

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 159**

51 Int. Cl.:

<b>B05D 7/14</b>	(2006.01)
<b>B05D 7/16</b>	(2006.01)
<b>B05D 1/18</b>	(2006.01)
<b>C09D 5/08</b>	(2006.01)
<b>C09D 133/14</b>	(2006.01)
<b>C23C 18/16</b>	(2006.01)
<b>C23C 18/18</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.02.2013 PCT/EP2013/052363**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.08.2013 WO13117611**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2013 E 13706938 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 2812130**

54 Título: **Método para recubrir superficies metálicas**

30 Prioridad:

**07.02.2012 DE 102012201804**  
**26.11.2012 DE 102012221521**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**09.07.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WASSERFALLEN, DANIEL;**  
**SCHWAMB, MICHAEL;**  
**FRENKEL, ALIAKSANDR;**  
**SOTKE, VERA;**  
**BREMSE, WOLFGANG;**  
**DROLL, MARTIN;**  
**SEEWALD, OLIVER;**  
**EILINGHOFF, RON;**  
**GEROLD, STEPHANIE;**  
**NIESEN, EVGENIJA;**  
**SCHACHTSIEK, LARS y**  
**TRAUT, MANUEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 675 159 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

## Método para recubrir superficies metálicas

- La invención se refiere un procedimiento para recubrir superficies, a un recubrimiento correspondiente, así como al uso de los objetos recubiertos según este procedimiento. Existen numerosos procedimientos para generar recubrimientos homogéneos sobre superficies, principalmente metálicas, por medio de procedimientos de inmersión. Para la generación de recubrimientos principalmente anticorrosivos, que se componen de modo predominante de una matriz orgánica y/o de componentes aditivos orgánicos y/o inorgánicos, se utilizan las siguientes técnicas.
- Los procedimientos clásicos se basan en la utilización de las propiedades reológicas de las formulaciones usadas para lograr un recubrimiento completo de una pieza de trabajo ensamblada. Aunque rotando continuamente la pieza de trabajo respectiva según la operación de inmersión puede reducirse una acumulación de material de recubrimiento en sitios críticos, con este procedimiento no es posible lograr un recubrimiento completamente homogéneo. Adicionalmente, durante la operación de secado y/o humectación, en sitios con fracciones más altas de recubrimiento, pueden aparecer defectos tales como la formación de burbujas y picaduras de las cuales perjudican la calidad de todo el recubrimiento.
- Los procedimientos electroforéticos evitan estos problemas empleando corriente eléctrica para depositar el recubrimiento uniforme durante la inmersión. Con este procedimiento se logra la generación de recubrimientos homogéneos sobre piezas metálicas de trabajo. Los recubrimientos depositados muestran una adhesión pronunciadamente buena en estado húmedo al sustrato metálico, lo cual permite tratar la pieza de trabajo sin desprendimiento del recubrimiento en una etapa subsiguiente de enjuague. Esto conduce a que los sitios difícilmente accesibles antes mencionados se liberen de la solución de barniz sobresaliente y, por lo tanto, no aparezcan sitios defectuosos durante la operación de secado. Esta técnica tiene la desventaja de que, además de la cantidad necesaria de energía eléctrica y además de pilas de inmersión adecuadas que conducen a un incremento de los costes, también aparecen las llamadas fugas por los bordes ya que se crean campos eléctricos en bordes macroscópicos de modo no homogéneo y los bordes se recubren de manera no uniforme e incluso, eventualmente, de manera incompleta. Durante el montaje de las piezas de trabajo tienen que impedirse además los espacios huecos ya que en estos sitios aparece un efecto comparable con el fenómeno de la jaula de Faraday. Debido a la reducción en la intensidad del campo eléctrico necesario para la deposición, en tales zonas de la pieza de trabajo, por medio de este procedimiento no se aplica un recubrimiento o se aplica uno solamente muy reducido mediante el procedimiento (problema de sujeción), lo cual conduce a un perjuicio de la calidad de recubrimiento. Adicionalmente, en el caso de una pintura por electroinmersión (ETL) tal como, por ejemplo, en el caso de la pintura por inmersión catódica (KTL), esta técnica presenta las siguientes desventajas: conjuntamente con todos los dispositivos eléctricos y mecánicos para la regulación de la temperatura, el suministro de corriente y el aislamiento eléctrico, el equipo de circulación y el equipo de dosificación hasta para el desecho del ácido analito que se forma en el proceso de recubrimiento electrolítico, y con una ultrafiltración para el reciclaje de la pintura, así como también equipos de control, un baño de inmersión correspondiente es muy costoso de crear. El manejo del procedimiento requiere una complejidad técnica muy alta, debido también a las grandes intensidades de corriente y cantidades de energía, así como en la equalización de los parámetros eléctricos por el volumen del baño y en el ajuste preciso de todos los parámetros de procedimiento, así como en el mantenimiento y limpieza de la planta.
- Los procedimientos autoforéticos conocidos se basan en un concepto sin corriente que consiste en un ataque por decapado de la superficie de sustrato empleada, en la cual los iones de metal se disuelven por fuera de la superficie y debido a la concentración de iones metálicos se coagula una emulsión en la interfase resultante. Aunque estos procedimientos no presentan la limitación antes mencionada de los procedimientos electrolíticos respecto del efecto de la jaula de Faraday, los recubrimientos resultantes de este procedimiento tienen que fijarse después del primer paso de activación mediante un procedimiento de inmersión de varias etapas, el cual es complejo. Además, el ataque por decapado da lugar a una contaminación inevitable de la zona activa con iones metálicos que tienen que retirarse de estas zonas. Además, este procedimiento se basa en una operación de deposición química que no es auto regulada y no puede determinarse según se desee, tal como apagando la corriente eléctrica en los procedimientos electrolíticos, por ejemplo. Por lo tanto, es inevitable la formación de un espesor de capa excesivo con un tiempo de permanencia más largo de los sustratos metálicos en las zonas activas.
- Por el documento DE 10 2008 043682 A1 se conoce un procedimiento para el recubrimiento sin corriente de superficies metálicas, en el cual las superficies se recubren primero con un agente de activación que forma cargas y, a continuación, se efectúa un recubrimiento con una dispersión polimérica adecuada para la formación de película, la cual posee una carga puesta en la dirección opuesta a la carga de la capa de activación.
- El documento DE 10 2007 011553 A1 describe un procedimiento para el recubrimiento de superficies metálicas con una composición que contiene polímeros, así como tales composiciones que en calidad de componente principal tiene al menos una resina artificial hidrosoluble o capaz de dispersarse en agua, así como otros aditivos necesarios para una formación de película o para mejorar esta. La deposición de la composición se efectúa como autoforesis.

