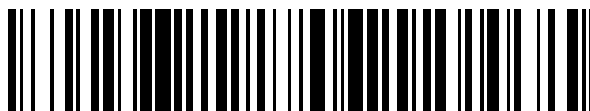


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 856**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2011 PCT/EP2011/065759**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.03.2012 WO12034974**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2011 E 11776722 (8)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 2616190**

54 Título: **Procedimiento para recubrimiento de superficies y uso de los objetos recubiertos según este procedimiento**

30 Prioridad:

13.09.2010 DE 102010040651

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 710 856 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 recubrimiento de superficies y uso de los objetos recubiertos según este procedimiento

La presente solicitud reivindica la prioridad de la publicación DE 102010040651.1 del 13 de septiembre de 2010.

5 La invención se refiere a un procedimiento para el recubrimiento de superficies, a un recubrimiento correspondiente y al uso de objetos recubiertos según este procedimiento.

10 Existen numerosos procedimientos para generar recubrimientos homogéneos sobre superficies principalmente metálicas y, preferiblemente, por medio de procedimientos de inmersión. En este caso, principalmente para la generación de recubrimientos anticorrosivos, recubrimientos de imprimación y/o capas de laca por electrodeposición se utilizan tales composiciones, que consisten principalmente en una matriz orgánica y/o en componentes adicionales orgánicos y/o inorgánicos y, preferiblemente, las siguientes técnicas: generar recubrimientos tan cerrados como sea posible; se desean recubrimientos anticorrosivos con un espesor de película seca de al menos 3 µm, que en una etapa procedimental se aplican tan grueso como sea posible. Recubrimientos anticorrosivos de este tipo pueden emplearse principalmente como imprimadores o como una laca por inmersión aplicada sin corriente, principalmente en forma de una dispersión que se utiliza como una laca por electrodeposición.

15 Estado de la técnica:

20 Los procedimientos clásicos sin corriente se basan en la utilización de las propiedades reológicas de las formulaciones utilizadas para lograr un recubrimiento completo de una pieza de trabajo. Aunque girando continuamente la pieza de trabajo en cuestión según la operación de inmersión puede reducirse una acumulación de material de recubrimiento en lugares críticos, con este procedimiento no es posible lograr un recubrimiento homogéneo y uniformemente grueso. Porque durante el procedimiento de secado y/o reticulación en lugares con mayores fracciones de recubrimiento pueden surgir defectos tales como ampollas y defectos superficiales que afectan la calidad de todo el recubrimiento.

25 Los procedimientos electroforéticos evitan este problema utilizando corriente eléctrica, en los cuales las partículas cargadas dispersadas en líquido o disueltas coloidalmente migran en el campo eléctrico. De esta manera se logra depositar un recubrimiento uniforme en la inmersión y, por ejemplo, aplicar una laca por electrodeposición. Con este procedimiento se logra generar recubrimientos homogéneos en piezas metálicas de trabajo. Los recubrimientos depositados muestran una adhesión marcadamente buena al sustrato metálico en estado húmedo, lo que permite tratar la pieza de trabajo sin desprendimiento del recubrimiento en una etapa de enjuague posterior. Esto conduce a que incluso en áreas de difícil acceso y en depresiones de la pieza de trabajo, la cantidad de composición acuosa y el espesor de la capa del recubrimiento resultante pueden aplicarse uniformemente y, por lo tanto, pueden surgir menos defectos durante la operación de secado.

30 En todos estos procedimientos, en las depresiones puede acumularse una cantidad excesiva de composición acuosa líquida y transferirse a la siguiente etapa del procedimiento. Los procedimientos electroforéticos tienen la desventaja de que además de la cantidad necesaria de energía eléctrica y además de las piscinas de inmersión adecuadas, lo cual conduce a un aumento en los costes, también se presentan los llamados adelgazamientos en los bordes ya que los campos eléctricos están constituidos de modo no homogéneo y los bordes están recubiertos de manera desigual y posiblemente de forma incompleta. En la estructura de las piezas de trabajo también deben evitarse las cavidades, ya que en estos sitios se presenta un efecto comparable con el fenómeno de la jaula de Faraday. Debido a la intensidad de campo eléctrico allí reducida, que es insuficiente para depositar una cantidad suficiente de sólidos en tales zonas, en la pieza de trabajo no se produce un recubrimiento, o solo de un espesor ostensiblemente menor, especialmente en sitios de agarre (problema de agarre), lo que resulta en un deterioro significativo de la calidad del recubrimiento. Adicionalmente, los procedimientos electroforéticos, en el caso de un lacado eléctrico por inmersión (ETL) como, por ejemplo, en el caso de lacado catódico por inmersión (KTL), presentan las siguientes desventajas: un baño de inmersión correspondiente, junto con todos los dispositivos eléctricos y mecánicos para el control de la temperatura, el suministro de corriente y el aislamiento eléctrico, con dispositivo de circulación, con dispositivo de suministro y hasta la eliminación del ácido de anólito, que surge durante el recubrimiento electrolítico, y con ultrafiltración para recuperación de la laca (reciclaje), así como con dispositivos de control, tiene una estructura muy compleja. El régimen del procedimiento requiere un esfuerzo técnico muy alto, también debido a las grandes intensidades de corrientes y cantidades de energía, en la homogeneización de los parámetros eléctricos por el volumen del baño, en el ajuste preciso de todos los parámetros del procedimiento y en el mantenimiento y la limpieza del sistema.

35 40 45 50 55 Los procedimientos autoforéticos conocidos se basan en una auto-deposición sin corriente eléctrica en la cual, en caso de ataque de decapado, los iones metálicos se liberan de una superficie principalmente metálica y en la cual, debido a la concentración de iones, por ejemplo, iones bivalentes con efecto catiónico como, principalmente iones de hierro y/o zinc, se sedimentan y/o se precipitan una emulsión y/o suspensión sobre la interfaz resultante. Aunque los procedimientos autoforéticos no tienen las desventajas de los procedimientos electroforéticos con respecto al efecto de jaula de Faraday, los recubrimientos resultantes en los procedimientos autoforéticos conocidos tienen que fijarse después de la primera etapa de activación en un procedimiento complejo de inmersión de múltiples etapas. Además, el ataque de decapado conduce a una contaminación inevitable de la zona activa, principalmente un equipo de recubrimiento por inmersión o pulverización con iones metálicos que, por ejemplo, tienen que liberarse de las zonas

afectadas mediante un intercambiador de iones. Además, el procedimiento se basa en una operación de deposición química que no se autorregula y no puede detenerse si es necesario como, por ejemplo, apagando la corriente eléctrica en los procedimientos electroforéticos. Por lo tanto, la formación de un espesor de capa demasiado alto es inevitable para un tiempo de residencia más largo de los sustratos metálicos en las zonas activas.

5 Es un deseo perseguido por mucho tiempo formar un recubrimiento de un grosor tan homogéneo y tan uniforme como sea posible en un procedimiento de inmersión de manera eficiente y económica, con una composición acuosa tal como una dispersión o una formulación de laca en un procedimiento de preparación tan simple como sea posible. Porque hasta ahora faltan procedimientos tan simples como sean posibles para formar un tal recubrimiento orgánico, en el que un recubrimiento se deposita sin corriente en una etapa procedimental, que tiene un espesor de película seca de más de 5 μm después del secado y en el que no se usan iones liberados del material del sustrato para formar la capa secuencial. Además, la capacidad de varios metales representa otra característica destacada de la presente invención. En este caso, si bien se utilizan los iones liberados, no obstante, no se usa una capa de activación aplicada previamente.

10 Un estado de la técnica similar se desprende de la publicación US 5.706.219, Shi et al., Progress in Polymer Science, Vol. 29, No. 10, 1.10.2004, páginas 987-1019 y la publicación DE 195 06 551 A1. La publicación DE 10 2008 43682 A1 muestra un procedimiento para el recubrimiento sin corriente de superficies metálicas. La superficie a recubrir se activa con un agente de activación antes de que se deposite sobre esta una capa de partículas que es resistente a la eliminación por lavado de partículas orgánicas. Las capas de partículas creadas de esta manera después de la formación de una película o la reticulación tienen un espesor de capa total del paquete de capas de 50 μm . Si se usan agentes de activación catiónicos como, por ejemplo, compuestos de silicio, entonces las partículas a separar tienen una carga opuesta, es decir, negativa. Se proporcionan las etapas de enjuague correspondientes. Además de las partículas, una capa de cubierta también puede comprender componentes de una capa de laca completa, de manera que se usa un sustrato recubierto, por ejemplo, en la construcción de vehículos o aeronaves. Los agentes de activación acuosos son polielectrolitos.

