

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 371**

51 Int. Cl.:

<b>C23C 18/12</b>	(2006.01)	<b>C09D 105/08</b>	(2006.01)
<b>C09D 5/02</b>	(2006.01)	<b>C09D 105/12</b>	(2006.01)
<b>C09D 5/08</b>	(2006.01)	<b>C09D 133/04</b>	(2006.01)
<b>C09D 101/02</b>	(2006.01)	<b>C09D 189/00</b>	(2006.01)
<b>C09D 103/02</b>	(2006.01)	<b>C09D 189/06</b>	(2006.01)
<b>C09D 103/12</b>	(2006.01)	<b>C09D 197/00</b>	(2006.01)
<b>C09D 105/00</b>	(2006.01)	<b>C23C 16/56</b>	(2006.01)
<b>C09D 105/02</b>	(2006.01)		
<b>C09D 105/04</b>	(2006.01)		
<b>C09D 105/06</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2014 PCT/EP2014/065281**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2015 WO15007789**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2014 E 14739826 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 3022330**

54 Título: **Procedimiento para recubrir superficies metálicas de sustratos y objetos recubiertos según este procedimiento**

30 Prioridad:

**18.07.2013 DE 102013214084**

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

**24.10.2018**

73 Titular/es:

**CHEMETALL GMBH (100.0%)  
Trakehner Strasse 3  
60487 Frankfurt, 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;  
TRAUT, MANUEL y  
KLÖPZIG, PHILIPP**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 687 371 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento para recubrir superficies metálicas de sustratos y objetos recubiertos según este procedimiento

5 La invención se refiere a un procedimiento para recubrir superficies, a un recubrimiento correspondiente así como al uso de los objetos recubiertos según este procedimiento. Existen numerosos métodos para generar recubrimientos homogéneos sobre, en particular, superficies metálicas, por medio de procedimientos de inmersión. En este caso, para la generación de en particular recubrimientos anticorrosión principalmente compuestos por una matriz orgánica o/y componentes adicionales orgánicos o/e inorgánicos, se usan preferentemente las siguientes técnicas.

10 Los procedimientos clásicos se basan en el uso de las propiedades reológicas de las formulaciones usadas, para conseguir un recubrimiento completo de una pieza de trabajo. Aunque mediante la rotación continua de la pieza de trabajo en cuestión después del proceso de inmersión puede reducirse una acumulación de material de recubrimiento en sitios críticos, con este método no es posible conseguir un recubrimiento completamente homogéneo. Además, en sitios con mayores porcentajes de recubrimiento durante el proceso de secado o/y reticulación, pueden generarse puntos defectuosos tal como la formación de burbujas y bolsas, que perjudican la calidad del recubrimiento en su conjunto.

15 Los procedimientos electroforéticos evitan esta problemática empleándose corriente eléctrica para depositar un recubrimiento uniforme en la inmersión. Con este método se consigue la generación de recubrimientos homogéneos sobre piezas de trabajo metálicas. Los recubrimientos depositados muestran una adherencia realmente buena en estado húmedo al sustrato metálico, lo que permite, sin desprendimiento del recubrimiento, tratar la pieza de trabajo en una etapa de lavado siguiente. Esto lleva a que los sitios difícilmente accesibles antes mencionados en la pieza de trabajo se liberen de la solución de lacado sobresaliente y con ello no puedan generarse puntos defectuosos durante el proceso de secado. Esta técnica tiene la desventaja de que, además de la cantidad necesaria de energía eléctrica y además de las cubas de inmersión adecuadas, que llevan a un aumento de los costes, también aparezcan las denominadas series de cantos, dado que se forman de manera inhomogénea campos eléctricos en cantos macroscópicos y los cantos se recubren de manera no uniforme y eventualmente también de manera incompleta. Durante la construcción de las piezas de trabajo, deben evitarse además huecos, dado que en estos sitios aparece un efecto comparable al fenómeno de la jaula de Faraday. Debido a la reducción de las intensidades de campo eléctrico necesarias para la deposición, en tales zonas en la pieza de trabajo no puede aplicarse ningún recubrimiento o puede aplicarse solo un recubrimiento muy reducido mediante el procedimiento (problemática de límite de la zona proyectada), lo que lleva a un perjuicio de la calidad de recubrimiento. Además, esta técnica, en el caso de un lacado por inmersión eléctrico (ETL) tal como por ejemplo en el caso del lacado por inmersión catódico (KTL), presenta las siguientes desventajas: un baño de inmersión correspondiente, junto con todos los equipos eléctricos y mecánicos de control de temperatura, suministro de corriente y aislamiento eléctrico, equipo de circulación y equipo de adición hasta la evacuación del ácido del anolito, que se genera durante el recubrimiento electrofórico, y con una ultrafiltración para el reciclaje de la laca así como equipos de control, tiene una construcción muy costosa. El control del proceso requiere un gasto técnico muy alto también debido a las grandes intensidades de corriente y cantidades de energía así como en la homogeneización de los parámetros eléctricos a través del volumen del baño y en el ajuste preciso de todos los parámetros de proceso así como en el mantenimiento y limpieza de la instalación.

40 Los procedimientos autoforéticos conocidos se basan en un concepto sin corriente que consiste en un ataque decapante de la superficie de sustrato empleada, en el que se desprenden iones metálicos de la superficie y debido a la concentración de iones metálicos en la interfase generada, coagula una emulsión. Aunque estos procedimientos no presentan la limitación antes mencionada de los procedimientos electrolíticos en cuanto al efecto de jaula de Faraday, los recubrimientos generados durante el proceso deben fijarse después de la primera etapa de activación en un procedimiento de inmersión de varias etapas costoso. Además, el ataque decapante lleva a una contaminación inevitable de la zona activa por iones metálicos, que deben eliminarse de las zonas. Además, el método se basa en un proceso de deposición química, que no es autorregulador y que no puede interrumpirse en caso necesario, tal como, por ejemplo, mediante la desconexión de la corriente eléctrica en el caso de los procedimientos electrolíticos. Por lo tanto, en el caso de una mayor duración de permanencia de los sustratos metálicos en las zonas activas, es inevitable la formación de un grosor de capa demasiado alto.

50 Es un deseo perseguido desde hace tiempo formar recubrimientos homogéneos en un proceso de inmersión de manera eficiente y económica, para producir a partir de ello recubrimientos lo más cerrados posible y esencialmente planos en grosores mayores.

La invención se refiere a un procedimiento para recubrir superficies de sustratos que comprende las etapas o que se compone de las etapas:

- 55 I. proporcionar un sustrato con una superficie limpia,
- II. recubrir con una composición acuosa en forma de dispersión o/y suspensión pura de polímeros filmógenos, que se compone de una mezcla de al menos una dispersión de polímero estabilizada con un contenido en

sólidos del 30 al 80 % en peso con un formador de gel en una cantidad del 0,001 al 20,0 % en peso con respecto a la masa total de la mezcla resultante así como con cationes forma un recubrimiento a base de un gel ionógeno, III. dado el caso lavar el recubrimiento orgánico y

IV. secar o/y secar al horno el recubrimiento orgánico o

5 V. dado el caso secar el recubrimiento orgánico y recubrir con una composición de recubrimiento del mismo tipo o adicional antes de un secado o/y secado al horno, en el que entre la etapa I y la etapa II tiene lugar un recubrimiento adicional con una composición acuosa en forma de una dispersión o/y suspensión a base de un sol silicático coloidal, que incluye cationes metálicos polivalentes y dado el caso un proceso de lavado, en el que se añaden cationes polivalentes al prepararse la composición acuosa a partir de agua desionizada, antes de  
10 añadirse los constituyentes restantes 2,9 g/l de aditivo Gardobond® H7107 y 22 g/l de aditivo Gardobond® Oxsilan® 9906 de la empresa Chemetall ajustados a aproximadamente pH 4,5 con Gardobond ® Oxsilan® aditivos 9951 y 125 g/l Snowtex ® O de la empresa Nissan Chemical.