- Además, por el documento DE 10 2011 053509 A1 se conoce otro procedimiento para el recubrimiento sin corriente de superficies metálicas, en el cual las superficies primero se recubren con un agente de activación, el cual como agente de activación presenta un polielectrólito catiónico o su sal. Para el recubrimiento con una composición acuosa que contiene polímeros se emplean a continuación dispersiones poliméricas estabilizadas de modo aniónico, zwitteriónico, estérico o catiónico.
- 5
- Del documento WO 2011/023587 A2 se deducen complejos de polielectrólito para la preparación de películas poliméricas con propiedades de barrera de oxígeno. Estos complejos de polielectrólito contienen un polielectrólito dispersado, preparado mediante polimerización en emulsión agua-en-agua, en dispersión acuosa o un complejo de polielectrólito preparado de un polímero aniónico y de un tensioactivo catiónico.
- 10
- Por el documento WO 00/01783 A2 se conocen además dispersiones acuosas de aglutinantes que además de un polímero capaz de adherirse en forma dispersada, contienen un polielectrólito aniónico o catiónico, así como opcionalmente un polialquilenglicol. Estas dispersiones se emplean como adhesivos para la preparación de papel de varias capas.
- 15
- Un objetivo perseguido por mucho tiempo es formar recubrimientos homogéneos en un procedimiento de inmersión de manera eficiente y económica para preparar, a partir de estos, recubrimientos tan cerrados como sea posible y esencialmente planos, con un espesor más grande.
- 20
- Por lo tanto, el objetivo consiste en proponer un procedimiento con el cual una formulación de pintura pueda depositarse sobre superficies metálicas, de manera homogénea, con buena cobertura, de manera sencilla, mediante un sistema líquido y, de ser necesario, incluso resistente al lavado. El objetivo consiste además en proponer para esto un procedimiento tan sencillo como sea posible.
- El objetivo se logra con un procedimiento para recubrir superficies metálicas de sustratos, el cual comprende o consiste en las etapas
- I. Suministrar un sustrato que tiene una superficie metálica limpiada,
- II. Poner en contacto y recubrir superficies metálicas con una composición acuosa en forma de una dispersión y/o suspensión,
- 25
- III. Opcionalmente lavar el recubrimiento orgánico y
- IV. Secar y/u hornear el recubrimiento orgánico, o
- V. opcionalmente secar el recubrimiento orgánico y también recubrir con una composición de recubrimiento similar o adicional antes de secar y/u hornear,
- 30
- y en la etapa II el recubrimiento se efectúa con una composición acuosa en forma de dispersión y/o suspensión, en cuyo caso a una dispersión de polímeros que forman película y/o a una suspensión de partículas inorgánicas que forman película con un contenido de sólidos de 2 a 40% en peso y un tamaño medio de partícula de 10 a 1000 nm, se adiciona al menos un polielectrólito en una cantidad de 0,01 a 5,0 % en peso respecto de toda la masa de la mezcla resultante, en cuyo caso la composición acuosa tiene un valor de pH en el intervalo de 4 a 11 y forma un recubrimiento a base de un gel ionogénico, y estos cationes provienen de una etapa de pre-tratamiento y/o de la puesta en contacto en la etapa II.
- 35
- El recubrimiento según la invención muestra una estructura de una sola capa, en cuyo caso se forma y/o puede estar presente un recubrimiento más o menos homogéneo o un recubrimiento en el cual las partículas se acumulan más cerca de la superficie metálica.
- 40
- Por sustratos que tienen superficie metálica y que van a recubrirse se entienden: metales, superficies recubiertas metálica mente o superficies metálicas pre tratadas con imprimadores, de los cuales todavía pueden disolverse afuera iones metálicos. El término "superficie(s) que van a recubrirse" en el contexto de esta solicitud comprende principalmente superficies de objetos metálicos y/o partículas metálicas que opcionalmente, por ejemplo, pueden estar pre-recubiertas con un recubrimiento metálico tal como, por ejemplo, a base de zinc o de aleación de zinc y/o con al menos un recubrimiento de una composición de pretratamiento o tratamiento como, por ejemplo, a base de cromato,  $Cr^{3+}$ , un compuesto de Ti, un compuesto de Zr, un silano/silanol/siloxano/polisiloxano y/o un polímero orgánico.
- 45
- Piezas metálicas de trabajo son posibles fundamentalmente todos los tipos de piezas metálicas de trabajo, principalmente aquellas de aluminio, hierro, cobre, titanio, zinc, estaño y/o aleaciones con un contenido de aluminio, hierro, acero, cobre, magnesio, níquel, titanio, zinc y/o estaño, en cuyo caso su empleo también puede efectuarse de manera adyacente y/o sucesiva. Las superficies de piezas de trabajo también pueden opcionalmente pre-recubrirse o estar pre-recubiertas, por ejemplo, con zinc o una aleación que contiene aluminio y/o zinc.
- 50

Como objetos que van a recubrirse pueden emplearse fundamentalmente todos los tipos de objetos que se componen de un material metálico o están provistos de al menos un recubrimiento metálico. Objetos particularmente preferidos son principalmente bandas (bobinas), chapas o placas, piezas tales como, por ejemplo, piezas pequeñas, componentes ensamblados, componentes con una forma compleja, perfiles, barras y/o alambres.

- 5 El término "recubrimiento sin corriente" en el contexto de esta solicitud significa que al recubrir con la composición que contiene solución y/o dispersión (= suspensión y/o emulsión), en oposición al procedimiento electrolítico conocido para la preparación del recubrimiento siguiente, desde afuera se aplica un voltaje eléctrico de menos de 100 V.

10 La invención se refiere preferentemente un procedimiento en el cual el polielectrolito aniónico contiene O se compone de a) al menos un polisacárido a base de glicógenos, amilosas, amilopectinas, callosas, agar, alginas, alginatos, pectinas, carragenano, celulosas, quitinas, quitosanos, curdlanos, dextranos, fructanos, colágenos, goma gellan, goma arábica, almidones, xantanos, tragacanto, carayanos, harinas de grano de tara y glucomananos; b) al menos un polielectrolito aniónico de origen natural, a base de poliaminoácidos, colágenos, polipéptidos, ligninas y/o c) al menos un polielectrolito aniónico sintético a base de poliaminoácidos, poli(ácidos acrílicos), copolímeros de poli(ácidos acrílicos), copolímeros de acrilamida, ligninas, poli(ácido vinilosulfónico), poli(ácidos carboxílicos), poli(ácidos fosfóricos) o poliestirenos.

20 El procedimiento según la invención es preferiblemente uno en el cual la composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico preparado a partir de esta, contienen al menos una especie de cationes seleccionados de aquellos a base de sales que actúan de modo catiónico seleccionadas del grupo que se compone de sales de melamina, sales nitroso, sales de oxonio, sales de amonio, sales con cationes cuaternarios de nitrógeno, sales de derivados de amonio y sales metálicas de Al, B, Ba, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Hf, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn y/o Zr.

El término "copolímeros" en el contexto de esta solicitud describe polímeros que se componen de dos o de más unidades monoméricas de un tipo diferente. Aquí los copolímeros pueden dividirse en cinco clases, tal como se ilustrarán ahora por medio de un copolímero binario que se compone de dos Comonómeros diferentes A y D:

25 1. Copolímeros aleatorios en los cuales la distribución de los dos monómeros en la cadena es aleatoria (AABABBBABAABBBABBABAB...);

2. Copolímeros de gradiente, similares teóricamente a los Copolímeros aleatorios, aunque con una fracción modificada de un monómero en el curso de la cadena (AAAAAABAABBAABBBBAABBBBBB);

3. Copolímeros alternantes con una disposición regular de los monómeros a lo largo de la cadena (ABABABABABABABABABAB...);

30 4. Copolímeros en bloque que se componen de secuencias o bloques más largos de cada monómero (AAAAAAAAABBBBBBBBBBBB...), En cuyo caso según la cantidad de los bloques también se habla de copolímeros de dibloque, tribloque, multibloque;

5. Copolímeros de injerto en los cuales los bloques de un monómero injertan en la estructura (espinas dorsales) de otro monómero.

35 El término "derivados" en el contexto de esta solicitud designa una sustancia derivada de una estructura similar a aquella de una sustancia básica correspondiente. Los derivados son sustancias cuyas moléculas tienen un átomo diferente o un grupo atómico diferente en lugar de un átomo de hidrógeno o un grupo funcional y/o en las cuales se han retirado uno o más átomos/grupos atómicos.

40 El término "polímero(s)" en el contexto de esta solicitud significa monómero(s), oligómero(s), polímero(s), copolímero(s), copolímero(s) en bloque, copolímero(s) injertados, sus mezclas y sus combinaciones sobre una base orgánica y/o esencialmente orgánica. Habitualmente el (los) "polímero(s)" en el contexto de esta solicitud se presenta(n) principalmente o completamente como polímero(s) y/o copolímero(s).