25 **Objetivo:**

Por lo tanto, el objetivo consiste en proponer un procedimiento por medio del cual pueden generarse recubrimientos orgánicos mediante un sistema líquido en un procedimiento de deposición sin electricidad sobre superficies principalmente metálicas, que se vuelven resistentes al enjuague si es necesario. Preferiblemente, para este propósito, debe usarse una dispersión y/o formulación de laca como composición acuosa. El recubrimiento debe aplicarse de la manera más homogénea posible y recubriendo el área tanto como sea posible. Debe ser depositado de una manera simple, de ser posible en una sola etapa procedimental. Sería ventajoso si en este caso pudiera aplicarse un recubrimiento que dé una película seca de al menos 8 μm o al menos 10 μm de espesor. También sería ventajoso si este recubrimiento pudiera servir como un reemplazo para una laca de electrodeposición. El objetivo consistió también en proponer un procedimiento de varios pasos para este propósito, tan simple como fuera posible.

35 **Logro de objetivo:**

El objeto se logra con un procedimiento para el recubrimiento sin corriente eléctrica de las superficies de objetos, el cual comprende las etapas o que consiste en las etapas:

I. Proporcionar un objeto respectivamente de al menos un plástico, un material compuesto (composite), un material natural, vidrio, cerámica y/o material metálico.

40 III. Aplicar una capa de activación,

V. Enjuagar la capa de activación, donde la capa de activación no se elimina completamente,

VI. Poner en contacto y recubrir las superficies activadas, que quedan después de enjuagar, con una composición acuosa en forma de una solución, emulsión o suspensión para formar una capa orgánica siguiente (= capa de precipitación),

45 caracterizado porque la capa de activación contiene, como al menos un polielectrolito catiónico, grupos químicos que proporcionan adhesión, 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, carbodiimidias, carbenos, carbenos cíclicos, ciclocarbonatos, ácidos carboxílicos multifuncionales, aminoácidos, ácidos nucleicos, metacrilamidas, poli(ácidos acrílicos), derivados de poliácidos acrílicos, polialcoholes vinílicos, polifenoles, polioles con al menos un residuo alquilo y/o arilo, caprolactama, ácidos fosfóricos, fosfatos, ésteres epóxicos, ácidos sulfónicos, sulfonatos, ácidos vinilosulfónicos, ácidos vinilofosfónicos, catecol, silanos y silanoles y/o siloxanos formados a partir de los mismos, en cuyo caso el uso de los polielectrolitos catiónicos conduce a la precipitación de una dispersión catiónicamente estabilizada,

55 o caracterizado porque la capa de activación se forma a partir de una sustancia o mezcla de sustancias que se selecciona del grupo que consiste en quitosano, acetato de calcio, formiato de calcio y mezclas de de los mismos y

- 5 porque la composición acuosa para formar una capa secuencial presenta componentes sedimentables, precipitables y/o precipitables por inducción de sal, los cuales son aniónicos, zwitteriónicos, estéricamente y/o catiónicamente estabilizados, en donde los componentes estabilizados de modo aniónico y catiónico en la composición acuosa no se ven mermados, y porque la película seca formada en este caso, o posteriormente a partir de la capa secuencial o de la capa de activación y la capa secuencial, tiene un espesor de al menos 1 µm.
- Definición de términos:
- En el contexto de la presente invención, el término "y/o" incluye tanto cada elemento arbitrario, como también todas las combinaciones de los elementos mencionados en la lista respectiva.
- 10 En el contexto de la presente invención, todas las cantidades se entenderán como datos en peso, a menos que se indique lo contrario.
- El término "sólidos e ingredientes activos" indica que además de los sólidos presentes en una composición líquida, también pueden estar presentes otras sustancias que se llaman aquí ingredientes activos y se convierten en sólidos solo debido a una reacción química o debido a condiciones químicas y/o físicas alteradas y, por lo tanto, por ejemplo, participan en la formación de un recubrimiento sólido por medio de sus grupos químicos enlazados.
- 15 En el contexto de la presente invención, el término "temperatura ambiente" significa una temperatura en el intervalo de 15 a 28°C.
- El término "pretratamiento" significa un tratamiento (= poner en contacto las superficies a recubrir con una composición habitualmente líquida), sobre la cual se aplica a continuación, opcionalmente después de un recubrimiento secuencial, un recubrimiento adicional para proteger la capa secuencial y el objeto como, por ejemplo, una laca.
- 20 El término "solución" también incluye soluciones coloidales en el sentido de lo que se describe en Römpp Lexikon Chemie bajo el término "química coloidal".
- El término "recubrimiento sin corriente (eléctrica)" en el contexto de esta solicitud significa que cuando se recubren sustratos con una composición que contiene solución y/o dispersión (= suspensión y/o emulsión), en contraste con los procedimientos electroforéticos conocidos, para formar una capa de activación y/o una capa secuencial no se aplica desde el exterior voltaje eléctrico o en caso de realización del recubrimiento, en gran parte sin corriente, se aplica una pequeña tensión eléctrica auxiliar, que apoya el procedimiento y, opcionalmente, mejora la capa formada de ese modo, pero no provoca la precipitación o reacción.
- 25 El término "superficie(s) a recubrir" en el contexto de esta solicitud significa superficies principalmente de objetos metálicos y/u orgánicos, que pueden estar recubiertos previamente, por ejemplo, con un recubrimiento metálico como, por ejemplo, a base de zinc o aleación de zinc y/o con al menos un recubrimiento de una composición de tratamiento previo o tratamiento como, por ejemplo, a base de cromato, Cr³⁺, fluoruros complejos, compuestos de Ti, compuestos de Zr, silano/silanol/siloxano, polisiloxano, polímero/copolímero orgánico y/o sus productos de reacción. En algunas formas de realización, las superficies de objetos y/o materiales metálicos y/u orgánicos se recubren en el mismo componente y/o sucesivamente o simultáneamente en la misma planta. Por ejemplo, en una sola carrocería pueden presentarse simultáneamente superficies plásticas y metálicas y/o superficies metálicas de diversos materiales metálicos como, por ejemplo, acero, acero galvanizado y/o aleación de aluminio. Asimismo, puede recubrirse una mezcla de diferentes materiales en una planta de recubrimiento. El término "silano" también incluye los silanoles y siloxanos resultantes del mismo, por lo que también se usa el término "silano/silanol/siloxano". Mientras que los silanoles se forman en contacto con la humedad y el agua, los siloxanos pueden formarse a partir de los mismos en agua y durante el secado.
- 30 El término "capa de activación" en el contexto de esta solicitud se refiere al recubrimiento formado con el agente de activación tanto en estado húmedo, como también en estado seco y/o reticulado. Esto incluye la película húmeda del agente de activación, de la película seca superficialmente, de la película bien seca y, opcionalmente, de la película secada a temperatura elevada, opcionalmente de la película modificada químicamente, opcionalmente de la película fijada con un fijador y opcionalmente de la película reticulada de modo adicional térmicamente y/o mediante irradiación. Como sustancias de activación en el agente de activación principalmente se utilizan polielectrolitos y/o sales.
- 35 El término "activar" se refiere a la capacidad, en un paso procedimental posterior, por ejemplo, una etapa de inmersión, de una solución y/o una dispersión acuosa, estable cerca de la superficie de la capa de activación, de sedimentar, precipitar mediante inducción por alta concentración de sal y/o precipitar sustancias de activación. En el procedimiento de acuerdo con la invención se crea de esta manera una condición de que puede formarse una capa secuencial sobre la capa de activación, sobre la capa de activación restante y/o sobre el agente de activación o el sustrato liberado en gran medida.
- 40 El término "polielectrolitos" en el contexto de esta solicitud describe compuestos hidrosolubles, aniónicos o catiónicos que generalmente tienen una gran longitud de cadena, que contienen principalmente una cadena en forma de polímeros y/o copolímeros ramificados y/o lineales, un esqueleto y/o un dendrímero y pueden presentar pesos moleculares, principalmente en el intervalo desde 200 g/mol hasta 20 millones g/mol.
- 45
- 50
- 55