15 El recubrimiento de acuerdo con la invención muestra una estructura monocapa, formándose o pudiendo estar presente o bien recubrimiento más o menos homogéneo o un recubrimiento, en el que las partículas se enriquecen algo más cerca de la superficie.

20 Por los sustratos que van a recubrirse se entienden de acuerdo con la invención: metales, superficies recubiertas metálicamente o superficies de metal tratadas previamente con imprimaciones, de las que pueden desprenderse también cationes metálicos. En particular la expresión "superficie(s) que va(n) a recubrirse" en el sentido de esta solicitud abarca superficies de objetos metálicos o/y partículas metálicas, que pueden estar recubiertas previamente  
25 dado el caso por ejemplo con un recubrimiento metálico tal como por ejemplo a base de zinc o aleación de zinc o/y con al menos un recubrimiento de una composición de tratamiento previo o tratamiento tal como por ejemplo a base de cromato, Cr<sup>3+</sup>, compuesto de Ti, compuesto de Zr, silano/silanol/siloxano/polisiloxano o/y polímero orgánico. Como sustratos se tienen en cuenta todas las superficies que pueden recubrirse de manera adherente con un sol silicático coloidal, que se deposita con cationes metálicos polivalentes. Por adherente se entiende en el sentido de la  
presente invención una película húmeda o secada al aire, que no puede retirarse mediante lavado en el procedimiento de inmersión y/o inyección con agua desionizada.

30 Entre los materiales metálico son posibles todos los tipos de materiales metálicos, en particular aquellos de aluminio, hierro, cobre, titanio, zinc, estaño o/y aleaciones con un contenido en aluminio, hierro, acero, cobre, magnesio, níquel, titanio, zinc o/y estaño, pudiendo tener lugar su uso también uno junto a otro o/y uno tras otro. Las superficies de material pueden también recubrirse o/y estar recubiertas previamente dado el caso, por ejemplo con zinc o una aleación que contiene aluminio o/y zinc.

35 Como objetos que van a recubrirse pueden emplearse en principio todos los tipos de objetos que se componen de un material metálico o están dotados de al menos un recubrimiento metálico. Objetos especialmente preferidos son en particular rollos (bobinas), chapas, piezas tales como por ejemplo piezas pequeñas, componentes unidos, componentes de forma complicada, perfiles, barras o/y alambres.

La expresión "recubrimientos sin corriente" en el sentido de esta solicitud significa que durante el recubrimiento con la composición que contiene solución o/y dispersión (= suspensión o/y emulsión) en contraposición a los procedimientos electrolíticos conocidos para la producción del recubrimiento sucesivo se aplica desde el exterior una tensión eléctrica inferior a 100 V.

40 Preferentemente, la invención se refiere a un procedimiento en el que el formador de gel contiene o se compone de **a)** al menos un polisacárido a base de glucógenos, amilosas, amilopectinas, calosas, agar, alginas, alginatos, pectinas, carragenanos, celulosas, quitinas, quitosanos, curdlanos, dextranos, fructanos, colágenos, goma gellan, goma arábica, almidones, gomas xantana, goma de tragacanto, gomas karaya, harinas de tara y glucomananos; **b)**  
45 al menos un formador de gel de origen natural a base de poliaminoácidos, colágenos, polipéptidos, ligninas y/o **c)** al menos un formador de gel sintético a base de poliaminoácidos, poli(ácidos acrílicos), copolímeros de poli(ácidos acrílicos), copolímeros de acrilamida, ligninas, poli(ácido vinylsulfónico), poli(ácidos carboxílicos), poli(ácidos fosfóricos) o poliestirenos.

De manera especialmente preferente, el formador de gel contiene o se compone de al menos un polisacárido a base de pectinas y/o goma gellan.

50 Preferentemente, el procedimiento de acuerdo con la invención es uno en el que la composición acuosa o/y el recubrimiento orgánico producido a partir de la misma contiene al menos un tipo de cationes seleccionados de aquellos a base de sales de acción catiónica seleccionadas del grupo que consiste en sales de melamina, sales de nitroso, sales de oxonio, sales de amonio, sales con cationes de nitrógeno cuaternarios, sales de derivados de amonio y sales de metal de Ag, Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn o/y Zr.

55

(El término "copolímeros" en el sentido de esta solicitud describe polímeros que se componen de dos o más unidades monoméricas de distinto tipo. En este sentido, los copolímeros pueden subdividirse en cinco clases, tal como se ilustra por medio de un copolímero binario, que se forma a partir de dos comonómeros A y B distintos:

- 5 1. copolímeros estadísticos, en los que la distribución de los dos monómeros en la cadena es aleatoria (AABABBBABAABBBABBABAB....);
2. copolímeros en gradiente, en principio similares a los copolímeros estadísticos, pero con porcentaje variable de un monómero en el transcurso de la cadena (AAAAAABAABBAABBBBAABBBBBB);
3. copolímeros alternantes o alternos con una disposición regular de los monómeros a lo largo de la cadena (ABABABABABABABABAB....);
- 10 4. copolímeros de bloque que se componen de secuencias más largas o bloques de cada monómero (AAAAAAAABBBBBBBBBBBB...), hablándose también en función del número de bloques también de copolímeros dibloque, tribloque, multibloque;
5. copolímeros de injerto en los que están injertados bloques de un monómero en la estructura (estructura principal) de otro monómero.

- 15 El término "derivados" en el sentido de esta solicitud designa una sustancia derivada de estructura similar a una sustancia de base correspondiente. Los derivados son sustancias cuyas moléculas en lugar de un átomo de H o un grupo funcional tienen otro átomo u otro grupo atómico o en los que se retiraron uno o varios átomos/grupos atómicos.

- 20 El término "polímero(s)" en el sentido de esta solicitud significa monómero(s), oligómero(s), polímero(s), copolímero(s), copolímero(s) de bloque, copolímero(s) de injerto, sus mezclas y sus combinaciones de base orgánica o/y esencialmente orgánica. Habitualmente el/los "polímero(s)" en el sentido de esta solicitud se encuentra(n) principalmente o por completo como polímero(s) o/y copolímero(s).

- 25 De manera especialmente preferente, el procedimiento de acuerdo con la invención es uno en el que la composición acuosa o/y el recubrimiento orgánico producido a partir de la misma presenta un contenido en aglutinantes filmógenos a base de poliacrilatos, poliuretanos, poliepóxidos y/o sus híbridos. Las denominadas resinas híbridas de poliacrilato-poliuretano pueden diferenciarse del tipo en sistemas híbridos que se generan mediante un mezclado simple de las distintas dispersiones (combinaciones o formulaciones), en aquellas que presentan un compuesto químico entre los diferentes tipos de polímero y en aquellas en las que las diferentes clases de polímero forman redes interpenetrantes (IPN).