45 Más preferiblemente, el procedimiento según la invención es uno en el cual la composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico, preparado a partir de esta, presenta un contenido de partículas orgánicas a base de poliácridatos, poliuretanos, poliepóxidos y/o sus híbridos. Las llamadas resinas híbridas de poliácridato-poliuretano pueden diferenciarse según el tipo en sistemas híbridos que se generan mediante mezclado simple de las diferentes dispersiones (mezclas o formulaciones); en aquellos que presentan un enlace químico entre diferentes tipos de polímeros y en aquellos en los cuales las diferentes clases de polímeros forman redes interpenetrantes (IPN). Tales dispersiones híbridas de poliuretano-poliácridato habitualmente se preparan mediante polimerización en emulsión de un polímero de vinilo ("poliácridato") en una dispersión acuosa de poliuretano. Pero también es posible preparar la dispersión híbrida de poliuretano-poliácridato como dispersión secundaria. Las dispersiones híbridas acuosas de poliácridato-poliepóxido se preparan habitualmente mediante reacciones de adición de un epóxido bifuncional con bloques de construcción de monómeros de amina y reacción subsiguiente con un poliácridato que tiene suficientes funciones carboxilo. La capacidad de dispersión en agua puede lograrse, tal como en las dispersiones secundarias de

5 poliuretano, por ejemplo, mediante grupos carboxilato que se convierten en grupos aniónicos con aminas y dispersión subsiguiente en agua. Las dispersiones híbridas para formar una capa sobre el sustrato, además de componentes de poliuretano y de poliepóxido, pueden contener también preferiblemente polímeros orgánicos y/o copolímeros a base de poli(alcoholes vinílicos), poli(acetato de vinilo), poli(acrilatos de butilo) y/o otros ésteres de ácido acrílico. Los ésteres de ácido acrílico son ésteres que se derivan del ácido acrílico ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ) y llevan, por lo tanto, el grupo funcional ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$ ). En grandes medidas se producen, entre otros, acrilatos de metilo, acrilato de etilo, acrilatos de butilo y acrilato de etilhexilo. La aplicación principal de los acrilatos se encuentra en homo- y copolímeros que, por ejemplo, ácido acrílico, acrilamidas, metacrilatos, acrilonitrilo, ácidos fumáricos, ácido itacónico, maleatos, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, estireno, butadieno y poliésteres insaturados, ésteres poliepóxicos, poli(acrilamidas, poli(ácidos acrílicos), policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliestireno-butadienos, poli(met)acrilatos, copolímeros de poli(acetato de vinilo) con acrilatos y/o copolímeros con maleinato de dibutilo y/o con ésteres de vinilo de al menos un ácido monocarboxílico terciario saturado, polietilenos, poli(cloruros de vinilo), poli(acrilonitrilos), poliepóxidos, poliuretanos, poli(acrilatos, polimetacrilatos, poliésteres, poliamidas politetrafluoroetilenos, poliisobutadienos, poliisoprenos, siliconas, caucho de silicona y/o sus derivados. Estos están contenidos en al menos 50% en peso de los sólidos y de las sustancias activas en la composición acuosa.

El término "pretratamiento" significa un tratamiento (= poner en contacto las superficies que van a recubrirse con una composición habitualmente líquida), en la cual, a continuación, opcionalmente después de un recubrimiento subsiguiente, se aplica otro recubrimiento para proteger la secuencia de capas y el objeto tal como, por ejemplo, al menos una pintura, laca o barniz.

20 En un pretratamiento previo antes de la activación de una superficie con un agente de activación que debe ayudar a crear una carga electrostática sobre la superficie, las superficies a ser tratadas se limpian primero con un medio alcalino, según sea necesario, y se ponen opcionalmente en contacto con una composición para pretratamiento, esta última principalmente para formar una capa de conversión. Luego, las superficies tratadas y/o recubiertas de esta manera pueden ser recubiertas y/u opcionalmente aceitadas opcionalmente con un imprimador y/o con una capa protectora opcionalmente capaz de transformarse, principalmente con un imprimador anticorrosivo. El aceitado sirve principalmente para la protección transitoria de las superficies tratadas y/o recubiertas, principalmente metálicas.

30 Como pretratamiento es posible fundamentalmente cualquier tipo de pretratamiento: por ejemplo, pueden emplearse composiciones acuosas de pretratamiento a base de fosfato, fosfonato, silano/silanol/siloxano/polisiloxano, compuesto de lantánido, compuesto de titanio, compuesto de hafnio, compuesto de zirconio, ácido, sal metálica y/o polímero orgánico.

En el tratamiento adicional de estos sustratos recubiertos, puede efectuarse una limpieza principalmente alcalina, en caso de ser necesario, independientemente de si antes ha sido aplicado aceite o no ha sido aplicado.

35 Un recubrimiento con un imprimador anticorrosivo tal como, por ejemplo, un imprimador de soldadura puede hacer posible una protección adicional frente a la corrosión, principalmente en cavidades y secciones de un sustrato que no son fácilmente accesibles, capacidad de convertirse y/o de unirse, por ejemplo, en caso de plegado, pegado y/o soldadura. En la práctica industrial, podría usarse un imprimador anticorrosión principalmente si el sustrato recubierto con este, por ejemplo, una placa, se moldea después del recubrimiento con el imprimador anticorrosivo y/o se ensambla con otro componente y solamente después se aplican otros recubrimientos. Si en esta operación del procedimiento se aplica adicionalmente un imprimador anticorrosión debajo de la capa de activación y debajo del recubrimiento con partículas, habitualmente se genera una protección anticorrosión ostensiblemente mejorada.

El término "esencialmente resistente al enjuague" en el contexto de esta solicitud significa que en las condiciones del equipo respectivo y la secuencia procedimental, el último recubrimiento respectivo no se retira completamente mediante una operación de lavado (= enjuague), para que pueda prepararse un recubrimiento, preferiblemente un recubrimiento cerrado.

45 En el procedimiento según la invención, como partículas pueden usarse los más diversos tipos de partículas, tamaño de partículas y forma de partículas.

50 Como partículas en la composición acuosa para formar la capa, preferentemente pueden usarse óxidos, hidróxidos, carbonatos, fosfatos, fosfosilicatos, silicatos, sulfatos, polímeros orgánicos incluidos copolímeros y sus derivados, ceras y/o partículas combinadas, principalmente aquellas a base de pigmentos anticorrosivos, ceras orgánicas poliméricas y/o partículas combinadas y/o sus mezclas. Preferiblemente tienen tamaños de partícula en el intervalo de 5 nm a 15 µm, de 8 nm a 5 µm, de 12 nm a 3 µm o de 15 nm a 1,5 µm, principalmente de 20 nm a 1 µm, de 30 nm a 700 nm, de 40 nm a 600 nm o de 50 nm a 500 nm. Preferentemente son partículas hidrosolubles.

55 Las partículas combinadas tienen en una partícula una mezcla de al menos dos sustancias diferentes. Las partículas combinadas pueden tener frecuentemente otras sustancias con propiedades muy diferentes. Pueden contener, por ejemplo, parcial o completamente la composición para una pintura, opcionalmente incluso con un contenido de sustancias formadas sin forma de partículas tales como, por ejemplo, tensioactivo, antiespumante, agente dispersante, auxiliar de barniz, otros tipos de aditivos, colorante, inhibidor de corrosión, pigmento anticorrosivo débilmente

hidrosoluble y/u otras sustancias que se conocen y/o son habituales para mezclas correspondientes. Tales componentes de pintura pueden ser apropiados y/o frecuentemente utilizados, por ejemplo, para recubrimientos orgánicos, para transformador es anti corrosivos y otros imprimadores, para pinturas de color, agentes de relleno y/o barnices transparentes.