- Los términos "latentemente aniónico " y "latentemente catiónico" designan comportamientos iónicos que ocurren de modo parcialmente oculto y/o ocasional. Esto incluye sustancias con grupos altamente polarizantes como los alcoholes que, aunque no son iónicos por definición, pueden desencadenar una precipitación en el sentido de la solicitud como, por ejemplo, polialcoholes vinílicos o glicoles de polietileno. Los términos "aniónico permanente" y "catiónico permanente" se refieren a comportamientos iónicos que ocurren y/o que son manifiestos. En el sentido de esta invención, manifiesto significa compuestos o átomos que disponen de iones o son iones per se (por ejemplo, sales de metal). En el presente texto por lo regular no se hace distinción entre comportamiento latente y permanente.
- 5 El término "resistente a enjuague" en el sentido de esta solicitud significa que, en las condiciones de la planta respectiva y de la secuencia del procedimiento, el último recubrimiento respectivo como, por ejemplo a) una capa de activación y/o b) una capa secuencial, no se eliminan completamente por una operación de enjuague (= enjuague) y, por lo tanto, no se elimina por completo, en caso de a), su efecto activador para el siguiente recubrimiento o, en caso de b), la capa secuencial preparada por medio de la sedimentación, coagulación, precipitación inducida por alta concentración de sal y/o precipitación. Así, por ejemplo, se puede preparar un recubrimiento opcionalmente seco, preferiblemente un recubrimiento cerrado.
- 10 Los términos "sedimentación" y "reacción de sedimentación" en el contexto de esta solicitud describen reacciones químicas en las que los reactantes se encuentran presentes de modo disuelto y/o disperso en un disolvente tal como, principalmente, agua y en las que al menos un producto de reacción es insoluble o poco soluble en este disolvente.
- 15 Al precipitarse se anula una estabilización.
- 20 El término "coagulación" en el contexto de esta solicitud describe la acumulación de partículas, es decir, la anulación al menos parcial de estados coloidales y/o muy finamente divididos como, por ejemplo, la separación y/o agregación principalmente de sustancias coloidales, suspendidas y/o emulsionadas, la hemocoagulación por ácidos o álcalis, la sedimentación de anfólitos en el punto isoelectrónico y/o la sedimentación de sustancias por coagulación ultrasónica. La coagulación es a menudo una etapa parcial de precipitación de los productos de sedimentación y de las partículas más finas.
- 25 Principalmente, el término "precipitación" se refiere a un movimiento descendente y al asentamiento de partículas ya presentes en la composición acuosa. La precipitación puede intensificarse mediante una coagulación de partículas y también puede referirse a partículas coloidales, sedimentaciones y/o a la formación de un precipitado.
- El término "precipitación inducida por alta concentración de sal" en el contexto de esta solicitud describe una formación de sal formando un producto de sedimentación y/o precipitado generalmente cristalinos.
- 30 El término "formulación" abarca mezclas multicomponentes en forma de composiciones acuosas que se componen específicamente y, por ejemplo, como una formulación de lacas se ajustan a propiedades particulares.
- 35 El término "polímero(s)" en el contexto de esta solicitud significa oligómero(s), polímero(s) y copolímero(s), sus mezclas y principalmente también su formación de composites con base orgánica y/o sustancialmente orgánica. Habitualmente, el (los) "polímero(s)" en el contexto de esta solicitud se presenta(n) predominantemente o completamente en forma de polímero(s) y/o copolímero(s).
- El término "copolímeros" en el contexto de esta solicitud describe polímeros que están compuestos por dos o más unidades monoméricas de tipo diferente. Aquí, los copolímeros pueden subdividirse en cinco clases, como se ilustra por medio de un copolímero binario que está compuesto por dos comonomeros diferentes A y B:
- 40 1. Copolímeros aleatorios en los que la distribución de los dos monómeros en la cadena, en el esqueleto y/o en el dendrímero es aleatoria (AABABBBABAABBBABBABAB);
2. Copolímeros de gradiente, teóricamente similares a los copolímeros aleatorios, pero con una proporción variable de un monómero en el curso de la cadena, el esqueleto y/o el dendrímero (AAAAAABAABBAABBBBAABBBBBB);
3. Copolímeros alternantes con una disposición regular de monómeros a lo largo de la cadena, la cadena principal el esqueleto y/o el dendrímero (ABABABABABABABABABAB);
- 45 4. Copolímeros de bloque que consisten en secuencias más largas o bloques de cada monómero, (ABABABABABABABABABAB...) En cuyo caso según la cantidad de los bloques también se habla de copolímeros de dibloque, tribloque, bloque múltiple;
5. Copolímeros de injerto en los cuales los bloques de un monómero se injertan en los bloques, la cadena, el esqueleto y/o el dendrímero de otro monómero.
- 50 El término "derivados" en el contexto de esta solicitud designa una sustancia derivada de estructura similar a una sustancia básica correspondiente. Los derivados son sustancias cuyas moléculas tienen al menos otro átomo o al menos otro grupo de átomos en lugar de al menos un átomo de H o al menos un grupo funcional y/o en las que se han eliminado uno o más átomos / grupos de átomos.

El término "(met)acrílico" en el contexto de la presente invención pretende abarcar metacrílico, acrílico y/o mezclas de ambos.

El término "partículas compuestas" se refiere a partículas que están compuestas de diferentes sustancias y que a menudo tienen una composición especialmente optimizada.

5 El término "partículas hidrosolubles" en el contexto de esta solicitud significa que la hidrosolubilidad de las partículas es tan baja que en el transcurso de un día no se presenta transferencia o se presenta solo una transferencia de
constituyentes individuales de las partículas, como la estabilización de la adherencia sobre la superficie de partículas
y/o de pequeñas cantidades de la sustancia de las partículas a la fase acuosa a temperatura ambiente de hasta 10 %
10 en peso, preferiblemente hasta 5 % en peso, de hasta 2 % en peso o hasta 1 % en peso. Estas partículas hidrosolubles también incluyen "partículas estabilizadas" en las que la estabilización se efectúa y/o se encuentra presente en la fase acuosa. La estabilización puede ajustarse sobre la superficie de la partícula, por ejemplo, con un emulsionante no iónico y/o iónico, con iones, con un agente de control de flujo y/o con un agente espesante.

El término "cadena larga" en el contexto de la presente invención comprende cadenas de carbono que tienen 4 o más, preferiblemente de 4 a 20, principalmente de 6 a 18, átomos de carbono.

15 Descripción detallada:

En el contexto de la presente invención, en procedimientos para recubrir superficies de objetos que opcionalmente pueden recubrirse previamente (= superficies a recubrir), las superficies a recubrir se activan primero con un agente de activación. Aquí, con el agente de activación en las superficies a recubrir, se forma una capa resistente al lavado (= capa de activación) con una primera composición acuosa, preferiblemente con una composición acuosa estable en
20 forma de una solución y/o dispersión (= suspensión y/o emulsión).

Aquí, por ejemplo, por medio de un potencial catiónico de sedimentación se provoca una reacción de sedimentación, una coagulación, una precipitación inducida por sal de sustancias disueltas en un disolvente y/o una precipitación de partículas y/o de partículas coloidales, muy finas y/o finas. En tal caso se forma una segunda capa, opcionalmente resistente al enjuague (= capa secuencial = capa de sedimentación) sobre la superficie activada (= recubierta con
25 sustancia activadora). Dado que los iones multivalentes y/o las moléculas que tienen una pluralidad de funciones catiónicas (moléculas polifuncionales) pueden tener un mayor potencial de sedimentación y pueden coagularse más fuertemente que los aniones monovalentes, los cationes monovalentes y/o las moléculas monofuncionales, los primeros son los preferidos en un agente de activación. Esto se aplica a los iones de carga opuesta y a las moléculas en un electrolito.

30 Sorprendentemente se ha encontrado que los polielectrolitos catiónicos también pueden conducir a la sedimentación de una dispersión catiónicamente estabilizada. El procedimiento de acuerdo con la invención puede caracterizarse preferiblemente porque los iones, complejos y/o compuestos de la capa de activación pueden difundirse en la composición acuosa para formar la capa secuencial y/o pueden interactuar y/o reaccionar y/o porque la primera capa (= capa de activación) se disuelve y/o se desprende al menos parcialmente, en cuyo caso la sustancia de la primera
35 capa no necesariamente tiene que alojarse en la capa secuencial.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la segunda composición acuosa para formar una capa secuencial (= capa de sedimentación) puede contener preferiblemente al menos una sustancia sedimentable, al menos un tipo de partículas precipitables y/o al menos un compuesto precipitable.

40 En formas de realización individuales según la invención, para formar una capa de activación puede aplicarse adicionalmente una tensión auxiliar, principalmente de menos de 100 V, en cuyo caso la tensión auxiliar causa una migración de iones, pero no provoca una sedimentación, precipitación y/o precipitación inducida por de sal. Esta tensión auxiliar puede acelerar la formación de la capa de activación y/o mejorar la calidad de la capa. En el procedimiento de acuerdo con la invención, la al menos una sustancia sedimentable, el al menos un tipo de partículas precipitables y/o el al menos un compuesto precipitable pueden participar preferentemente en una reacción de
45 precipitación y/o una reacción de precipitación inducida por sal con los iones, complejos y/o compuestos de la capa de activación, en cuyo caso se forma una capa de seguimiento sobre la capa de activación a partir de las sustancias sedimentadas y/o precipitadas.