- 30 Habitualmente las dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato de este tipo se producen mediante polimerización en emulsión de un polímero de vinilo ("poliacrilato") en una dispersión acuosa de poliuretano. En cambio, es también posible producir la dispersión híbrida de poliuretano-poliacrilato como dispersión secundaria.

- 35 Las dispersiones híbridas acuosas de poliacrilato-poliepóxido se producen habitualmente mediante reacciones de adición de un epóxido bifuncional con elementos constructivos monoméricos de amina bifuncionales y posterior reacción con un poliacrilato con suficientes funciones carboxilo. La dispersabilidad en agua puede conseguirse como en las dispersiones secundarias de poliuretano a este respecto por ejemplo mediante grupos carboxilato, que se convirtieron con aminas en grupos aniónicos y posterior dispersión en agua.

- 40 Las dispersiones híbridas para la formación de una capa sobre el sustrato pueden contener, además de elementos constructivos de poliuretano y poliepóxido preferentemente también polímeros orgánicos y/o copolímeros a base de poli(alcoholes vinílicos), poli(acetatos de vinilo) poli(acrilatos de butilo) y/u otros ésteres de ácido acrílico. Los ésteres de ácido acrílico son ésteres que se derivan del ácido acrílico ( $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ) y por lo tanto portan el grupo funcional ( $\text{CH}_2=\text{CH-COOR}$ ). En grandes cantidades se producen entre otros éster metílico de ácido acrílico, éster etílico de ácido acrílico, éster butílico de ácido acrílico y acrilato de etilhexilo. La aplicación principal de ésteres de ácido acrílico se basa en homo- y copolímeros, que contienen por ejemplo ácido acrílico, acrilamidas, metacrilatos, acrilonitrilo, ácidos fumáricos, ácido itacónico, maleatos, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, estireno, butadieno y poliésteres insaturados, poli(ésteres de epóxido), poli(acrilamidas), poli(ácidos acrílicos), policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliestirenobutadienos, poli(ésteres de ácido (met)acrílico), copolímeros de poli(acetato de vinilo) con ésteres de ácido acrílico y/o copolímeros con maleinato de dibutilo y/o con ésteres vinílicos de al menos un ácido de Koch, polietilenos, poli(cloruros de vinilo), poli(acrilonitrilos), poliepóxidos, poliuretanos, poli(acrilatos), polimetacrilatos, poliésteres, poliamidas, politetrafluoroetilenos, poliisobutadienos, poliisoprenos, siliconas, cauchos de silicona y/o sus derivados. Estos están contenidos en particular en al menos el 50 % en peso de sólidos y principios activos en la composición acuosa. La expresión "tratamiento previo" significa un tratamiento (= puesta en contacto de las superficies que van a recubrirse con una composición habitualmente líquida), en el que a continuación, dado el caso después de un recubrimiento posterior, se aplica un recubrimiento adicional para proteger la sucesión de capas y el
- 55 objeto tal como por ejemplo al menos una laca.

En el caso de un tratamiento previo anterior antes de una activación de una superficie con un agente de activación, ayudará cargar de manera electrostática la superficie, las superficies que van a tratarse pueden limpiarse, en caso

- necesario, en primer lugar de manera alcalina y dado el caso ponerse en contacto con una composición para el tratamiento previo, esto último en particular para formar una capa de conversión. Entonces las superficies tratadas o/y recubiertas de esta manera pueden recubrirse o/y dado el caso lubricarse dado el caso con una imprimación o/y con una capa protectora dado el caso conformable, en particular con una imprimación anticorrosión. La lubricación sirve en particular para la protección provisional de las superficies tratadas o/y recubiertas en particular metálicas.
- 5
- Como tratamiento previo es posible en principio cualquier tipo de tratamiento previo: pueden emplearse por ejemplo composiciones acuosas de tratamiento previo a base de fosfato, fosfonato, silano/silanol/siloxano/polisiloxano, compuesto de lantánido, compuesto de titanio, compuesto de hafnio, compuesto de zirconio ácido, sal de metal o/y polímero orgánico.
- 10
- En el caso del tratamiento adicional de estos sustratos recubiertos, en caso necesario, puede tener lugar, independientemente de si antes se ha aplicado aceite o no, una limpieza en particular alcalina.
- Un recubrimiento con una imprimación anticorrosión tal como por ejemplo una imprimación de soldadura puede permitir una protección anticorrosión adicional en particular en cavidades y partes difícilmente accesibles de un sustrato, conformabilidad o/y capacidad de unión por ejemplo en el caso de plegado, pegado o/y soldadura. En la práctica industrial, pudo emplearse una imprimación anticorrosión en particular cuando el sustrato recubierto con la misma tal como por ejemplo una chapa se conforma después del recubrimiento con la imprimación anticorrosión o/y se une con otro componente y cuando solo después se aplican otros recubrimientos. Cuando en este modo de proceder se aplica además una imprimación anticorrosión bajo la capa de activación y bajo el recubrimiento polimérico, se genera habitualmente una protección anticorrosión claramente mejorada.
- 15
- La expresión "esencialmente resistente al lavado" en el sentido de esta solicitud significa que en las condiciones de la instalación y secuencia de procedimiento no se retira por completo el último recubrimiento en cada caso mediante un proceso de lavado (= lavado), de modo que puede producirse un recubrimiento, preferentemente un recubrimiento cerrado.
- 20
- En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse como partículas los más diversos tipos de partícula, tamaños de partícula y formas de partícula.
- 25
- Como partículas en la composición acuosa para formar la capa pueden usarse preferentemente óxidos, hidróxidos, carbonatos, fosfatos, fosfosilicatos, silicatos, sulfatos, polímeros orgánicos inclusive copolímeros y sus derivados, ceras y/o partículas combinadas, en particular aquellas a base de pigmentos anticorrosión, polímeros orgánicos, ceras y/o partículas combinadas, y/o sus mezclas. Estas presentan preferentemente tamaños de partícula en el intervalo de 5 nm a 15 µm, de 8 nm a 5 µm, o de 15 nm a 1,5 µm, en particular de 30 nm a 700 nm o de 50 nm a 500 nm. Estas son preferentemente partículas insolubles en agua.
- 30
- Las partículas combinadas presentan en una partícula una mezcla de al menos dos sustancias distintas. Las partículas combinadas pueden presentar con frecuencia otras sustancias con propiedades muy diferentes. Estas pueden contener por ejemplo en parte o por completo la composición para una laca, dado el caso incluso con un contenido en sustancias formadas de manera no particulada tales como por ejemplo tensioactivo, antiespumante, agente de dispersión, adyuvantes de laca, otros tipos de aditivos, colorante, inhibidor de la corrosión, pigmento anticorrosión escasamente soluble en agua o/y otras sustancias que son habituales o/y conocidas para mezclas correspondientes. Los constituyentes de laca de este tipo pueden usarse por ejemplo para recubrimientos orgánicos para la conformación, para imprimación anticorrosión y otras imprimaciones, para lacas de color, materiales de relleno o/y lacas transparentes.
- 35
- Una imprimación anticorrosión presenta habitualmente partículas eléctricamente conductoras y puede soldarse eléctricamente. En general en este sentido es a menudo preferido que se usen a) una mezcla de partículas de distinto tipo desde el punto de vista químico o/y físico, b) partículas, agregados o/y aglomerados de partículas de distinto tipo desde el punto de vista químico o/y físico o/y c) partículas combinadas en la composición o/y en la capa de partículas formadas a partir de las mismas.
- 40
- A menudo se prefiere que la composición que contiene partículas o/y la capa de partículas formada a partir de las mismas contenga(n) además de al menos un tipo de partículas también al menos una sustancia no particulada, en particular aditivos, colorantes, inhibidores de la corrosión o/y pigmentos anticorrosión escasamente solubles en agua. Pueden estar contenidos en particular como partículas en la composición o/y en la capa de partículas formada a partir de las mismas de color o/y dado el caso también un porcentaje limitado de partículas eléctricamente conductoras en particular a base de fulerenos y otros compuestos de carbono con estructuras similares a grafito o/y negro de humo, dado el caso también nanocontenedores o/y nanotubos. Por otro lado, en este sentido pueden usarse en particular como partículas en la composición o/y en el recubrimiento formado a partir de las mismas, partículas recubiertas, partículas química o/y físicamente modificadas, partículas de núcleo-envuelta, partículas combinadas de sustancias de distinto tipo, partículas encapsuladas o/y nanocontenedores.
- 45
- 50
- 55

