buena capacidad de ser sobrelacado del recubrimiento de acuerdo con la invención.
- 10 En comparación con los recubrimientos de acuerdo con la invención sobre EZ y HDG, sobre aleaciones de aluminio-zinc como por ejemplo Galvalume® y Galfan® se alcanzaron todas las propiedades requeridas, sin embargo con excepción de una buena visibilidad estética de la estructura del grano, puesto que en estas aleaciones sin subsiguiente lacado aparecieron coloraciones grises.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el recubrimiento de superficies metálicas, con una composición acuosa con un valor de pH en el intervalo de 1 a 4, que contiene
- a) por lo menos 1 g/L de fosfato calculado como PO₄,
- 5 b) por lo menos 0,1 g/L de por lo menos un compuesto de titanio o/y zirconio calculado como metal de Ti,
- c) por lo menos 0,1 g/L de por lo menos un formador de complejos,
- d) por lo menos 0,5 g/L de cationes de aluminio, cromo (III) o/y zinc o/y de por lo menos un compuesto con un contenido de aluminio, cromo (III) o/y zinc así como
- 10 e) 1 a 500 g/L de una dispersión catiónica rica en poliuretano con un contenido de policarbonato o/y de una dispersión a base de acrilato o/y estireno
- en la cual la composición exhibe una relación en peso de polímeros/copolímeros e) orgánicos con el agente inorgánico de pasivación a base de a) a d) en el intervalo de 8 : 1 a 0,2 : 1, en la cual no ocurren precipitaciones en la composición acuosa y en la cual, después de la aplicación, el recubrimiento forma película después de la aplicación.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el polímero/copolímero e) orgánico exhibe una temperatura MFT mínima de formación de película en el intervalo de -20 a +100 °C o la película formada a partir de ella exhibe b) una temperatura T_g de transformación preferiblemente en el intervalo de -10 a +120 °C, o/y una dureza en la prueba de péndulo de acuerdo con König preferiblemente en el intervalo de 10 a 140 s.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la composición exhibe una relación en peso de polímeros/copolímeros e) orgánicos con el agente de pasivación a base de a) a d) en el intervalo de 6 : 1 a 0,8 : 1.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la composición tiene un contenido total de cationes de aluminio, cromo (III) o/y zinc o/y por lo menos un compuesto con un contenido de aluminio, cromo (III) o/y zinc en el intervalo de 0,5 a 80 g/L, calculado como metal.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la composición tiene un contenido total de cationes de hierro o/y manganeso o/y por lo menos un compuesto con un contenido de hierro o/y manganeso en el intervalo de 0,1 a 20 g/L calculado como metal.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la composición tiene un contenido de fosfato en el intervalo de 1 a 250 g/L calculado como PO₄.
- 30 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la composición tiene un contenido total de por lo menos un formador de complejos en el intervalo de 0,1 a 60 g/L.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la composición tiene un contenido total de por lo menos un compuesto de titanio o/y zirconio a base de fluoruro complejo en el intervalo de 1 a 200 g/L, calculado como el respectivo compuesto.
- 35 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la composición tiene un contenido de fluoruro libre F_{libre} en el intervalo de 0,01 a 5 g/L o/y un contenido de fluoruro total F_{total} en el intervalo de 0,5 a 80 g/L.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la composición tiene un contenido de por lo menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano en el intervalo de 0,1 a 50 g/L, calculado sobre la base de metal Si.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la composición contiene por lo menos un compuesto inorgánico en forma de partículas a base de Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZnO, ZrO₂, hollín o/y partículas protectoras contra la corrosión, que exhiben un promedio de tamaño de partícula inferior a 300 nm medido bajo un microscopio de barrido de electrones.
- 45 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** como superficies metálicas se tratan con la composición acuosa aquellas a base de aluminio, hierro, magnesio, titanio, zinc o/y estaño, en particular partes, bandas o/y chapas.

13. Composición acuosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11.
14. Componente metálico recubierto fabricado según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12.
15. Uso de los componentes metálicos recubiertos según el procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, en la construcción de automóviles, como elementos de arquitectura en la construcción o para la manufactura de aparatos y máquinas como por ejemplo aparatos electrotécnicos o aparatos domésticos.

5