50 En un procedimiento preferido según la invención, la capa secuencial puede volverse una película y/o reticularse; la capa secuencial se puede tratar químicamente y/o térmicamente para aplicar y/o fijar las sustancias al sustrato, y/o la capa secuencial puede seguir recubriéndose.

Los objetos a recubrir pueden ser de cualquier material. Los objetos tienen preferiblemente superficies de metal, aleación, plástico, material composite, material natural, vidrio y/o cerámica. Como objetos también pueden servir objetos metálicos de cualquier tipo que deben protegerse de la corrosión. Sin embargo, en principio pueden ser todos los objetos hechos de al menos un plástico, material composite, material natural, vidrio, cerámica y/o material metálico y combinaciones de los mismos, que ya pueden estar recubiertos y/o que ahora deberían estar recubiertos. Por
55 ejemplo, los elementos de plástico tales como, por ejemplo, para carrocerías, parachoques, aparatos y edificios

pueden recubrirse de una manera según la invención. Los elementos de materiales metálicos también pueden unirse con los de otros materiales como, por ejemplo, plásticos.

5 Como superficies o sustratos pueden usarse en principio, en la etapa I, superficies de todos los tipos de materiales, dado el caso también de varios materiales diferentes adyacentes y/o uno detrás de otro en el procedimiento de acuerdo con la invención. Fundamentalmente, entre los materiales metálicos son posibles todos los tipos de materiales metálicos, principalmente los de aluminio, hierro, cobre, magnesio, titanio, zinc, estaño y/o sus aleaciones que contienen aluminio, hierro, acero, cobre, magnesio, níquel, titanio, zinc y/o estaño. Dado el caso, las superficies del material también pueden recubrirse y/o estar recubiertas previamente, por ejemplo, con zinc o con una aleación que contenga aluminio y/o zinc. El sustrato metálico puede estar opcionalmente unido a un componente plástico.

10 Fundamentalmente, pueden emplearse todos los tipos de objetos como objetos para recubrir, principalmente aquellos de al menos un material metálico y/o con al menos un recubrimiento metálico.

Objetos particularmente preferidos son principalmente cintas (bobinas), chapas metálicas, partes tales como, por ejemplo, partes pequeñas, componentes ensamblados, componentes de formas intrincadas, perfiles, barras y/o alambres de metal y/o aleaciones.

15 En diversas formas de realización, los sustratos están recubiertos previamente; por ejemplo, con al menos un recubrimiento de al menos un recubrimiento metálico, inorgánico u orgánico no metálico, por ejemplo, de una capa de galvanización en caliente, de aleación de zinc o de aleación de aluminio, al menos una capa de pretratamiento, por ejemplo, a base de fosfato, silano/silanol/siloxano, compuesto de titanio y/o compuesto de circonio, de al menos un recubrimiento aplicado electrolíticamente, por ejemplo, una capa de anodizado, de al menos una capa aplicada posteriormente para sellar y/o modificar el recubrimiento subyacente, de al menos un recubrimiento orgánico, por ejemplo, de una capa de imprimación y/o una capa de laca. Sobre sustratos orgánicos, por ejemplo, también puede aplicarse al menos un recubrimiento; por ejemplo, una capa antiestática, capa metálica, capa de laca y/o capa de sellado.

25 En un pretratamiento previo antes de la activación de una superficie con un agente de activación, las superficies a tratar pueden limpiarse primero de modo alcalino, decaparse con ácido y/o enjuagarse con agua y opcionalmente ponerse en contacto con una composición para el pretratamiento; esto último principalmente para formar una capa de conversión. Luego, las superficies tratadas y/o recubiertas de esta manera pueden recubrirse opcionalmente con un imprimador y/o con una capa protectora opcionalmente deformable, principalmente con un imprimador protector contra la corrosión, y/o engrasadas opcionalmente. Un engrase sirve principalmente para la protección temporal de las superficies principalmente metálicas tratadas y/o recubiertas, principalmente, por ejemplo, si van a ser almacenados temporalmente.

30 Fundamentalmente, cualquier tipo de pretratamiento es posible como 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 circonio, partículas de zinc, ácidos tales como ácidos vinilfosfónicos, sal de metal, silicato de sodio y/o polímero orgánico.

40 En muchas realizaciones, las superficies de sustratos metálicos y/o de recubrimientos metálicos deben limpiarse primero, por ejemplo, mediante una limpieza alcalina tal como, por ejemplo, desengrasante y/o por decapado ácido, en cuyo caso se enjuaga con agua luego. Cuando un sustrato metálico está recién hecho y/o cuando un recubrimiento metálico está recién aplicado, generalmente no es necesario limpiarlo. Por otro lado, se recomienda en muchas formas de realización, limpiar también otros tipos de superficies como, por ejemplo, de plásticos, por ejemplo, de suciedad y polvo, y opcionalmente aplicar tratamiento antiestático.

45 La activación sirve para preparar los sustratos para ser recubiertos con una capa secuencial, en donde la al menos una sustancia activadora de la capa de activación o de la capa de activación que permanece después del enjuague contribuye a una sedimentación, una precipitación inducida por sal y/o una precipitación de partículas, por lo que se forma una capa secuencial. En muchas formas de realización es deseable que la capa secuencial tenga el mayor espesor de película seca posible y, si es posible, se forme en una etapa del procedimiento.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, se forma al menos una capa de activación con el agente de activación acuoso que contiene al menos una sustancia activadora. La capa de activación es preferiblemente resistente a la eliminación por lavado.

50 Principalmente, cada capa de activación puede formarse con un agente acuoso de activación a base de polielectrolitos catiónicos y/o sales con efecto catiónico.

55 El agente de activación y/o la capa de activación formada a partir del mismo contiene(n) como sustancia(s) activadora(s) al menos un polielectrolito, al menos un polielectrolito modificado químicamente, al menos una sal inorgánica, al menos una sal orgánica, al menos un agente formador de complejos, al menos un complejo, al menos un ácido y/o al menos una base, los cuales no interfieren entre sí. La al menos una sustancia activadora actúa preferiblemente como agente de sedimentación, como un agente de precipitación inducida por sal y/o como agente de precipitación.

Los polielectrolitos aquí son preferiblemente compuestos catiónicos hidrosolubles, usualmente con una gran longitud de cadena. Son, principalmente, un polímero y/o copolímero orgánico que tiene una cadena, un esqueleto y/o un dendrímero. En muchas formas de realización, son polímeros ramificados y/o lineales y/o copolímeros ramificados y/o lineales. Los polielectrolitos tienen muchos pesos moleculares en el intervalo de 200 g/mol a 20 millones de g/mol, preferiblemente en el intervalo de 500 g/mol a 12 millones de g/mol, de 2.000 g/mol a 8 millones de g/mol o 12.000 g/mol a 5 millones de g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 50.000 g/mol a 3 millones de g/mol o de 200.000 g/mol a 2 millones de g/mol. En algunas formas de realización, los polielectrolitos pueden tener pesos moleculares en el intervalo de 1.000 a 800.000 g/mol, de 8.000 a 300.000 g/mol, o de 30.000 a 150.000 g/mol. En algunas otras formas de realización, los polielectrolitos pueden tener pesos moleculares en el intervalo de 12.000 a 16.000.000 g/mol, 28.000 a 14.000.000 g/mol, 80.000 a 9.500.000 g/mol, o 120.000 a 7.000.000 g/mol. En este caso, puede ser útil tomar medidas para mejorar la resistencia al enjuague de los polielectrolitos altamente hidrosolubles, por ejemplo, con modificación química del polielectrolito, mediante la adición de un auxiliar de fijación como, por ejemplo, un promotor de adhesión y/o un espesante, con un secado intermedio y/o con una reticulación del polielectrolito. Particularmente preferido es un secado intermedio antes del enjuague, principalmente si los polielectrolitos catiónicos no son modificados químicamente y si no se toman otras medidas para aumentar la resistencia al enjuague.

Si el polielectrolito es un quitosano o quitosano químicamente modificado, por ejemplo, con silano/silanol/silano, se prefiere que el pH de la composición acuosa esté en el intervalo de 1,5 a 12, preferiblemente de 2 a 7 o de 3 a 6, que su concentración esté en el intervalo de 0,001 a 2% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 1,5% en peso o de 0,05 a 1% en peso y/o que el peso molecular del quitosano esté en el intervalo de 161 g/mol a 4.000.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 5.000 g/mol a 3.000.000 g/mol o de 150.000 g/mol a 2.000.000 g/mol.

Principalmente, al menos un polielectrolito y/o al menos un constituyente de un polielectrolito pueden modificarse químicamente, por ejemplo, con grupos de adhesión, por ejemplo, a partir de una reacción de un polielectrolito y/o el precursor de un polielectrolito con un agente de adhesión y/o con grupos promotores de la adhesión, por ejemplo, admitiendo grupos químicos y/o integrándose al polímero y/o copolimerizándose.