5 En el procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere que la composición que contiene partículas, la capa de partículas formada a partir de las mismas o/y el recubrimiento formado a partir de las mismas por ejemplo mediante filmado o/y reticulación junto a al menos un tipo de partículas contengan también en cada caso al menos un colorante, un pigmento de color, un pigmento anticorrosión, un inhibidor de la corrosión, un pigmento de conductividad, otro tipo de partículas, un silano/silanol/siloxano/polisiloxano/silazano/polisilazano, un aditivo de laca o/y un aditivo tal como por ejemplo en cada caso al menos un tensioactivo, un antiespumante o/y un agente de dispersión.

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere que la composición o/y el recubrimiento formado a partir de la misma presente además de al menos un tipo de partículas y dado el caso además de al menos una sustancia no particulada en parte o por completo una composición química para una imprimación, una laca tal como por ejemplo para un material de relleno, laca de cubrición o/y laca transparente.

Como aditivos para los polímeros orgánicos de las partículas se recomiendan en muchas formas de realización pigmentos o/y aditivos, tal como se usan con frecuencia en lacas o/y imprimaciones.

15 Una formación de película puede mejorarse mediante el uso de polímeros termoplásticos o/y mediante adición de sustancias que sirven como plastificantes temporales. Los adyuvantes de formación de película actúan como disolventes específicos que ablandan la superficie de las partículas de polímero y de este modo permiten su fusión. En este sentido es ventajoso cuando estos plastificantes permanecen por un lado durante un tiempo suficiente en la composición acuosa para poder repercutir durante mucho tiempo sobre las partículas de polímero, y después se evaporan y por lo tanto se escapan de la película. Asimismo es ventajoso cuando también durante suficiente tiempo durante el proceso de secado está presente un contenido de agua residual.

20 En particular, como adyuvantes de formación de película son ventajosos los denominados alcoholes de cadena larga, en particular aquellos con 4 a 20 átomos de C, tales como butanodiol, butilglicol, butildiglicol, etilenglicol éteres tales como etilenglicolmonobutil éter, etilenglicolmonoetil éter, etilenglicolmonometil éter, etilglicolpropil éter, etilenglicolhexil éter, dietilenglicolmetil éter, dietilenglicoletil éter, dietilenglicobutil éter, dietilenglicolhexil éter o un polipropilenglicol éteres tales como propilenglicolmonometil éter, dipropilenglicolmonometil éter, tripropilenglicolmonometil éter, propilenglicolmonobutil éter, dipropilenglicolmonobutil éter, tripropilenglicolmonobutil éter, propilenglicolmonopropil éter, dipropilenglicolmonopropil éter, tripropilenglicolmonopropil éter, propilenglicolfenil éter, diisobutirato de trimetilpentanodiol, politetrahidrofurano, polieterpoliol o/y poliesterpoliol.

30 Una reticulación puede tener lugar por ejemplo con determinados grupos reactivos tales como por ejemplo grupos isocianato, isocianurato, fenol o/y melamina.

Preferentemente, el recubrimiento sucesivo se seca de manera que pueden filmarse en particular partículas de polímero orgánicas presentes, de modo que se forma un recubrimiento principalmente homogéneo u homogéneo por completo. Las temperaturas de secado pueden seleccionarse a este respecto en algunas formas de realización tan altas que pueden reticular los constituyentes poliméricos orgánicos.

35 En el procedimiento de acuerdo con la invención, en algunas formas de realización se prefiere que se forme una capa de partículas que contiene esencialmente partículas orgánicas y por ejemplo se filma o/y reticula con el secado. El filmado tiene lugar en algunas formas de realización también sin presencia de adyuvantes de formación de película. En este sentido, las partículas del recubrimiento, en particular cuando se encuentran principalmente o por completo como polímeros orgánicos, pueden filmarse preferentemente para formar un recubrimiento esencialmente cerrado o para formar un recubrimiento cerrado, en particular con el secado. En este sentido, se prefiere con frecuencia que la temperatura de secado de un recubrimiento, que se compone principalmente o por completo de polímeros orgánicos, se seleccione de modo que se forme un recubrimiento esencialmente cerrado o un recubrimiento cerrado. En caso necesario, para el filmado puede añadirse al menos un adyuvante de formación de película, en particular a base de al menos un alcohol de cadena larga. En formas de realización con varias capas de partículas una sobre otra se aplican preferentemente en primer lugar todas las capas de partículas y después filman o/y reticulan conjuntamente.

50 El contenido en al menos un adyuvante de formación de película en la composición acuosa - en particular en el baño - puede ascender preferentemente a de 0,01 a 50 g/l con respecto a sólidos inclusive principios activos, de manera especialmente preferente de 0,08 a 35 g/l de manera muy especialmente preferente de 0,2 a 25 g/l, en particular de 1 a 12 g/l. La relación en peso de los contenidos en agentes filmógenos orgánicos con respecto a los contenidos en adyuvantes de formación de película en la composición acuosa - en particular en el baño - puede oscilar en amplios intervalos; en particular puede encontrarse en  $\leq (100 : 0,1)$ . Preferentemente, esta relación se encuentra en el intervalo de 100 : 10 a 100 : 0,2, de manera especialmente preferente en el intervalo de 100 : 2 a 100 : 0,75.

55 En este sentido se prefiere a menudo que el secado, filmado o/y reticulación tengan lugar en el intervalo de temperatura de 50 a 260°C, de manera especialmente preferente en el intervalo de temperatura de 120 a 220°C con

respecto a la temperatura del horno o/y con respecto a la temperatura de metal pico (PMT). El intervalo de temperatura seleccionado depende ampliamente del tipo y la cantidad de los constituyentes orgánicos y dado el caso también de los constituyentes inorgánicos y dado el caso también de sus temperaturas de formación de película o/y temperaturas de reticulación.

- 5 Preferentemente, la invención se refiere a un procedimiento en el que la composición acuosa o/y el recubrimiento orgánico producido a partir de la misma presenta un contenido en al menos un agente complejante para cationes metálicos o un polímero, que está modificado para la complejación de cationes metálicos.