5 Imprimador anticorrosivo presenta habitualmente partículas que conducen electricidad y puede soldarse eléctricamente. En general, en este caso se prefiere frecuentemente que se usen a) una mezcla de diferentes partículas desde el punto de vista químico y/o físico, b) partículas, agregados y/o aglomerados de partículas diferentes desde el punto de vista químico y/o físico y/o c) partículas combinadas en la composición y/o en la capa de partículas formada a partir de la misma.

10 Frecuentemente se prefiere que la composición que contiene partículas y la capa de partículas formada a partir de la primera, además de al menos un tipo de partículas, también contengan al menos una sustancia que no está en forma de partículas, principalmente aditivos, colorantes, inhibidores de corrosión y/o pigmentos anticorrosivos débilmente hidrosolubles. Como partículas en la composición y/o en la capa de partículas formada a partir de esta, también puede estar contenida una fracción limitada de partículas que conducen electricidad, principalmente a base de fulerenos y otros compuestos de carbono que tienen estructuras similares al grafito y/o negro de humo, opcionalmente también nanocontenedores y/o nanotubos. Por otra parte, como partículas en la composición y/o en el recubrimiento formado a partir de esta pueden usarse principalmente partículas recubiertas, partículas modificadas química y/o físicamente, partículas de núcleo-cubierta, partículas combinadas de diversas sustancias, partículas encapsuladas y/o nanocontenedores.

20 En el procedimiento según la invención es preferible que la composición que contiene partículas, la capa de partículas formada a partir de la misma y/o el recubrimiento formado de la composición, por ejemplo, al producir una película y/o una reticulación también contengan, además de al menos un tipo de partículas, también respectivamente un colorante, un pigmento, un pigmento anticorrosivo, un inhibidor de corrosión, un pigmento de conductividad, otro tipo de partículas, un silano/silanol/siloxano/polisiloxano/silasano/polisilasano, un aditivo de pintura y/o un aditivo tal como, por ejemplo, respectivamente al menos un tensioactivo, un antiespumante y/o un dispersante.

En el procedimiento según la invención, es preferible que la composición y/o el recubrimiento formado de esta, además de al menos un tipo de partículas y opcionalmente además de al menos una sustancia que no está en forma de partículas, tenga parcial o totalmente una composición química para un imprimador, una pintura tal como, por ejemplo, para un agente de relleno, una pintura de cubierta y/o un barniz transparente.

30 Como aditivos a los polímeros orgánicos de las partículas, se recomiendan en muchas formas de realización pigmentos y/o aditivos tales como se usan frecuentemente en pinturas y/o imprimadores.

Una formación de película puede mejorarse empleando polímeros termoplásticos y/o empleando sustancias que sirven como plastificantes temporales. Los auxiliares de formación de película actúan como disolventes específicos que ablandan la superficie de las partículas poliméricas y de esta manera hacen posible fundirlas. En tal caso es ventajoso si estos plastificantes permanecen en la composición acuosa por un tiempo suficientemente largo para ser aptas de actuar sobre las partículas poliméricas, por una parte, y luego evaporarse y así escapar de la película. Además, es ventajoso si también se encuentra presente un contenido de agua residual por un período suficientemente largo de tiempo durante el procedimiento de secado.

40 Principalmente ventajosos como auxiliares de formación de película son los llamados alcoholes de cadena larga, principalmente aquellos con 4 a 20 átomos de C, tales como:

un butanodiol,

un butilglicol,

un butildiglicol,

un éter de etilenglicol tal como éter monobutílico de etilenglicol,

45 éter mono etílico de etilenglicol,

éter monometílico de etilenglicol,

éter propílico de etilenglicol,

etilhexílico de etilenglicol,

éter metílico de dietilenglicol,

- éter etílico de dietilenglicol,  
 éter butílico de dietilenglicol,  
 éter hexílico de dietilenglicol o un  
 éter de polipropilenglicol tal como
- 5 éter monometílico de propilenglicol,  
 éter monometílico de dipropilenglicol,  
 éter monometílico de tripropilenglicol,  
 éter monobutílico de propilenglicol,  
 éter monobutílico de dipropilenglicol,
- 10 éter mono butílico de tripropilenglicol,  
 éter monopropílico de propilenglicol,  
 éter monopropílico de dipropilenglicol,  
 éter monopropílico de tripropilenglicol,  
 éter fenílico de propilenglicol,
- 15 diisobutirato de trimetilpentandiol,  
 un politetrahidrofurano,  
 un poliol de poliéter y/o un poliol de poliéster.

20 Una reticulación puede efectuarse, por ejemplo, con determinados grupos reactivos tales como, por ejemplo, grupos isocianato, isocianurato y/o melamina. De preferencia, el recubrimiento siguiente se seca preferentemente de una manera que las partículas poliméricas orgánicas presentes puedan formar películas principalmente para que se forme un recubrimiento en gran medida o completamente homogéneo. Las temperaturas de secado en tal caso pueden seleccionarse en algunas formas de realización tan altas que se reticulan los componentes poliméricos orgánicos.

25 En el procedimiento de la invención se prefiere, en algunas formas de realización, que se forme una capa de partículas que contiene partículas esencialmente orgánicas y al secar se forme una película y/o se reticule. En algunas formas de realización, la formación de la película se efectúa el uso sin presencia de auxiliares de formación de película. Las partículas del recubrimiento, principalmente si se presentan de manera predominante o completamente como polímeros orgánicos, de preferencia forman una película para proporcionar un cubrimiento cerrado o esencialmente cerrado, principalmente durante el secado. Con frecuencia se prefiere que la temperatura de secado de un recubrimiento que se compone principal o completamente de polímeros orgánicos se selecciona de modo que se forme un recubrimiento esencialmente cerrado o un recubrimiento cerrado. En caso de necesitarse, para formar la película, puede adicionarse al menos un auxiliar de formación de película, principalmente a base de al menos un alcohol de cadena larga. En el caso de formas de realización con varias capas de partículas, unas sobre otras, preferentemente se aplican primero todas las capas de partículas y después conjuntamente forman una película y/o se reticulan.

35 El contenido de al menos un auxiliar de formación de película en la composición acuosa, en particular en un baño, puede ser preferentemente de 0,01 a 50 g/L con respecto a los sólidos, incluidas las sustancias activas, más preferentemente de 0,08 a 35 g/L, de modo muy particularmente preferido de 0,2 a 25 g/L, 0,3 a 20 g/L o 0,5 a 16 g/L, principalmente de 1 a 12 g/L, 2 a 10 g/L, 3 a 8 g/L o 4 a 6 g/L. La proporción en peso de los contenidos de formadores de película orgánicos a los contenidos de auxiliares de formación de película en la composición acuosa, principalmente

40 en el baño, puede fluctuar en amplios intervalos, principalmente puede encontrarse en  $\leq (100 : 0,1)$ .

Esta proporción se encuentra preferentemente en el intervalo de 100 : 10 a 100 : 0,2, de 100 : 5 a 100 : 0,4 o de 100 : 2,5 a 100 : 0,6, de modo particularmente preferido en el intervalo de 100 : 2 a 100 : 0,75, de 100 : 1,6 a 100 : 0,9 o de 100 : 1,4 a 100 : 1.

45 En este caso se prefiere con frecuencia que el secado, la formación de películas y/o el reticulado se efectúen en el intervalo de temperaturas de 5 a 350 °C, de 8 a 200 °C, de 10 a 150 °C, de 12 a 120 °C o de 14 a 95 °C, de modo

particularmente preferido en el intervalo de temperaturas de 16 a 40 °C con respecto a la temperatura del horno y/o con respecto a la temperatura máxima del metal (PMT). El intervalo de temperatura seleccionados depende en gran medida del tipo y de la cantidad de los componentes orgánicos y, opcionalmente, también de los componentes inorgánicos incluso opcionalmente de sus temperaturas de formación de película y/o temperaturas de reticulación.