Como modificaciones de los polielectrolitos, han demostrado ser particularmente útiles los polielectrolitos con grupos de adhesión.

Como grupos de adhesión, que promueven la adhesión en un polielectrolito catiónico, pueden servir grupos químicos seleccionados del grupo compuesto por 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(alcoholes vinílicos), polifenoles, polioles con al menos un residuo de alquilo y/o arilo, carolactama, ácidos fosfóricos, fosfatos, ésteres de epóxidos, ácidos sulfónicos, sulfonatos, ácidos vinilosulfónicos, ácidos vinilofosfónicos, catecol, silanos y los silanos y/o siloxanos formados a partir de los mismos, tales como aquellos a base de alcoxisilanos, aminosilanos, epoxisilanos y vinilosilanos, triazinas, tiazoles, tiazinas, ditiizinas, acetales, hemiacetales, quinonas, ácidos grasos saturados, ácidos grasos insaturados, resinas alquídicas, ésteres, poliésteres, éteres, glicoles, éteres cíclicos, éteres corona, anhídridos, polisacáridos seleccionados de pectinas, alginatos, glucógeno, amilosas, amilopectinas, calosas, celulosas y hemicelulosas así como de acetilacetonas y beta-diceto-grupos, grupos carbonilo y grupos hidroxilo. Aquí debe considerarse que, aunque los grupos funcionales (por ejemplo, los alcoholes) son idénticos en diferentes grupos de adhesión mencionados, pueden ocurrir diferencias en la adhesión debido a la estructura terciaria. Fundamentalmente, los grupos de adhesión pueden unirse covalentemente mediante reacciones de adición y/o sustitución con reacciones usuales conocidas por los expertos en la técnica como, por ejemplo, respectivamente mediante al menos una reacción de esterificación, un acoplamiento, un doble enlace y/o un alcohol a un polielectrolito. Como silanos, incluidos los silanoles y/o siloxanos (= silanos/silanoles/siloxanos) correspondientes formados a partir de los mismos, son adecuados principalmente los alcoxisilanos que tienen al menos un grupo epoxi, al menos un grupo isocianato y/o al menos un doble enlace que actúa como radical. Preferiblemente, para formar una capa de activación, al menos un polielectrolito modificado que ha sido modificado con un silano/silanol/siloxano con un grado de condensación en el intervalo de 1 a 30, o de 1 a 20 unidades de monómero por molécula. En general, estos compuestos de silicio, en este caso, por ejemplo, pueden acoplarse/ser acoplados respectivamente a través de al menos un grupo amino, un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo isocianato, un grupo epoxi y/o a través de al menos un doble enlace a la cadena, la columna vertebral y/o el dendrímero del polielectrolito.

Como derivados de polielectrolitos han mostrado buenos resultados principalmente los electrolitos con grupos silano/silanol/siloxano, polisiloxano, carboxilato, hidroxilo, fosfato, fosfonato, sulfonato, urea, uretano y/o aromáticos y sus oligómeros, polímeros y copolímeros con polímeros hidrófugos de cadena media y/o larga (= con más de 4 átomos de C), polielectrolitos modificados como, por ejemplo, polietileniminas modificadas de esta manera. Los derivados también pueden ser diversos copolímeros tales como, por ejemplo, principalmente por adición durante la polimerización de grupos de acoplamiento, conocidos por el experto en la materia, principalmente de aziridinas con principalmente epóxidos, alcoholes, amidas, ésteres, isocianatos, iminas, ácidos carboxílicos, tioles, acrilatos, metacrilatos, vinilos polifuncionales, sustancias con dobles enlaces y/o triples enlaces reactivos.

Sorprendentemente, se ha encontrado que, en algunas combinaciones con una composición catiónica acuosa, según la estabilización de una composición acuosa previamente nombrada, para formar una capa secuencial los

polielectrolitos individuales pueden actuar tanto catiónicamente como aniónicamente, en términos de su efecto. Es decir, en el caso de sales iguales, fundamentalmente la parte catiónica una vez y la parte aniónica una vez pueden afectar el recubrimiento secuencial.

5 Si la composición acuosa para formar la capa secuencial se estabiliza catiónicamente, la parte aniónica de la sal provoca la precipitación, por ejemplo. Si la composición acuosa para formar la capa secuencial se estabiliza aniónicamente, la porción catiónica de la sal provoca la sedimentación, por ejemplo.

10 En este caso, el tipo de estabilización decide si, por ejemplo, el efecto de sedimentación de la sal es de naturaleza aniónica o catiónica y si están presentes sales con efecto aniónico o catiónico. Porque en este caso los emulsionantes presentes también deciden sobre el efecto aniónico o catiónico y/o los grupos iónicos como, por ejemplo, carboxilatos, también presentes, deciden sobre el efecto aniónico o, por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario deciden sobre la acción catiónica. Los emulsionantes son parte o incluso parte principal de la estabilización de las partículas y/o las dispersiones, que pueden presentarse en forma aniónica o catiónica. La estabilización iónica proviene de grupos iónicos incorporados directamente en el polímero y/o de emulsionantes iónicos. Los emulsionantes tienen una parte hidrofílica que tiene un carácter catiónico o un carácter aniónico y, por lo tanto, deciden si las partículas estabilizadas por ellos y/o la dispersión estabilizada por ellos tienen un carácter aniónico o catiónico.

15 Como sales se pueden usar preferentemente boruros, boratos, carburos, carbonatos, bicarbonatos, cromatos, dicromatos, haluros, por ejemplo, fluoruros, cloruros, bromuros, bromatos, y/o yoduros, yodatos, cloratos, hidróxidos, permanganatos, molibdatos, niobatos, óxidos, hidróxidos, nitruros, nitratos, nitritos, fosfuros, fosfatos tales como, por ejemplo, aminoetil-dihidrogenofosfatos, ortofosfatos, hidrogenofosfatos, dihidrogenofosfatos, glicerofosfatos y hexahalofosfatos, fosfonatos, siliciuros, silicatos, sulfitos, hidrosulfitos, sulfatos, sulfatos de hidrógeno, tiosulfatos, sulfuros, hidrosulfuros, ditionatos, peroxodisulfatos, tantalatos, titanatos, volframatos, zincatos, citraconatos, azidas, aluminatos, ferratos, estanatos y/o sus derivados, persales, sales con varios componentes aniónicos o con varios componentes catiónicos, amidas, sales con al menos un grupo alquilo, sales de ácidos grasos saturados que tienen una cadena lineal de alquilo con 3 a 29 átomos de carbono en la cadena, sales de ácido graso insaturado con una cadena lineal de alquilo con 10 a 23 átomos de C en la cadena, sales de ácido poliinsaturado con una cadena lineal de alquilo con 17 a 21 átomos de C en la cadena, sales de ácido graso saturado con una cadena ramificada de alquilo con 3 a 19 átomos de C en la cadena y/o sus derivados, así como principalmente acetatos, acetonatos, acetilacetatos, benzoatos, butiratos, isobutiratos, carbamatos, caproatos, cinamatos, citratos, cianuros, cianatos, tiocianatos, formiatos, fumaratos, glutaratos, lactatos, malatos, malonatos, alquilmalonatos, oxalatos, propionatos, pivalatos, gluconatos, lauratos, linoleatos, maleatos, miristatos, oleatos, palmitatos, picratos, sacaratos, salicilatos, estearatos, succinatos, tartratos, tionatos, valeratos y/o derivados de los mismos.