De manera especialmente preferente, el procedimiento de acuerdo con la invención es uno en el que la composición acuosa o/y el recubrimiento orgánico producido a partir de la misma presenta un contenido en al menos un agente complejante seleccionado de aquellos a base de ácido maleico, ácido alendrónico, ácido itacónico, ácido citracónico o ácido mesacónico o los anhídridos o hemiésteres de estos ácidos carboxílicos.

De manera ventajosa, la composición acuosa o/y el recubrimiento orgánico producido a partir de la misma presenta un contenido en al menos un emulsionante.

Se prefiere especialmente que la composición acuosa o/y el recubrimiento orgánico producido a partir de la misma presente un contenido en al menos un emulsionante seleccionado de aquellos a base de emulsionantes aniónicos.

Preferentemente, la composición acuosa o/y el recubrimiento orgánico producido a partir de la misma contiene una mezcla de al menos dos polielectrolitos aniónicos distintos.

De manera especialmente preferente, la composición acuosa o/y el recubrimiento orgánico producido a partir de la misma contiene una mezcla de dos pectinas.

20 Además, preferentemente, la composición acuosa o/y el recubrimiento orgánico producido a partir de la misma como formador de gel contiene al menos un polisacárido aniónico seleccionado de aquellos con un grado de esterificación y/o amidación de la función carboxílica en el intervalo del 5 al 75 % con respecto al número total de los grupos alcohol y carboxi.

25 De manera muy especialmente preferente, la composición acuosa o/y el recubrimiento orgánico producido a partir de la misma contiene como formador de gel al menos un polisacárido aniónico o/y al menos un polielectrolito aniónico seleccionado de aquellos con un peso molecular en el intervalo de 500 a 1000000 g/mol<sup>-1</sup>.

Se prefiere especialmente en el procedimiento de acuerdo con la invención, que los polielectrolitos aniónicos se modifiquen o estén modificados con grupos adherentes que promueven la adherencia seleccionados del grupo que consiste en grupos químicos de epóxidos 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 resto alquilo y/o arilo, caprolactama, ácidos fosfóricos, ésteres de ácido fosfórico, ésteres epoxídicos, ácidos sulfónicos, ésteres de ácido sulfónico, ácidos vinilsulfónicos, ácidos vinilfosfónicos, catecol, silanos así como los silanoles formados a partir de los mismos y/o siloxanos, triazinas, tiazoles, tiazinas, ditiazinas, acetales, hemiacetales, quinonas, ácidos saturados, ácidos insaturados, alquidos, ésteres, poliésteres, éteres, glicoles, éteres cíclicos, éteres corona, anhídridos, así como de acetilacetonas y de grupos beta-diceto, grupos carbonilo y grupos hidroxilo.

40 De manera ventajosa, como cationes, que se extraen de la capa silicática o/y que se añaden a la composición acuosa para la inclusión en la capa silicática, se seleccionan Ag, Al, Cu, Fe, Mg o/y Zn. La composición acuosa contiene preferentemente además un reticulante seleccionado del grupo que consiste en: silanos, siloxanos, tipos de resina fenólica o aminas en una cantidad de 0,01 g/l a 50 g/l.

De manera especialmente preferente, la composición acuosa contiene un reticulante seleccionado del grupo que se compone de: silanos, siloxanos, tipos de resina fenólica o aminas en una cantidad de 0,01 g/l a 50 g/l.

45 En otra configuración de la invención la composición acuosa contiene fluoruros de titanio y/o zirconio complejos en una cantidad de 0,01 g/l a 50 g/l.

De manera especialmente preferente, la composición acuosa contiene fluoruros de titanio y/o zirconio complejos en una cantidad de 0, 1 g/l a 30 g/l.

50 De manera muy especialmente preferente, la composición acuosa o/y el recubrimiento orgánico producido a partir de la misma contiene además al menos un aditivo seleccionado de aditivos que consisten en el grupo de

antiespumantes, biocidas, adyuvantes de dispersión, adyuvantes de formación de película, adyuvantes ácidos o/y básicos para el ajuste del valor de pH y espesantes y agentes de nivelación.

5 De manera muy especialmente preferente, antes de la puesta en contacto y el recubrimiento de las superficies metálicas con una composición acuosa en la etapa de procedimiento II., las superficies metálicas se limpian, decapan o/y tratan previamente.

De manera ventajosa, la composición acuosa forma un recubrimiento a base de un gel ionógeno, en el que la película seca formada en ese momento o más tarde presenta un grosor de al menos 1  $\mu\text{m}$ .

De manera especialmente preferente, el recubrimiento orgánico se forma en 0,05 a 20 minutos en el baño de inmersión y presenta después del secado un grosor de película seca en el intervalo de 5 a 100  $\mu\text{m}$ .

10 En el procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse además una composición acuosa que contiene del 30 al 80 % en peso de al menos un aglutinante estabilizado de manera no iónica y del 0,001 al 20,0 % en peso de un formador de gel, presentando la composición acuosa un valor de pH en el intervalo de 0,5 a 7.

15 Preferentemente, la composición acuosa es una que en la dispersión de polímeros filmógenos presenta un contenido en partículas orgánicas a base de poliacrilatos, poliuretanos, poliepóxidos y/o sus híbridos, un contenido en al menos un agente complejante seleccionado de aquellos a base de ácido maleico, ácido alendrónico, ácido itacónico, ácido citracónico o ácido mesacónico o anhídridos o hemiésteres de estos ácidos carboxílicos y al menos un polielectrolito aniónico a base de pectinas o goma gellan.

20 Se ha mostrado que a partir de las superficies recubiertas de acuerdo con la invención pueden producirse a continuación recubrimientos esencialmente cerrados o cerrados con un grosor de capa en el intervalo de 1  $\mu\text{m}$  a 250  $\mu\text{m}$ , en particular en el intervalo de 3  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$  o de 5  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ . Grosos de capa correspondientes pueden presentar los recubrimientos individuales antes o/y después de su formación de película o/y antes de su reticulación.

25 Se ha mostrado que las superficies recubiertas de acuerdo con la invención, a partir de las que se produjeron a continuación recubrimientos esencialmente cerrados o cerrados, pudieron producirse de manera claramente más sencilla y claramente más económica que por ejemplo los recubrimientos de laca por electroinmersión, recubrimientos de laca por inmersión autoforéticos o recubrimientos de laca en polvo.

Asimismo se ha mostrado que los recubrimientos de este tipo producidos de acuerdo con la invención recubrimientos de laca por electroinmersión, recubrimientos de laca por inmersión autoforéticos o recubrimientos de laca en polvo de la práctica industrial actual pueden ser equivalentes en sus propiedades, cuando se emplean en particular formulaciones de composición química correspondiente.

30 Se estableció sorprendentemente que el procedimiento de acuerdo con la invención, que no es un procedimiento electrolítico o no es un procedimiento esencialmente electrolítico, también en el caso de que se soporte ligeramente con tensión eléctrica, y por lo tanto habitualmente no requiera la aplicación de una tensión eléctrica exterior, puede hacerse funcionar de manera sencilla y sin control costoso. Este procedimiento puede emplearse en un amplio intervalo de temperatura y también a temperatura ambiente cuando se prescinde del secado posterior.