- 5 La invención se refiere preferentemente un procedimiento en el cual la composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico preparado a partir de esta tienen un contenido de al menos un formador de complejos para cationes metálicos o de un polímero que se modifica para formar complejos de cationes metálicos.

- 10 El procedimiento según la invención es de modo particularmente preferido uno en el cual la composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico formado a partir de la misma tienen un contenido de al menos formador de complejos seleccionado de aquellos a base de ácido maleico, ácido alendrónico, ácido itacónico, ácido citracónico o ácido mesacónico por los anhídridos o semiésteres de estos ácidos carboxílicos.

La composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico preparado a partir de esta presentan de manera ventajosa un contenido de al menos un emulsionante.

- 15 Particularmente se prefiere que la composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico preparado a partir de esta presenten un contenido de al menos un emulsionante seleccionado de aquellos a base de emulsionantes aniónicos.

La composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico preparado a partir de esta contienen preferentemente una mezcla de al menos dos polielectrolitos aniónicos diferentes.

De modo particularmente preferido, la composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico preparado a partir de esta contienen una mezcla de dos pectinas.

- 20 La composición acuosa/o el recubrimiento orgánico preparado a partir de esta contienen más preferiblemente al menos un polisacárido aniónico seleccionado de aquellos que tienen un grado de esterificación de la función carboxilo en el intervalo de 5 a 75 % respecto de la cantidad total de los grupos alcohol y carboxilo.

- 25 De modo muy particularmente preferido, la composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico preparado a partir de esta contienen al menos un polisacárido aniónico y/o al menos un polielectrólito aniónico, seleccionados de aquellos que tienen un peso molecular en el intervalo de 500 a 1000000 g/mol<sup>-1</sup>.

La composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico preparado a partir de esta contienen preferentemente al menos un polisacárido aniónico y/o al menos un polielectrólito aniónico seleccionado de aquellos que tienen un grado de amidación de las funciones carboxilo en el intervalo de 1 a 50 %, un grado de oxidación de las funciones carboxilo hasta de 80%.

- 30 En el procedimiento según la invención, particularmente se prefiere que los polielectrolitos aniónicos se modifiquen o estén modificados con grupos adhesivos que promueven la adhesión que se seleccionan del grupo compuesto por grupos químicos de óxidos multifuncionales, isocianatos, aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, aminas cuaternarias, amidas, imidas, imidazoles, formamidas, productos de reacción de Michael, carbodiimidas, carbenos, carbenos cíclicos, ciclo carbonatos, ácidos carboxílicos multifuncionales, aminoácidos, ácidos nucleicos, metacrilamidas, poli(ácidos acrílicos), derivados de poli(ácido acrílico), poli(alcoholes vinílicos), polifenoles, polioles que tienen al menos un residuo alquilo y/o arilo, caprolactama, ácidos fosfóricos, fosfatos, ésteres epoxídicos, ácidos sulfónicos, sulfonatos, ácidos vinilosulfónicos, ácidos vinilofosfónicos, catecol, silanos, así como los silanoles y/o siloxanos formados a partir de estos, triazinas, triazoles, tiazinas, ditiiazinas, acetales, semiacetales, quinonas, ácidos grasos saturados, ácidos grasos insaturados, alquídicos, ésteres, poliésteres, éteres, glicoles, éteres cíclicos, éteres corona, anhídridos, así como de acetilacetonas y de grupos beta-diceto, grupos carbonilo y grupos hidroxilo.
- 35
- 40

De manera ventajosa, como cationes que se disuelven o están disueltos desde la superficie metálica y/o que se adicionan cuando se adicionan a la composición acuosa se seleccionan Al, Cu, Fe y/o Zn.

- 45 De modo particularmente preferido, la composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico preparado a partir de la misma contienen al menos un aditivo seleccionado de aditivos que se componen del grupo de los biocidas, auxiliares de dispersión, auxiliares de formación de película, auxiliares ácidos y/o básicos para ajustar el valor de pH y espesantes agentes de control de flujo.

De modo muy particularmente preferido, antes de poner en contacto y de recubrir las superficies metálicas con una composición acuosa en la etapa procedimental II, las superficies metálicas se limpian, se decapan y/o se tratan previamente.

- 50 De manera ventajosa, la composición acuosa forma un recubrimiento a base de un gel ionogénico en el cual la película seca formada en esto o más tarde presenta un espesor de al menos 1 µm.

De modo particularmente preferido, el recubrimiento orgánico se forma en 0,05 a 20 minutos en el baño de inmersión y tiene después del secado un espesor de película seca en el intervalo de 5 a 100  $\mu\text{m}$ .

5 La invención también se refiere a una composición acuosa que en una dispersión de polímeros que forman películas y/o una suspensión de partículas inorgánicas que forman películas las cuales tienen un contenido de sólidos de 2 a 40% en peso y un tamaño promedio de partícula de 10 a 1000 nm contiene al menos un polielectrólito aniónico en una cantidad de 0,01 a 5,0 % en peso respecto de la masa total de la mezcla resultante, en cuyo caso la composición acuosa presenta un valor de pH en el intervalo de 4 a 11.

10 La composición acuosa es preferentemente una que en la dispersión de polímeros formadores de película tiene un contenido de partículas orgánicas a base de poliacrilatos, poliuretanos, poliepóxidos y/o sus híbridos, un contenido de al menos un formador de complejos seleccionado de tales a base de ácido maleico, ácido alendrónico, ácido itacónico, ácido citracónico o ácido mesacónico o anhídridos o semiésteres de estos ácidos carboxílicos y al menos un polielectrólito aniónico a base de pectinas o goma gellano.

15 Se ha mostrado que, a partir de las superficies recubierta según la invención, pueden prepararse a continuación recubrimientos esencialmente cerrados o cerrados con un espesor de capa en el intervalo de 5 nm a 50  $\mu\text{m}$ , principalmente en el intervalo de 15 nm a 40  $\mu\text{m}$ , de 25 nm a 30  $\mu\text{m}$ , de 45 nm a 20  $\mu\text{m}$ , de 60 nm a 15  $\mu\text{m}$ , de 80 nm a 10  $\mu\text{m}$ , de 100 nm a 8  $\mu\text{m}$ , de 130 nm a 6  $\mu\text{m}$ , de 160 nm a 4  $\mu\text{m}$ , de 200 nm a 2  $\mu\text{m}$  o de 400 nm a 1  $\mu\text{m}$ . Los recubrimientos individuales pueden tener espesores de capa correspondientes antes y/o después de la formación de película con ellos y/o antes de su reticulación.

20 Se ha mostrado que las superficies recubiertas de acuerdo con la invención, de las cuales se han preparado a continuación recubrimientos esencialmente cerrados o cerrados, pudieron prepararse de manera ostensiblemente más sencilla y ostensiblemente más económica que, por ejemplo, recubrimientos de pinturas por electroinmersión, pintura por inmersión autoforética o pintura de polvo.

25 Además, se ha encontrado que los recubrimientos de este tipo, preparados según la invención, pueden ser equivalentes en sus propiedades a los recubrimientos por electroinmersión, recubrimiento por inmersión autoforética en pintura o recubrimiento con pintura en polvo según la práctica industrial actual, si se emplean principalmente formulaciones compuestas químicamente de manera correspondiente.

30 Fue establecido de manera sorprendente que el procedimiento según la invención que no es o no es esencialmente un procedimiento electrolítico, en el caso en que se apoya ligeramente con tensión eléctrica y, por lo tanto, habitualmente no necesita una aplicación de una tensión eléctrica externa, puede ponerse en operación de manera sencilla y sin un control complicado. Este procedimiento puede emplearse en un amplio intervalo de temperaturas e incluso a temperatura ambiente, si se omite el secado siguiente.