20 Las sales aniónicas o catiónicas particularmente preferidas son acetatos, amidas, cianatos, tiocianatos, cianuros, butiratos, cinamatos, citratos, formiatos, fumaratos, glutaratos, isobutiratos, lactatos, malatos, malonatos, oxalatos, propionatos y/o pivalatos de cationes polivalentes. Los más preferidos son acetatos y formiatos de cationes polivalentes como, por ejemplo, acetato de calcio, formiato de calcio, acetato de aluminio y formiato de aluminio. Las sales preferidas y generalmente con efecto tanto aniónico, como también catiónico son las que se mencionan a continuación, en cuyo caso el tipo de estabilización decide sobre su efecto:

25 acetato de aluminio, acetilacetato de aluminio, benzoato de aluminio, boruro de aluminio, dietilmalonato de aluminio, fluoruro de aluminio, fluorosilicatos de aluminio, hidróxido de aluminio, oxalato de aluminio, óxido de aluminio, fosfato de aluminio, salicilato de aluminio, silicato de aluminio, sulfato de aluminio, sulfato de aluminio-amonio hidrato, pentaborato de aluminio, peroxiborato de aluminio, tetraborato de aluminio,

30 sulfato de amonio, borato de amonio, fosfato de amonio-calcio, carbamato de amonio, bicarbonato de amonio, cloruro de amonio, cloro-estanoato de amonio, cromato de amonio, peroxicromato amonio, bromo-sulfato de amonio, cloruro de amonio-cobre, fluoroborato de amonio, fluosilicato de amonio, yodato de amonio, sulfato de amonio-hierro, cloruro de amonio-magnesio, fosfato de amonio-magnesio, sulfato de amonio-magnesio, fosfato de amonio-manganeso, permanganato de amonio, fosfato de amonio-manganeso, molibdato de amonio, miristato de amonio, oxalato de amonio, oxaloferrato de amonio, palmitato de amonio, peryodato de amonio, fosfato de amonio, fosfomolibdato de amonio, fosfolvolframato de amonio, picrato de amonio, sulfato de amonio-tierras raras, sacarato de amonio, sulfito de amonio, tartrato de amonio, tionato de amonio, vanadato de amonio,

35 acetato de calcio, hidrato de calcio, aluminato de calcio, benzoato de calcio, metaborato de calcio, boruro de calcio, carbonato de calcio, cloruro-aluminato de calcio, cloruro-fluoruro-fosfato de calcio, cromato de calcio, cromuro de calcio, cinamato de calcio, citrato de calcio, ferrita de calcio, fluosilicato de calcio, fluoruro de calcio, formiato de calcio, fumarato de calcio, gluconato de calcio, glicerofosfato de calcio, hidróxido de calcio, yodato de calcio, isobutirato de calcio, lactato de calcio, laurato de calcio, linoleato de calcio, carbonato de calcio-magnesio, silicato de calcio-magnesio, malato de calcio, maleato de calcio, malonato de calcio, butirato de calcio, molibdato de calcio, oleato de calcio, oxalato de calcio, óxido de calcio, palmitato de calcio, fenóxido de calcio, fosfato de calcio, fosfito de calcio, quinato de calcio, silicato de calcio, salicilato de calcio, siliciuro de calcio, estearato de calcio, succinato de calcio, sulfato de calcio, tartrato de calcio, tionato de calcio, volframato de calcio, valerato de calcio,

acetilacetato de hierro, boruro de hierro, carburo de hierro, carbonato de hierro, carbonilo de hierro, cromuro de hierro, citrato de hierro, fluoruro de hierro, yodato de hierro, lactato de hierro, nitruro de hierro, nitrosocarbonilo de hierro, oxalato de hierro, oleato de hierro, óxido de hierro, fosfato de hierro, fosfuro de hierro, fosfito de hierro, silicato de hierro, siliciuro de hierro, sulfato de hierro, sulfuro de hierro, tartrato de hierro,

5 antimonuro de magnesio, benzoato de magnesio, borato de magnesio, bromato de magnesio, carbonato de magnesio, cromuro de magnesio, citrato de magnesio, fluoruro de magnesio, formiato de magnesio, hidróxido de magnesio, yodato de magnesio, lactato de magnesio, laurato de magnesio, molibdato de magnesio, miristato de magnesio, oleato de magnesio, oxalato de magnesio, óxido de magnesio, palmitato de magnesio, fosfato de magnesio, silicato de magnesio, siliciuro de magnesio, estearato de magnesio, sulfato de magnesio, sulfuro de magnesio, tartrato de magnesio,

10 benzoato de manganeso, carbonato de manganeso, cromuro de manganeso, citrato de manganeso, fluoruro de manganeso, glicerofosfato de manganeso, hidróxido de manganeso, lactato de manganeso, oxalato de manganeso, óxido de manganeso, fosfato de manganeso, silicato de manganeso, siliciuro de manganeso, sulfuro de manganeso, tartrato de manganeso, bromuro de molibdeno, carburo de molibdeno, carbonilo de molibdeno, cloruro de molibdeno, hidrotetraclorohidróxido de molibdeno, hidróxido de molibdeno, yoduro de molibdeno, óxido de molibdeno, fosfato de molibdeno, sulfuro de molibdeno,

15 carburo de titanio, nitruro de titanio, óxido de titanio, fosfuro de titanio, sulfato de titanio, sulfuro de titanio, boruro de volframio, bromuro de volframio, carburo de volframio, carbonilo de volframio, yoduro de volframio, óxido de volframio, fosfuro de volframio, siliciuro de volframio, sulfuro de volframio,

20 acetato de zinc, aluminato de zinc, benzoato de zinc, butirato de zinc, caproato de zinc, carbonato de zinc, cromato de zinc, citrato de zinc, fluoruro de zinc, formiato de zinc, hidróxido de zinc, yodato de zinc, lactato de zinc, laurato de zinc, permanganato de zinc, oleato de zinc, oxalato de zinc, óxido de zinc, fosfato de zinc, salicilato de zinc, silicato de zinc, sulfuro de zinc, tartrato de zinc, telurato de zinc, valerato de zinc,

25 bromuro de circonio, carburo de circonio, carbonato de circonio, fluoruro de circonio, nitruro de circonio, óxido de circonio, fosfuro de circonio, silicato de circonio y/o sus derivados.

30 Para sales con efecto aniónico y catiónico, es válido que, preferiblemente en la etapa III, la capa de activación se forma con al menos una sustancia de activación seleccionada del grupo que consiste en sales de melamina, sales nitrosas, sales de oxonio, sales de amonio, sales con cationes de nitrógeno cuaternario, sales de derivados de amonio y sales metálicas que, en caso de sales con efecto catiónico, como componente catiónico, presentan al menos un elemento polivalente y en caso de sales con efecto aniónico, como componente aniónico, presentan al menos un elemento monovalente. Aquí la capa de activación se forma de modo particularmente preferido con al menos una sustancia de activación en caso de sales con efecto catiónico que se seleccionan del grupo compuesto por sales metálicas de Al, B, Ca, Fe, Mg, Mn, Mo, Ti, W, Mn, Zn y Zr y en caso de sales preferentemente con efecto aniónico que se seleccionan del grupo compuesto por sales metálicas de Li, Na y K.

35 El polielectrolito catiónico y/o los agentes de activación que contienen sales con efecto catiónico pueden asumir valores de pH muy diferentes, preferiblemente aquellos en el intervalo de 3 a 12, principalmente valores de pH en el intervalo de 4 a 11 o 6 a 10. El valor de pH aplicable de las sustancias de activación es en parte muy específico para una sustancia y se conoce de manera fundamental.

40 La composición acuosa (= agente de activación) para formar la capa de activación tiene preferiblemente un valor de pH en el intervalo de 2 a 12, de 3 a 11 o de 3,5 a 10, y a menudo es ventajoso no decapar, o no decapar mucho, y solubilizar la superficie del sustrato (valores altos o bajos de pH decapan y crean superficies metálicas activadas de buena reactividad). Principalmente, cuando el agente de activación contiene al menos un polielectrolito catiónico, su pH está preferiblemente en el intervalo de 3 a 9 o 4 a 8, más preferiblemente de 5 a 7. Principalmente, si contienen al menos una sal con efecto aniónico o al menos una sal con efecto catiónico, su pH está preferentemente en el intervalo de 3 a 8 o de 5 a 12, más preferiblemente en el intervalo de 4 a 11 o de 5 a 10. La composición con la cual se aplica un agente de activación tiene preferiblemente un valor de pH en el intervalo de 4 a 7.

En la selección del valor de pH y de la concentración de la composición del agente de activación se prefiere que sea una solución estable, que sea una dispersión estable y/o que, al valor de pH seleccionado y a su concentración, el polielectrolito se encuentre todavía en forma de policationes y no solo en forma de moléculas sin carga.

50 Además, en caso de necesidad, los agentes de activación pueden contener, además de agua y sustancias de activación, sustancias adicionales como, por ejemplo, alcoholes y/o espesantes como, por ejemplo, celulosa, polisacáridos, goma welan, goma xantano y/o polisiloxanos, preferiblemente en un contenido total en el intervalo de 0,05 a 10 g/L o de 0,3 a 6 g/L. Además, el agente de activación y/o la capa de activación también pueden contener otras sustancias como, por ejemplo, rellenos, mezclas, como materiales composite y auxiliares, por ejemplo, sustancias formadoras de capas tales como filosilicatos, agentes de ajuste del pH, promotores de adhesión tales como, por ejemplo, silanos, agentes humectantes como, por ejemplo, tensioactivos, estabilizantes, agentes tixotrópicos, espesantes, agentes humectantes, desespumantes, conservantes, biocidas y/o medios para ajustar el pH a valores

55

más bajos y/o más altos. Además, en algunas formas de realización, el agente de activación y/o la capa de activación también pueden contener preferentemente, en cada caso, al menos un polímero orgánico, al menos una amina, al menos un tipo de partículas inorgánicas y/u orgánicas y/o al menos un colorante.