35 Se estableció sorprendentemente que en el procedimiento de acuerdo con la invención, con respecto a la aplicación del agente de activación, no son necesarias medidas de control costosas para conseguir un recubrimiento uniforme y homogéneo, y que con un bajo consumo de productos químicos se forman recubrimientos sucesivos protectores muy valiosos, que alcanzan un grosor en el intervalo de 500 nm a 30  $\mu\text{m}$ .

40 Se estableció sorprendentemente que en el procedimiento de acuerdo con la invención con respecto a la deposición en particular del recubrimiento sucesivo, se trata de un procedimiento autorregulador, en el que no son necesarias medidas de control costosas y con un bajo consumo de productos químicos se forman recubrimientos protectores muy valiosos.

45 Se estableció sorprendentemente que los recubrimientos sucesivos depositados de acuerdo con la invención formaban una capa homogénea con un grosor de capa seca uniforme sobre una pieza de trabajo conformada de manera compleja, comparable con la calidad de una capa de laca convencionalmente depositada de manera electroforética o autoforética.

50 El recubrimiento de acuerdo con la invención puede emplearse preferentemente para sustratos recubiertos como alambre, trenza de alambre, cinta, chapa, perfil, revestimiento, pieza de un vehículo o aparato volante, elemento para un aparato doméstico, elemento en el sector de la construcción, armazón, elemento de valla protectora, elemento de radiador o elemento de cerca, pieza moldeada de geometría complicada o pieza pequeña tal como por ejemplo tornillo, tuerca, brida o muelle. De manera especialmente preferente se emplea en el sector del automóvil,



en el sector de la construcción, para la construcción de aparatos, para aparatos domésticos o en la construcción de calefacción. El uso del procedimiento de acuerdo con la invención es especialmente preferido para el recubrimiento de sustratos, que han causado problemas con el recubrimiento con una laca de electroinmersión.

## Ejemplos

### 5 I. Sustratos:

1 Acero laminado en frío, recocido en continuo sin otros constituyentes de aleación según la norma DIN EN 10130 y con un grosor de capa de aproximadamente 0,7 - 0,8 mm.

2 Acero galvanizado de manera electrolítica según la norma DIN EN 10153 y con una capa de zinc de 75 g/m<sup>2</sup> así como un grosor de chapa de aproximadamente 0,7 - 0,8 mm.

10 3 Aluminio como aleación de AlMgSi correspondiente a la norma AA 6014 y con un grosor de chapa de aproximadamente 1,2 mm.

4 Bastón de madera de haya

### II. Limpieza:

15 Los sustratos se limpian con un limpiador convencional alcalino de la empresa Chemetall, que se compone de Gardoclean® S5176 30 g/l y aditivos Gardobond® H7406 4 g/l en agua corriente. Con aditivos Gardobond® H7143 se ajusta a pH 10,5 - 10,8. La limpieza tiene lugar rociando durante 3 minutos a 60 °C y 0,6 bar. A continuación se lavan con inmersión las chapas minuciosamente con agua corriente y agua desionizada.

### III. Recubrimiento de silicato:

20 Para la producción del tratamiento previo a base de silicato se añaden a una muestra de agua desionizada 2,9 g/l de aditivo Gardobond® H7107 y 22 g/l de aditivo Gardobond® Oxsilan® 9906 de la empresa Chemetall. Después se ajusta a aproximadamente pH 4,5 con aditivo Gardobond® Oxsilan® 9951 y se agregan 125 g/l de Snowtex® O de la empresa Nissan Chemical. Al final se rellena con agua desionizada y se lleva el baño con ácido nítrico diluido a pH 4,0.

25 Para incorporar cationes polivalentes en el recubrimiento de silicato, estos deben añadirse durante la preparación de la muestra de agua desionizada, antes de que sigan todos los constituyentes restantes (véase anteriormente).

30 Los sustratos se tratan a 40 °C durante el tiempo mencionado en los Ejemplos en el baño de inmersión y posteriormente, siempre que no esté indicada una duración diferente, se lavan minuciosamente durante 2 minutos a temperatura ambiente en agua desionizada. Además, los recubrimientos producidos en esta forma pueden secarse opcionalmente antes del tratamiento siguiente sin perder la reactividad para la siguiente etapa de recubrimiento.

### IV. Deposición de formulación orgánica:

35 Los sustratos tratados se depositan a temperatura ambiente durante la duración mencionada en los Ejemplos en una formulación orgánica, que de acuerdo con el documento WO002013117611A1 se basa en la formación de gel ionógena, para probar si los cationes metálicos son suficientes en el recubrimiento de silicato. A continuación se lavan minuciosamente los sustratos recubiertos en agua desionizada. El secado del recubrimiento tiene lugar en la estufa de ventilación forzada durante 5 minutos a 170 °C. La evaluación del grosor resultante del recubrimiento total tiene lugar a través de medición de corriente turbulenta o por gravimetría.

### V. Análisis de fluorescencia de rayos X:

40 Para la caracterización del recubrimiento de silicato se usa el análisis de fluorescencia de rayos X. El contenido en silicio y zirconio permite conclusiones sobre el grosor de capa, mientras que calcio, magnesio o zinc informan sobre la cantidad de cationes incorporados en la capa.

### Descripción de ensayo general:

45 Los sustratos 1 a 3 se trataron previamente de acuerdo con el punto II. con un limpiador por pulverización alcalino, se sometieron a un tratamiento previo a base de silicato de acuerdo con el punto III. y a continuación se recubrieron con la formulación orgánica indicada de acuerdo con el punto IV.

**Ejemplo comparativo 1**

El sustrato 1 se recubrió sin recubrimiento de silicato e inclusión de iones metálicos de acuerdo con el punto III. con la formulación orgánica indicada de acuerdo con el punto IV. mediante inmersión durante 5 minutos en el baño de inmersión. Se determinó un grosor de película seca de 20  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta.

**5 Ejemplo comparativo 2**

El sustrato 2 se recubrió sin recubrimiento de silicato e inclusión de iones metálicos de acuerdo con el punto III. con la formulación orgánica indicada de acuerdo con el punto IV. mediante inmersión durante 5 minutos en el baño de inmersión. Se determinó un grosor de película seca de 41  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta.

**Ejemplo comparativo 3**

10 El sustrato 3 se recubrió sin recubrimiento de silicato e inclusión de iones metálicos de acuerdo con el punto III. con la formulación orgánica indicada de acuerdo con el punto IV. mediante inmersión durante 5 minutos en el baño de inmersión. No se determinó ningún grosor de película seca con un aparato de medición de corriente turbulenta.