35 Fue establecido de manera sorprendente que con el procedimiento según la invención no se requieren medidas complejas de control con respecto a la aplicación del agente de activación para lograr un recubrimiento uniforme y homogéneo y que se forman recubrimientos subsiguientes protectores de alta calidad que alcanzan un espesor en el intervalo de 500 nm a 30  $\mu\text{m}$  con un consumo bajo de productos químicos.

Fue establecido de manera sorprendente que, con respecto a la deposición principalmente del recubrimiento subsiguiente, el procedimiento según la invención es un procedimiento autorregulado en el cual no se requieren medidas complejas de control y se forman recubrimientos protectores de alta calidad con un bajo consumo de productos químicos.

40 Fue establecido de manera sorprendente que los recubrimientos subsiguientes depositados según la invención forman una capa homogénea con un espesor de capa seca uniforme sobre una pieza de trabajo, que tiene una forma compleja, de manera comparable con la calidad de una capa de pintura depositada tradicionalmente de modo electroforético o autoforético.

45 El recubrimiento según la invención puede emplearse de manera preferente para sustratos recubiertos tales como alambre, alambre trenzado, bandas, chapas, perfiles, molduras, partes de un vehículo o un aeroplano, elementos para un aparato doméstico, elementos para la construcción, armazones, guardarraíles, radiadores o elementos de bardas, piezas moldeadas de geometría complicada o pequeñas piezas tales como, por ejemplo, tornillos, tuercas, bridas o muelles. Se emplean más preferiblemente en el diseño de automóviles, en la construcción, para el diseño de aparatos, para aparatos domésticos o en la instalación de calefacción. El uso de los procedimientos según la invención es particularmente preferible para el recubrimiento de sustratos que plantean problema en el recubrimiento con pintura por electroinmersión.

50

La invención se explica con mayor detalle a continuación con ayuda de 16 ejemplos de realización y 2 ejemplos comparativos. En la etapa I fueron empleados como sustratos:

## ES 2 675 159 T3

1: chapas de acero galvanizada de modo electrolítico con un recubrimiento de capa de zinc de 5 µm, espesor de chapa 0,81 mm;

2: acero laminado en frío, espesor de chapa aproximadamente 0,8 mm:

5 3: aleación de aluminio de calidad AC 170, espesor de chapa aproximadamente 1,0 mm y fueron realizadas las siguientes etapas generales de tratamiento:

II. Limpieza alcalina:

30 g/L de Gardoclean® S 5176 y 4 g/L de aditivo de Gardobond® H 7406 de la Chemetall GmbH preparados en agua de grifo. Las chapas fueron limpiadas durante 180 segundos mediante aspersion a 60 °C y a continuación fueron lavadas durante 120 segundos mediante inmersión con agua del grifo y durante 120 segundos con agua desionizada.

10 III. Recubrimiento de las superficies con dispersiones según la invención para la formación del recubrimiento orgánico:

Composición de la dispersión

Dispersión de DPE con ácido maleico nfA <sub>teórico</sub> = 40% nfA <sub>práctico</sub> = 39%	
Producto químico	[g]
Etapa 1	
H <sub>2</sub> O	770
NH <sub>3</sub> (25%)	6,24
MS	5,06
DPE	2,0531
MMA	25,05
APS	3,12
H <sub>2</sub> O	67,6
Etapa 2	
BMA	500
HEMA	25

Listado de abreviaturas:

NH<sub>3</sub> solución de amoníaco (25%)

15 AS: ácido acrílico

DPE: difenil etileno

MMA: metacrilato de metilo

APS: peroxodisulfato de amonio

BMA: metacrilato de butilo

20 HEMA: metacrilato de hidroxietilo

MS: ácido maleico

VTES: Viniltrióxosilano

nfA: fracción no volátil, respectivamente contenido de sólidos

25 Para los dos ejemplos comparativos fue usada exclusivamente la dispersión anterior sin adición de los polielectrolitos considerados para el consumo según la invención. La mezcla fue ajustada a un pH de 4 con ácido, preferentemente ácido nítrico y/o ácido fosfórico, antes de utilizar, en caso de ser necesario.

IV: Lavado del recubrimiento orgánico:

30 El lavado después del recubrimiento orgánico sirve para retirar los componentes no adherentes de la formulación y acumulaciones de la formulación para hacer la operación del procedimiento tan cercano a las condiciones reales como sea posible en la industria automotriz, debido a que en la industria automotriz el lavado con agua habitualmente se efectúa mediante lavado por inmersión o lavado por aspersion.

V: Secado y/o reticulado del recubrimiento:

Secado o secado con formación de una película principalmente de los componentes orgánicos poliméricos:

175 °C durante 15 minutos.

- 5 Estudios en paralelo con equipos de medición de corriente de Foucault y microscopía electrónica de barrido (MEB) ilustraron que se formaron recubrimientos según la invención a partir de los cuales pudieron formarse recubrimientos cerrados en gran medida o cerrados poniendo en contacto las superficies con dispersiones y/o formulaciones.

#### **Ejemplo 1**

- 10 El sustrato 1 fue mezclado con una mezcla de la dispersión antes descrita y 0,5 % % en peso con respecto a la cantidad total de la mezcla resultante de una pectina con un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, un grado de amidación de 0 %, un grado de esterificación de 52 %, un grado de epoxidación de 0 %, un contenido de ácido galacturónico de 87 % con 99,5 % en peso de la dispersión anterior. Antes del uso, en caso de ser necesario, la mezcla fue ajustada a un pH de 4 con ácido, de preferencia ácido nítrico y/o ácido fosfórico. Fue medido un espesor de película seca de 5 µm con un aparato de medición de corriente de Foucault y determinado mediante MEB.

#### **Ejemplo 2**

- 15 El experimento 1 fue repetido con el sustrato 2 y se determinó un espesor de película seca de 1 µm con MEB.

#### **Ejemplo 3**

- 20 El sustrato 1 fue mezclado con una mezcla de la dispersión antes descrita y 0,5 % % en peso con respecto a la cantidad total de la mezcla resultante de una pectina con un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, un grado de amidación de 0 %, un grado de esterificación de 38 %, un grado de epoxidación de 0 %, un contenido de ácido galacturónico de 85 % con 99,5 % en peso de la dispersión anterior. De ser necesario, antes de uso, la mezcla fue ajustada a un pH de 4 con ácido, de preferencia ácido nítrico y/o ácido fosfórico. Fue medido un espesor de película seca de 12 µm con un aparato de medición de corriente de Foucault y determinado mediante MEB.

#### **Ejemplo 4**

El experimento 3 fue repetido con el sustrato 2 y se determinó un espesor de película seca de 3 µm mediante MEB.

#### **Ejemplo 5**

- 25 El sustrato 1 fue mezclado con una mezcla de la dispersión antes descrita y 0,5 % % en peso con respecto a la cantidad total de la mezcla resultante de una pectina con un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, un grado de amidación de 0 %, un grado de esterificación de 10 %, un grado de epoxidación de 0 %, un contenido de ácido galacturónico de 85 % con 99,5 % en peso de la dispersión anterior. De ser necesario, antes de uso, la mezcla fue ajustada a un pH de 4 con ácido, de preferencia ácido nítrico y/o ácido fosfórico. Fue medido un espesor de película seca de 10 µm con un aparato de medición de corriente de Foucault y determinado mediante MEB.

#### **Ejemplo 6**

El experimento 5 fue repetido con el sustrato 2 y se determinó un espesor de película seca de 2 µm mediante MEB.