5 Preferiblemente, las sustancias del agente de activación y/o la capa de activación, principalmente los polielectrolitos, son en gran parte hidrosolubles o completamente hidrosolubles. O al menos una parte de las diversas sustancias del agente de activación y/o la capa de activación es hidrosoluble. Entonces puede ser difícil preparar una capa de activación a prueba de enjuague. Principalmente, la hidrosolubilidad, pero también el comportamiento higroscópico y/o el comportamiento promotor de la corrosión de las soluciones de electrolitos acuosas eléctricamente conductoras han contribuido al hecho de que en el campo industrial de protección contra la corrosión los polielectrolitos rara vez se
10 utilizan como componentes principales de un recubrimiento protector contra la corrosión.

Preferiblemente, el agente de activación tiene un contenido de al menos una sustancia de activación tal como un polielectrolito y/o sal en el intervalo de 90 a 100% en peso o de 95 a 99% en peso de sólidos e ingredientes activos.

15 El contenido de al menos una sustancia de activación en la primera composición acuosa (= agente de activación) a menudo está en el intervalo de 0,01 a 500 g/L. Preferiblemente, este contenido varía de 1 a 400 g/L, de 3 a 300 g/L, de 5 a 240 g/L, de 8 a 180 g/L, de 12 a 150 g/L, de 18 a 120 g/L, de 24 a 96 g/L o de 30 a 70 g/L. En algunas formas de realización, este contenido varía de 0,5 a 200 g/L, de 0,8 a 150 g/L, de 1,2 a 120 g/L, de 2 a 90 g/L, de 4 a 80 g/L, de 5 a 70 g/L, de 6 a 60 g/L, de 8 a 50 g/L, de 10 a 40 g/L o de 20 a 30 g/L. El contenido de al menos una sustancia de activación y de las otras sustancias sólidas e ingredientes activos contenidos en la primera composición acuosa a menudo está en el intervalo de 0,01 a 500 g/L. Preferiblemente, este contenido se encuentra en el intervalo de 1 a 420
20 g/L, de 3 a 320 g/L, de 5 a 260 g/L, de 8 a 210 g/L, de 12 a 170 g/L, de 18 a 140, g/L, de 24 a 110 g/L, de 30 a 90 g/L o de 40 a 65 g/L El agente de activación tiene preferiblemente un contenido de polielectrolitos y/o sales con efecto iónico en el intervalo de 90 a 100% en peso o de 95 a 99% en peso de los sólidos e ingredientes activos. El agente de activación tiene preferiblemente un contenido de al menos un polielectrolito catiónico en el intervalo de 0,02 a 400 g/L, de 1 a 250 g/L, de 10 a 180 g/L, de 30 a 140 g/L o de 50 a 110 g/L, pero en algunas formas de realización en el
25 intervalo de 0,5 a 60 g/L, de 2 a 40 g/L o de 6 a 25 g/L.

El agente de activación tiene preferiblemente un contenido de al menos una sal con efecto aniónico o catiónico en el intervalo de 5 a 500 g/L, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 360 g/L, de 25 a 280 g/L, de 40 a 230 g/L, de 60 a 180 g/L o de 85 a 140 g/L, pero en algunas formas de realización un contenido en el intervalo de 15 a 130 g/L, de 30 a 100 g/L o de 45 a 65 g/L .

30 En las sales debe prestarse atención a un contenido suficientemente alto para poder formar una capa de activación y no solo una capa ineficiente, demasiado delgada o casi ninguna capa, porque las sales a menudo tienen que alcanzar su concentración de saturación en la solución acuosa para formar una capa de activación.

Si el contenido total de sustancias de activación en el agente de activación es inferior a 0,01 g/L, habitualmente se deposita una capa de activación demasiado baja. Si el contenido total de sustancias o sustancias de activación en el agente de activación es superior a 500 g/L, la solución se vuelve habitualmente demasiado viscosa para permitir un recubrimiento homogéneo de la pieza de trabajo.
35

En total, cuando se aplica la activación en algunas formas de realización para la fabricación en masa, debe prestarse atención a que tanto el pH de la solución de baño del agente de activación, como también el contenido de sólidos e ingredientes activos de las sustancias de activación en el procedimiento de acuerdo con la invención se mantengan constantes en intervalos estrechos, como $\pm 0,5$ puntos en el caso de pH y/o $\pm 20\%$ o $\pm 10\%$ en el caso de contenido de sólidos e ingredientes activos. Si se observan los límites descritos anteriormente al aplicar la activación, puede tener lugar una formación de capa particularmente uniforme y reproducible. Además, de preferencia se presta atención a que no se arrastren fracciones de la solución detergente a la cubeta de activación. El recubrimiento con una capa de activación puede efectuarse preferiblemente a temperaturas entre 5 y 95 °C, más preferiblemente a temperatura ambiente o a temperaturas entre 15 y 50 °C. En este caso, en varias formas de realización, el sustrato puede tener una temperatura en el intervalo de 10 a 180 °C y, principalmente, en el intervalo de 40 a 120 °C o de 60 a 90 °C.
40
45

La capa de activación puede aplicarse, por ejemplo, mediante laminación, imprimación, recubrimiento con cuchilla, inyección, aspersion, untado y/o inmersión; por ejemplo, también mediante inmersión a temperatura elevada de la composición acuosa y/o del sustrato, y opcionalmente mediante compresión posterior, por ejemplo, con un rodillo.
50 También se prefiere particularmente una aplicación mediante un procedimiento de inmersión para este contacto y recubrimiento. Para determinados procedimientos y plantas industriales es particularmente ventajoso si se forma al menos una capa de activación a prueba de enjuague sobre el sustrato. La capa de activación resistente al enjuague también puede formarse a partir de al menos dos capas de activación aplicadas sucesivamente, opcionalmente con un secado intermedio después de la aplicación de la primera capa de activación, en cuyo caso estas capas de activación y sus agentes de activación tienen opcionalmente composiciones químicas diferentes.
55

Al enjuagar los sustratos recubiertos con agente de activación, la capa de activación a menudo debe eliminarse lo menos posible y no debe eliminarse por completo. Por lo tanto, es ventajoso si la capa de activación es suficientemente resistente al enjuague para las plantas y secuencias procedimentales utilizados. Al enjuagar la capa de activación, se

requiere que esta no se disuelva y/o se desprenda completamente durante el enjuague. Por lo tanto, se desea que la capa de activación sea suficientemente resistente al enjuague para que aún tenga un espesor de capa residual después del enjuague (= capa de activación remanentes).

5 En este caso, se prefiere particularmente aplicar una capa de activación que sea tan resistente al enjuague como sea posible. La resistencia al enjuague está influenciada favorablemente, por ejemplo, por la etapa de secado intermedio después de la activación, por la modificación química de los polielectrolitos, por la selección de sales/iones/compuestos polivalentes y/o por la selección de sales poco solubles. Por otro lado, la resistencia al enjuague de la capa de activación también puede incrementarse significativamente secando de modo intermedio la capa de activación antes del enjuague. El secado intermedio puede ser en este caso un secado superficial o un secado sustancial o completo. Alternativamente, puede ser recomendable calentar la capa de activación antes del enjuague, para modificarla químicamente al menos en parte, por ejemplo, mediante intercambio iónico como, por ejemplo, formando una sal poco hidrosoluble, principalmente en la superficie de la capa de activación y/o fijarla. Además, la capa de activación de enjuague puede tener una temperatura diferente y/o un pH diferente al del líquido de enjuague. Cualquier variante y cualquier combinación de todas estas medidas puede ayudar a reducir o incluso evitar el desgaste del agente de activación particularmente bien hidrosoluble de la capa de activación.