**Ejemplo comparativo 4**

15 El sustrato 3 se sometió a un tratamiento previo a base de silicato de acuerdo con el punto III. sin adición de sales de metal durante cinco minutos y a continuación se recubrió con la formulación orgánica indicada de acuerdo con el punto IV. durante 5 minutos. No se determinó ningún grosor de película seca con un aparato de medición de corriente turbulenta y peso por metro cuadrado de 622  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio así como 55  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**Ejemplo 1**

20 El sustrato 1 se sometió a un tratamiento previo a base de silicato de acuerdo con el punto III. con la adición de 24 g/l de nitrato de calcio tetrahidratado durante cinco minutos y a continuación se recubrió con la formulación orgánica indicada de acuerdo con el punto IV. durante 5 minutos. Se midió un grosor de película seca de 22  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta y se determinó un peso por metro cuadrado de 945  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 10  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio así como 5  $\text{mg}/\text{m}^2$  de calcio por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**Ejemplo 2**

El Ejemplo 1 se repitió con el sustrato 2 y se midió un grosor de película seca de 44  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta y se determinó un peso por metro cuadrado de 1005  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 12  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio así como 9  $\text{mg}/\text{m}^2$  de calcio por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**30 Ejemplo 3**

El Ejemplo 1 se repitió con el sustrato 3 y se midió un grosor de película seca de 11  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta y se determinó un peso por metro cuadrado de 1245  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 12  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio así como 10  $\text{mg}/\text{m}^2$  de calcio por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**Ejemplo 4**

35 El sustrato 3 se sometió a un tratamiento previo a base de silicato de acuerdo con el punto III. con la adición de 47 g/l de nitrato de calcio tetrahidratado durante cinco minutos y a continuación se recubrió con la formulación orgánica indicada de acuerdo con el punto IV. durante 5 minutos. Se midió un grosor de película seca de 10  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta y se determinó un peso por metro cuadrado de 1505  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 12  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio así como 5  $\text{mg}/\text{m}^2$  de calcio por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**Ejemplo 5**

45 El Ejemplo 4 se repitió con la diferencia de que se emplearon 71 g/l de nitrato de calcio tetrahidratado y se midió un grosor de película seca de 9  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta así como se determinó un peso por metro cuadrado de 965  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 8  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio y 5  $\text{mg}/\text{m}^2$  de calcio por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**Ejemplo 6**

5 El Ejemplo 4 se repitió con la diferencia de que se emplearon 95 g/l de nitrato de calcio tetrahidratado y se midió un grosor de película seca de 2  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta así como se determinó un peso por metro cuadrado de 116  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 2  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio y < 5  $\text{mg}/\text{m}^2$  de calcio por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**Ejemplo 7**

10 El sustrato 3 se sometió a un tratamiento previo a base de silicato de acuerdo con el punto III. con la adición de 26 g/l de nitrato de magnesio hexahidratado durante cinco minutos y a continuación se recubrió con la formulación orgánica indicada de acuerdo con el punto IV. durante 5 minutos. Se midió un grosor de película seca de 3  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta y se determinó un peso por metro cuadrado de 800  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 60  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio así como 25  $\text{mg}/\text{m}^2$  magnesio por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**Ejemplo 8**

15 El Ejemplo 7 se repitió con la diferencia de que se emplearon 103 g/l de nitrato de magnesio hexahidratado y se midió un grosor de película seca de 5  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta y se determinó un peso por metro cuadrado de 1245  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 18  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio así como 15  $\text{mg}/\text{m}^2$  magnesio por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**Ejemplo 9**

20 El sustrato 3 se sometió a un tratamiento previo a base de silicato de acuerdo con el punto III. con la adición de 47 g/l de nitrato de zinc durante cinco minutos y a continuación se recubrió con la formulación orgánica indicada de acuerdo con el punto IV. durante 5 minutos. Se midió un grosor de película seca de 2  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta y se determinó un peso por metro cuadrado de 565  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 82  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio así como 25  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zinc por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**Ejemplo 10**

25 El Ejemplo 9 se repitió con la diferencia de que se emplearon 189 g/l de nitrato de zinc y se midió un grosor de película seca de 8  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta y se determinó un peso por metro cuadrado de 1210  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 78  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio así como 50  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zinc por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**Ejemplo 11**

30 El Ejemplo 9 se repitió con la diferencia de que se emplearon 379 g/l de nitrato de zinc y se midió un grosor de película seca de 0  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta y se determinó un peso por metro cuadrado de 63  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 2  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio así como 25  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zinc por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**Ejemplo 12**

35 El sustrato 3 se sometió a un tratamiento previo a base de silicato de acuerdo con el punto III. con la adición de 24 g/l de nitrato de calcio tetrahidratado durante un minuto y a continuación se recubrió con la formulación orgánica indicada de acuerdo con el punto IV. durante 5 minutos. Se midió un grosor de película seca de 4  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta y se determinó un peso por metro cuadrado de 96  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 2  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio así como <5  $\text{mg}/\text{m}^2$  de calcio por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**Ejemplo 13**

40 El Ejemplo 12 se repitió con la diferencia de que la duración de tratamiento con nitrato de calcio tetrahidratado ascendió a dos minutos. Se midió un grosor de película seca de 5  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta así como se determinó un peso por metro cuadrado de 300  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 3  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio y <5  $\text{mg}/\text{m}^2$  de calcio por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

45

**Ejemplo 14**

5 El Ejemplo 12 se repitió con la diferencia de que la duración de tratamiento con nitrato de calcio tetrahidratado ascendió a tres minutos. Se midió un grosor de película seca de 13  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta así como se determinó un peso por metro cuadrado de 665  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 6  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio y  $<5$   $\text{mg}/\text{m}^2$  de calcio por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**Ejemplo 15**

10 El Ejemplo 12 se repitió con la diferencia de que la duración de tratamiento con nitrato de calcio tetrahidratado ascendió a cuatro minutos. Se midió un grosor de película seca de 15  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta así como se determinó un peso por metro cuadrado de 1000  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 8  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio y 5  $\text{mg}/\text{m}^2$  de calcio por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**Ejemplo 16**

15 El Ejemplo 12 se repitió con la diferencia de que la duración de tratamiento con nitrato de calcio tetrahidratado ascendió a diez minutos. Se midió un grosor de película seca de 20  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta así como se determinó un peso por metro cuadrado de 1690  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 13  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio y 10  $\text{mg}/\text{m}^2$  de calcio por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**Ejemplo 17**

20 El Ejemplo 12 se repitió con la diferencia de que la duración de tratamiento con nitrato de calcio tetrahidratado ascendió a cinco minutos y a continuación se lavó durante 60 minutos con agua desionizada. Se midió un grosor de película seca de 15  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta así como se determinó un peso por metro cuadrado de 1470  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 15  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio y  $< 5$   $\text{mg}/\text{m}^2$  de calcio por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**Ejemplo 18**

25 El Ejemplo 3 se repitió con la diferencia de que la duración de tratamiento para el recubrimiento con la formulación orgánica indicada de acuerdo con el punto IV. ascendió a 10 minutos. Se midió un grosor de película seca de 19  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta así como se determinó un peso por metro cuadrado de 1245  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 12  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio y 10  $\text{mg}/\text{m}^2$  de calcio por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**Ejemplo 19**

30 El Ejemplo 18 se repitió con la diferencia de que la duración de tratamiento para el recubrimiento con la formulación orgánica indicada de acuerdo con el punto IV. ascendió a 15 minutos. Se midió un grosor de película seca de 19  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta así como se determinó un peso por metro cuadrado de 1245  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 12  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio y 10  $\text{mg}/\text{m}^2$  de calcio por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**Ejemplo 20**

35 El Ejemplo 18 se repitió con la diferencia de que la duración de tratamiento para el recubrimiento con la formulación orgánica indicada de acuerdo con el punto IV. ascendió a 20 minutos. Se midió un grosor de película seca de 19  $\mu\text{m}$  con un aparato de medición de corriente turbulenta así como se determinó un peso por metro cuadrado de 1245  $\text{mg}/\text{m}^2$  de silicio, 12  $\text{mg}/\text{m}^2$  de zirconio y 10  $\text{mg}/\text{m}^2$  de calcio por medio de análisis de fluorescencia de rayos X de acuerdo con el punto V.