#### **Ejemplo 7**

- 35 El sustrato 1 fue mezclado con una mezcla de la dispersión antes descrita y 0,25 % % en peso con respecto a la cantidad total de la mezcla resultante de una pectina con un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, un grado de amidación de 11 %, un grado de esterificación de 41 %, un grado de epoxidación de 0 %, un contenido de ácido galacturónico de 88 % con 99,5 % en peso y 0,25 % en peso con respecto a la cantidad total de la mezcla resultante de una pectina con un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, un grado de amidación de 0 %, un grado de esterificación de 52 %, un grado de epoxidación de 0 %, un contenido de ácido galacturónico de 87 % con 99,5 % en peso de la dispersión anterior. De ser necesario, antes de uso, la mezcla fue ajustada a un pH de 4 con ácido, de preferencia ácido nítrico y/o ácido fosfórico. Fue determinado un espesor de película seca de 50 µm, medido con un aparato de medición de corriente de Foucault y determinado mediante MEB.

#### **Ejemplo 8**

- 45 El sustrato 1 fue mezclado con una mezcla de la dispersión antes descrita y 0,25 % % en peso con respecto a la cantidad total de la mezcla resultante de una pectina con un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, un grado de amidación de 11 %, un grado de esterificación de 41 %, un grado de epoxidación de 0 %, un contenido de

5 ácido galacturónico de 88 % con 99,5 % en peso y 0,25 % % en peso con respecto a toda la cantidad de la mezcla resultante de una pectina con un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, un grado de amidación de 0 %, un grado de esterificación de 38 %, un grado de epoxidación de 0 %, un contenido de ácido galacturónico de 85 % con 99,5 % en peso de la dispersión anterior. De ser necesario, antes de uso, la mezcla fue ajustada a un pH de 4 con ácido, preferentemente ácido nítrico y/o ácido fosfórico. Fue determinado un espesor de película seca de 23  $\mu\text{m}$  medido con un aparato de medición de corriente de Foucault y determinado mediante MEB.

#### Ejemplo 9

10 El sustrato 1 fue mezclado con una mezcla de la dispersión antes descrita y 0,25 % % en peso con respecto a la cantidad total de la mezcla resultante de una pectina con un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, un grado de amidación de 23 %, un grado de esterificación de 29 %, un grado de epoxidación de 0 %, un contenido de ácido galacturónico de 89 % con 99,5 % en peso y 0,25 % % en peso respecto de la cantidad total de la mezcla resultante de una pectina con un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, un grado de amidación de 0 %, un grado de esterificación de 72 %, un grado de epoxidación de 0 %, un contenido de ácido galacturónico de 83 % con 99,5 % en peso con 99,5 % en peso de la dispersión anterior. Antes del uso, en caso de ser necesario, la mezcla fue ajustada a un pH de 4 con ácido, preferentemente ácido nítrico y/o ácido fosfórico. Fue determinado un espesor de película seca de 22  $\mu\text{m}$  medido con un aparato de medición de corriente de Foucault y determinado mediante MEB.

#### Ejemplo 10

20 El sustrato 1 fue mezclado con una mezcla de la dispersión antes descrita y 0,25 % % en peso con respecto a la cantidad total de la mezcla resultante de una pectina con un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, un grado de amidación de 23 %, un grado de esterificación de 29 %, un grado de epoxidación de 0 %, un contenido de ácido galacturónico de 89 % con 99,5 % en peso y 0,25 % % en peso respecto de la cantidad total de la mezcla resultante de una pectina con un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, un grado de amidación de 0 %, un grado de esterificación de 10 %, un grado de epoxidación de 0 %, un contenido de ácido galacturónico de 85 % con 99,5 % en peso de la dispersión anterior. De ser necesario, antes de uso la mezcla fue ajustada a un pH de 4 con ácido, de preferencia ácido nítrico y/o ácido fosfórico. Fue determinado un espesor de película seca de 27  $\mu\text{m}$  medido con un aparato de medición de corriente de Foucault y determinado mediante MEB.

#### Ejemplo 11

El experimento 10 fue repetido con el sustrato 2 y se determinó un espesor de película seca de 2  $\mu\text{m}$  con MEB.

#### Ejemplo 12

30 El sustrato 1 fue mezclado con una mezcla de la dispersión antes descrita y 0,25 % % en peso con respecto a la cantidad total de la mezcla resultante de una pectina con un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, un grado de amidación de 0 %, un grado de esterificación de 52 %, un grado de epoxidación de 0 %, un contenido de ácido galacturónico de 87 % y 0,25 % % en peso respecto de la cantidad total de la mezcla resultante de una pectina con un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, un grado de amidación de 0 %, un grado de esterificación de 10 %, un grado de epoxidación de 0 %, un contenido de ácido galacturónico de 85 % con 99,5 % en peso de la dispersión anterior. De ser necesario, antes de uso la mezcla fue ajustada a un pH de 4 con ácido, de preferencia ácido nítrico y/o ácido fosfórico. Fue determinado un espesor de película seca de 40  $\mu\text{m}$  medido con un aparato de medición de corriente de Foucault y determinado mediante MEB.

#### Ejemplo 13

40 El experimento 12 fue repetido con el sustrato 2 y se determinó un espesor de película seca de 10  $\mu\text{m}$  con MEB.

#### Ejemplo 14

45 El sustrato 1 fue mezclado con una mezcla de la dispersión antes descrita y 0,5 % % en peso con respecto a la cantidad total de la mezcla resultante de una pectina con un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, un grado de amidación de 0 %, un grado de esterificación de 38 %, un grado de epoxidación de 0 %, un contenido de ácido galacturónico de 85 % y 0,25 % % en peso respecto de la cantidad total de la mezcla resultante de una pectina con un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, un grado de amidación de 0 %, un grado de esterificación de 10 %, un grado de epoxidación de 0 %, un contenido de ácido galacturónico de 85 % con 99,5 % en peso de la dispersión anterior. De ser necesario, antes de uso la mezcla fue ajustada a un pH 4 con ácido, de preferencia ácido nítrico y/o ácido fosfórico. Fue determinado un espesor de película seca de 30  $\mu\text{m}$  medido con un aparato de medición de corriente de Foucault y determinado mediante MEB.

#### Ejemplo 15

El experimento 14 fue repetido con el sustrato 2 y se determinó un espesor de película seca de 10  $\mu\text{m}$  mediante MEB.

**Ejemplo 16**

5 El sustrato 3 fue mezclado con una mezcla de la dispersión antes descrita y 0,5 % % en peso con respecto a la cantidad total de la mezcla resultante de una goma gellano con un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, un bajo contenido de acilo con 99,5 % en peso de la dispersión anterior. De ser necesario, antes de uso la mezcla fue ajustada a un pH de 4 con ácido, de preferencia ácido nítrico y/o ácido fosfórico. Fue medido un espesor de película seca de 4  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente de Foucault y determinado mediante REM.

**Ejemplo comparativo 1**

El sustrato 1 fue recubierto con la dispersión anterior. Fue determinado un espesor de película seca de 300 nm a 500 nm mediante MEB.

10 **Ejemplo comparativo 2**

El sustrato 2 fue recubierto con la dispersión anterior. Fue determinado un espesor de película seca de 300 nm a 500 nm mediante MEB.

Las micrografías muestran sin excepción la formación de una capa homogénea que indica un procedimiento de recubrimiento seguro auto-regulador y fácilmente controlable.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para recubrir superficies metálicas de sustratos el cual comprende las etapas o se compone de las etapas:

I. Suministrar un sustrato con una superficie metálica limpiada,

5 II. Poner en contacto y recubrir superficies metálicas con una composición acuosa en forma de dispersión y/o suspensión,

VI. opcionalmente lavar el recubrimiento orgánico

y

VII. Secar y/u hornear el recubrimiento orgánico, o

10 VIII. opcionalmente secar el recubrimiento orgánico y recubrir con una composición de recubrimiento similar o diferente antes de secar y/u hornear,

caracterizado porque en la etapa II se efectúa el recubrimiento con una composición acuosa en forma de dispersión y/o suspensión, en cuyo caso a una dispersión de polímeros que forman películas con un contenido de sólidos de 2 a 40 % en peso y un tamaño medio de partícula de 10 a 1000 nm se adiciona al menos un polielectrólito aniónico en una cantidad de 0,01 a 5,0 % en peso respecto de la masa total de la mezcla resultante, en cuyo caso la composición acuosa tiene un valor de pH en el intervalo de 4 a 11 y se forma un recubrimiento a base de un gel ionogénico el cual enlaza cationes disueltos hacia fuera de la superficie metálica y estos cationes provienen de una etapa de pre tratamiento y/o de la puesta en contacto en la etapa II.

15

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque el polielectrólito aniónico contiene a) al menos un polisacárido a base de glicógenos, amilosas, amilopectinas, callosas, agar, alginas, alginatos, pectinas, carragenano, celulosas, quitinas, quitosanos, curdlanos, dextranos, fructanos, xantanos, tragacanto, carayanos, harinas de granos de tara y glucomananos; b) al menos un polielectrólito aniónico de procedencia natural a base de poliaminoácidos, colágenos, polipéptidos, ligninas y/o c) al menos un polielectrólito sintético aniónico a base de poliaminoácidos, poli(ácidos acrílicos), copolímeros de poli(ácidos acrílicos), copolímeros de acrilamida, ligninas, poli(ácido vinilosulfónico), poli(ácidos carboxílicos), poli(ácido fosfórico) o poliestirenos, o se compone de estos.

20

25

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el polielectrólito aniónico contiene al menos un polisacárido a base de pectinas o de goma gellano o se compone de estos.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico preparado a partir de la misma contiene una mezcla de al menos dos polielectrolitos aniónicos diferentes.

30 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico preparado a partir de la misma contiene una mezcla de dos pectinas.

6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición acuosa y/o la composición orgánica preparada a partir de la misma contienen al menos un polisacárido aniónico seleccionado de aquellos con un grado de esterificación de la función carboxilo en el intervalo de 5 a 75 % respecto de la cantidad total de los grupos de alcohol y carboxilo.

35

7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico preparado a partir de la misma contienen al menos un polisacárido aniónico y/o al menos un polielectrólito aniónico seleccionado de aquellos con un peso molecular en el intervalo de 500 a 1000000 g/mol<sup>-1</sup>.

8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición acuosa y/o el revestimiento orgánico preparado a partir de la misma contienen al menos un polisacárido aniónico y/o al menos un polielectrólito aniónico seleccionado de aquellos con un grado de amidación de las funciones carboxilo en el intervalo de 1 a 50 %, un grado de epoxidación de las funciones carboxilo hasta de 80%.

40

9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los polielectrolitos aniónicos se modifican o son modificados con adhesión de grupos que promueven la adhesión seleccionados del grupo compuesto por grupos químicos de óxidos multifuncionales, isocianatos, aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, aminas cuaternarias, amidas, imidas, imidazoles, formamidas, productos de reacción de Michael, carbodiimidas, carbenos, carbenos cíclicos, ciclocarbonatos, ácidos carboxílicos multifuncionales, aminoácidos, ácidos nucleicos, metacrilamidas, poli(ácidos acrílicos), derivados de poli(ácido acrílico), poli(alcoholes vinílicos), polifenoles, polioles con al menos un residuo de alquilo y/o arilo, caprolactama, ácidos fosfóricos, fosfatos, ésteres epóxicos, ácidos sulfónicos, sulfonatos, ácidos vinilosulfónicos, vinilfosfatos, catecol, silanos, así como los silanoles

45

50

formados a partir de estos y/o siloxanos, triazinas, tiazoles, tiiazinas, ditiiazinas, acetales, semiacetales, quinonas, ácidos grasos saturados, ácidos grasos insaturados, alquídicos, ésteres, poliésteres, éteres, glicoles, éteres cíclicos, éteres corona, anhídridos, así como las acetilacetonas y grupos beta-diceto, grupos carbonilo y grupos hidroxilo

- 5 10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico preparado a partir de la misma tienen un contenido de al menos un formador de complejos para cationes metálicos o un polímero, el cual está modificado para formar complejos con cationes metálicos.
- 10 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico preparado a partir de la misma tiene un contenido de al menos un formador de complejos seleccionado de aquellos a base de ácido maleico, ácido alendrónico, ácido itacónico, ácido citracónico o ácido mesacónico y los anhídridos o hemiésteres de estos ácidos carboxílicos.
- 15 12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico reparado a partir de la misma contiene al menos un tipo de cationes seleccionados de aquellos a base de sales con efecto catiónico seleccionados del grupo compuesto por sales de melamina, sales nitroso, sales de oxonio, sales de amonio, sales con cationes cuaternarios de nitrógeno, sales de derivados de amonio y sales metálicas de Al, B, Ba, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Hf, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn y/o Zr.
- 20 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque como cationes que se disuelven o están disueltos afuera de la superficie metálica y/o que se adicionan o están adicionados a la composición acuosa, se seleccionan Al, Cu, Fe y/o Zn.
14. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico preparado a partir de la misma tienen un contenido de partículas orgánicas a base de poliacrilatos, poliuretanos, poliepóxidos y/o sus híbridos.
15. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico preparado a partir de la misma tienen un contenido de al menos un emulsionante.
- 25 16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico preparado a partir de la misma tienen un contenido de al menos un emulsionante seleccionado de aquellos a base de emulsionantes aniónicos.
- 30 17. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición acuosa y/o el recubrimiento orgánico preparado a partir de la misma contienen al menos un aditivo seleccionados de aditivos que se componen del grupo de biocidas, auxiliares de dispersión, auxiliares de formación de película, auxiliares ácidos y/o básicos para ajustar el valor de pH y espesantes y agentes de control de flujo.
18. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque antes de poner en contacto y de recubrir las superficies metálicas con una composición acuosa en la etapa procedimental II, las superficies metálicas se limpian, se decapan y/o se pre-tratan.
- 35 19. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición acuosa forma un recubrimiento a base de un gel ionogénico, y porque la película que se forma en este caso o más tarde presenta un espesor de al menos 1  $\mu\text{m}$ .
- 40 20. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el recubrimiento orgánico se forma en 0,05 a 20 minutos en un baño de inmersión y después de secarse presenta un espesor de película seca en el intervalo de 5 a 100  $\mu\text{m}$ .
- 45 21. Composición acuosa empleada en un procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 20, la cual en una dispersión de polímeros que forman películas con un contenido de sólidos de 2 a 40% en peso y un tamaño medio de partícula de 10 a 1000 nm contiene al menos un polielectrólito aniónico en una cantidad de 0,01 a 5,0 % en peso respecto de la cantidad total de la mezcla resultante, en cuyo caso la composición acuosa presenta un valor de pH en el intervalo de 4 a 11.
- 50 22. Composición acuosa según la reivindicación 21, caracterizada porque en una dispersión de polímeros que forman películas tiene un contenido de partículas orgánicas a base de poliacrilatos, poliuretanos, poli epóxidos y/o sus híbridos, un contenido de al menos un formador de complejos seleccionado de aquellos a base de ácido maleico, ácido alendrónico, ácido itacónico, ácido citracónico o ácido mesacónico o anhídridos o semiésteres de estos ácidos carboxílicos y al menos un polielectrólito aniónico a base de pectinas o goma gellano.
23. Uso del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 20 para el recubrimiento de sustratos que han planteado problemas en el recubrimiento con una pintura de electroinmersión.