**Ejemplo 21**

El Ejemplo 1 se repitió con el sustrato 4 y se determinó por gravimetría un grosor de película seca de 50  $\mu\text{m}$ .

Las imágenes del microscopio muestran sin excepción una formación de capas homogénea, lo que indica un procedimiento de recubrimiento fiable, autorregulador y adecuadamente controlable.

## REIVINDICACIONES

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

- 5 I. proporcionar un sustrato con una superficie limpia,  
 II. recubrir con una composición acuosa en forma de dispersión fina o/y suspensión de polímeros filmógenos, que se compone de una mezcla de al menos una dispersión de polímero estabilizada con un contenido en sólidos del 30 al 80 % en peso con un formador de gel en una cantidad del 0,001 al 20,0 % en peso con respecto a la masa total de la mezcla resultante así como con cationes forma un recubrimiento a base de un gel ionógeno;  
 10 III. dado el caso lavar el recubrimiento orgánico y  
 IV. secar o/y secar al horno el recubrimiento orgánico o  
 V. dado el caso secar el recubrimiento orgánico y recubrir con una composición de recubrimiento del mismo tipo o adicional antes de un secado o/y secado al horno,

**caracterizado por que**

15 entre la etapa I y la etapa II tiene lugar un recubrimiento adicional con una composición acuosa en forma de una dispersión o/y suspensión a base de un sol silicático coloidal, que incluye cationes metálicos polivalentes y dado el caso se añaden a una etapa de lavado, en el que los cationes polivalentes al prepararse la composición acuosa a partir de agua desionizada, antes de añadirse los constituyentes restantes 2,9 g/l de aditivo Gardobond® H7107 y 22 g/l de aditivo Gardobond® Oxsilan® 9906 de la empresa Chemetall ajustados a aproximadamente pH 4,5 con aditivo Gardobond® Oxsilan® 9951 y 125 g/l de Snowtex® O de la empresa Nissan Chemical.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el formador de gel contiene o se compone de **a)** al menos un polisacárido a base de glucógenos, amilosas, amilopectinas, calosas, agar, alginas, alginatos, pectinas, carragenanos, celulosas, quitinas, quitosanos, curdlanos, dextranos, fructanos, colágenos, goma gellan, goma arábica, almidones, gomas xantana, goma de tragacanto, gomas karaya, harinas de tara y glucomananos; **b)** al menos un polielectrolito aniónico de origen natural a base de poliaminoácidos, colágenos, polipéptidos, ligninas y/o  
 25 **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 vinilsulfónico), poli(ácidos carboxílicos), poli(ácidos fosfóricos) o poliestirenos.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el formador de gel contiene o se compone de al menos un polisacárido a base de pectinas o goma gellan.

30 4. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** la composición acuosa o/y el recubrimiento orgánico producido a partir de la misma contiene una mezcla de al menos dos formadores de gel distintos.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado por que** la composición acuosa o/y el recubrimiento orgánico producido a partir de la misma contiene una mezcla de dos pectinas.

35 6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición acuosa o/y el recubrimiento orgánico producido a partir de la misma contiene al menos un polisacárido aniónico seleccionado de aquellos con un grado de esterificación de la función carboxílica en el intervalo del 5 al 75 % con respecto al número total de grupos alcohol y carboxi.

40 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición acuosa o/y el recubrimiento orgánico producido a partir de la misma al menos un polisacárido aniónico o/y al menos un polielectrolito 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 por que** la composición acuosa o/y el recubrimiento orgánico producido a partir de la misma al menos un polisacárido aniónico o/y al menos un polielectrolito aniónico seleccionado de aquellos con un grado de amidación de las funciones carboxílicas en el intervalo del 1 al 50 % o un grado de epoxidación de las funciones carboxílicas de hasta el 80 %.

45 9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los polielectrolitos aniónicos se modifican o están modificados con grupos adherentes que promueven la adherencia seleccionados del grupo que consiste en grupos químicos de epóxidos 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 resto alquilo y/o arilo, caprolactama, ácidos fosfóricos, ésteres de ácido fosfórico, ésteres epoxídicos, ácidos sulfónicos, ésteres de ácido sulfónico, ácidos vinilsulfónicos, ácidos vinilfosfónicos, catecol, silanos así como los silanoles formados a partir de los mismos y/o siloxanos, triazinas,

tiazoles, tiazinas, ditiазinas, acetales, hemiacetales, quinonas, ácidos saturados, ácidos insaturados, alquidos, ésteres, poliésteres, éteres, glicoles, éteres cíclicos, éteres corona, anhídridos, así como de acetilacetonas y de grupos beta-diceto, grupos carbonilo y grupos hidroxilo.

- 5 10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición acuosa o/y el recubrimiento orgánico producido a partir de la misma presenta un contenido en al menos un agente complejante para cationes metálicos o un polímero, que está modificado para la complejación de cationes metálicos.
- 10 11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado por que** la composición acuosa o/y el recubrimiento orgánico producido a partir de la misma presenta un contenido en al menos un agente complejante seleccionado de aquellos a base de ácido maleico, ácido alendrónico, ácido itacónico, ácido citracónico o ácido mesacónico o los anhídridos o hemiésteres de estos ácidos carboxílicos.
- 15 12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición acuosa o/y el recubrimiento orgánico producido a partir de la misma contiene al menos un tipo de cationes seleccionados de aquellos a base de sales de acción catiónica seleccionadas del grupo que consiste en sales de melamina, sales de nitroso, sales de oxonio, sales de amonio, sales con cationes de nitrógeno cuaternarios, sales de derivados de amonio y sales de metal de Ag, Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn o/y Zr.
- 20 13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado por que** como cationes, que se extraen de la capa silicática o/y que se añaden a la composición acuosa para la inclusión en la capa silicática, se seleccionan Ag, Al, Cu, Fe, Mg o/y Zn.
- 25 14. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición acuosa contiene un reticulante seleccionado del grupo que se compone de: silanos, siloxanos, tipos de resina fenólica o aminas en una cantidad de 0,01 g/l a 50 g/l.
- 30 15. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición acuosa contiene fluoruros de titanio y/o zirconio complejos en una cantidad de 0,01 g/l a 50 g/l.
- 35 16. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado por que** la composición acuosa contiene fluoruros de titanio y/o zirconio complejos en una cantidad de 0,1 g/l a 30 g/l.
- 40 17. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición acuosa presenta un contenido en al menos un antiespumante.
18. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición acuosa contiene al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en: pigmentos, biocidas, adyuvantes de dispersión, adyuvantes de formación de película, adyuvantes ácidos o/y básicos para el ajuste del valor de pH y espesantes y agentes de nivelación.
19. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** antes de poner en contacto y recubrir las superficies metálicas con una composición acuosa en la etapa de procedimiento II. las superficies metálicas se limpian, decapan o/y tratan previamente.
20. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición acuosa forma un recubrimiento a base de un gel ionógeno, y por que la película seca formada en ese momento o más tarde presenta un grosor de al menos 1 µm.
21. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el recubrimiento orgánico se forma en 0,05 a 20 minutos en el baño de inmersión y después del secado presenta un grosor de película seca en el intervalo de 5 a 100 µm.