10 Un tipo de mejoramiento de la resistencia al enjuague de la capa de activación puede efectuarse con promotores de la adhesión y/o grupos químicos promotores de la adhesión. Una segunda posibilidad es el uso de un voltaje eléctrico auxiliar al aplicar una capa de activación, por ejemplo, de menos de 100 V, o menos de 60 V, o menos de 30 V, o 5 V, en cuyo caso se usa un voltaje eléctrico opcionalmente solo como voltaje auxiliar, pero se provoca una falla. En este caso, particularmente se prefiere aplicar un voltaje auxiliar de menos de 2,5 V, de menos de 1 o de menos de 0,5 V, principalmente en forma de voltaje continuo, en cuyo caso casi no fluye una corriente. En el caso del flujo de corriente, la intensidad de corriente es menor que 0,1 A/dm² o, preferiblemente menor que 0,01 A/dm². En este caso, la tensión auxiliar, por ejemplo, puede causar una migración de iones, pero un no asentamiento, una precipitación ni una precipitación inducida por sales. Esta tensión auxiliar puede acelerar y/o mejorar la formación de la capa. En la mayoría de las formas de realización, sin embargo, no se aplica voltaje eléctrico desde el exterior. Si se va a aplicar una laca de inmersión, es posible trabajar sin corriente o, si es necesario, solo con una tensión eléctrica auxiliar, pero la tensión eléctrica auxiliar, a diferencia de una laca por electrodeposición, no se utiliza para sedimentar, precipitar, o precipitar por inducción de sales, una composición acuosa. Por lo visto, un voltaje auxiliar eléctrico causa una migración de partículas y, por lo tanto, un incremento en la concentración, por ejemplo, de la sustancia que va sedimentarse y/o de las partículas que van a coagularse, pero no provoca una separación del agua y de las sustancias contenidas aquí debido al campo eléctrico y a la corriente eléctrica, como en el caso de un lacado por electrodeposición. Además, un líquido de enjuague también puede contener un agente auxiliar de fijación para fijar y/o modificar el agente de activación, por ejemplo, mediante un intercambio de sales.

20 Dado que una parte del recubrimiento recién hecho a menudo se enjuaga durante un procedimiento de enjuague, es ventajoso comprobar los contenidos restantes de elementos químicos, por ejemplo, en la capa de activación mediante análisis de fluorescencia de rayos X (ARF), principalmente antes de aplicar un recubrimiento secuencial. Aquí, el límite de detección inferior para los elementos silicio, titanio, circonio o manganeso muestra el valor límite inferior en el orden de magnitud de 1 mg/m². Por lo tanto, al aplicar condiciones procedimentales estandarizadas como en los ejemplos, la resistencia al enjuague de la capa de activación también puede evaluarse por medio de los valores de medición del RFA.

35 En un procedimiento preferido según la invención, en la etapa III la capa de activación puede formarse con al menos una sustancia de activación seleccionada entre polielectrolitos catiónicos del grupo compuesto por polifenoles, polialilaminas que incluyen las polidialilaminas y politrialilaminas, polietileniminas que incluyen las polidietileniminas y politrietileniminas, polivinilaminas que incluyen las polidivinilaminas politrivinilaminas, polivinilpiridinas, quitosanos, sus derivados, sus modificaciones y al menos al menos un grupo adhesivo y/o con al menos un silano/silanol/siloxano, sus copolímeros y mezclas de los mismos.

40 Como ejemplos de compuestos específicos se pueden mencionar: policloruro de dialildimetilamonio, policloruro de vinilamonio, policloruro de etileniminamonio. Como derivados de estos polielectrolitos es posible, principalmente, proveer polielectrolitos modificados con grupos adhesivos.

50 En un procedimiento preferido de la invención, la capa de activación puede estar formada con un medio de activación de una composición acuosa que comprende al menos un polímero y/o copolímero orgánicos disueltos en agua permanentemente catiónicos y/o latentemente catiónicos, que presentan una cadena, un esqueleto y/o un dendrímico a base de polietilenimina, polivinilamina y/o quitosano, y/o sus derivados y/o modificaciones de los mismos, en cuyo caso se forma una capa de activación que contiene al menos un polímero y/o copolímero catiónico permanentemente catiónico latentemente. En un procedimiento preferido de la invención, la capa de activación puede formarse con un agente de activación seleccionado a partir de polímeros, copolímeros de al menos dos polímeros y/o copolímeros seleccionados de aquellos de polietileniminas, polivinilaminas, quitosanos y derivados de estos polímeros y copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos.

En un procedimiento preferido de la invención, la capa de activación se puede formar con un agente de activación de polietilenimina, polietilenimina modificada con silano/silanol/siloxano, polivinilamina, con polivinilamina modificada con silano/silanol/siloxano, quitosano, quitosano modificado con silano/silanol/siloxano y sus mezclas y/o copolímeros.

5 Sustancias de activación particularmente preferidas en un agente de activación catiónico son polietilenimas, polivinilaminas, polialilaminas, quitosanos y sus derivados, sales de melamina, sales nitrosas, sales de oxonio, sales de amonio, sales con cationes de nitrógeno cuaternario, sales de derivados de amonio y sales de metales que, como componente catiónico, presentan un elemento polivalente y preferentemente un elemento seleccionado del grupo de Al, B, Ca, Fe, Mg, Mn, Mo, Ti, W, Zn y Zr.

10 Particularmente preferidos son aquí los cationes y las sales con estados de oxidación superiores o tan altos como sean posible, principalmente M^{2+} , M^{3+} , M^{4+} , M^{5+} y/o M^{6+} , donde M denota las fracciones catiónicas, ya que estas causan un efecto de sedimentación y/o efecto de coagulación más fuerte, cuanto mayor sea la valencia. Dichas reacciones de sedimentación también son conocidas por los expertos en la técnica del campo del tratamiento de aguas residuales para la sedimentación de fracciones orgánicas a partir de dispersiones. Sin embargo, se debe tener cuidado de que el contenido de sustancias en la composición acuosa para formar la capa secuencial, es decir, principalmente las sustancias sedimentables, precipitables por inducción de sal y/o precipitables, no se mantenga muy bajo para poder causar sedimentación, coagulación, precipitación inducida por sal y/o precipitación. Sin embargo, el límite inferior de contenido para una sedimentación, coagulación, precipitación inducida por sal y/o precipitación depende de la sustancia.

20 Las sales con efecto catiónico incluyen, por ejemplo, sales de melamina, sales nitrosas, sales de oxonio, sales de amonio, sales con cationes de nitrógeno cuaternario, sales de derivados de amonio y sales metálicas que, en calidad de componente catiónico, presentan al menos un elemento polivalente y preferiblemente al menos un elemento seleccionado del grupo de Al, B, Ca, Fe, Mg, Mn, Mo, Ti, W, Zn y Zr, en cuyo caso las sales con efecto catiónico, en calidad de contraiones aniónicos presentan preferiblemente grupos de boruro, borato, carburo, carbonato, bicarbonato, cromato, dicromato, haluro, tal como, por ejemplo, fluoruro, cloruro, bromuro, bromato y/o yoduro, yodato, clorato, hidróxido, permanganato, molibdato, niobato, óxido, hidróxido, nitruro, nitrato, nitrito, fosfuro, fosfato tal como, por ejemplo, aminoetildihidrogenofosfato, ortofosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, glicerofosfato y hexahalofosfato, fosfonato, siliciuro, silicato, hidrogenosulfito, sulfito, hidrogenosulfato, sulfato, tiosulfato, sulfuro, hidrogenosulfuro, ditionato, peroxodisulfato, tantalato, titanato, volframato, zincato, zirconato, azida, aluminato, ferrato, estanoato y/o aniones orgánicos. Otras sales con efecto aniónico preferidas son sales metálicas monovalentes y sales de amonio, principalmente sales orgánicas, particularmente preferiblemente acetatos y formiatos de amonio, litio, potasio y/o sodio.

35 Un secado intermedio de una capa de activación particularmente recién aplicada antes del enjuague es una posibilidad de configurar una capa de activación más resistente al enjuague. Este tipo de inmovilización puede conducir a que, en caso de un enjuague estandarizado, se disuelva y/o se elimine por lavado menos que en capas de activación sin secado intermedio y, por lo tanto, se encuentra disponible una capa de activación remanente más gruesa para activar posteriormente. En este caso, pueden causarse la densificación de la capa de activación, el contenido de agua bajo o ausente de la capa de activación, la formación más clara de la interfaz sobre la capa de activación, una cristalización o una cristalización más fuerte del agente de activación y/o la formación de una película y/o reticulación de las sustancias de la capa de activación. Principalmente en capas de activación a base de sal a menudo es necesario un secado intermedio.

40 De modo alternativo o adicional a un secado intermedio, puede emplearse un agente de activación que contiene al menos una sustancia modificada con grupos de adhesión, como un polielectrolito modificado con grupos de adhesión, y la capa de activación formada a partir de este también se disuelve y/o se retira por enjuague en menor medida durante el enjuague que una capa de activación con sustancias no modificadas.

45 El enjuague puede servir para eliminar el exceso de sustancias y/o contaminantes como, por ejemplo, las sales y/o el agente de activación aún no secado a pesar de la operación de secado.

Como líquido de enjuague utilizado sirve preferiblemente agua o una solución acuosa diluida, más preferiblemente agua desionizada.

50 Debido a que en las cavidades de sustratos de formas complicadas que van a recubrirse como, por ejemplo, carrocerías en la fabricación de automóviles, no se drena completamente un agente líquido como, por ejemplo, un agente de activación o una composición para formar una capa secuencial después del recubrimiento, sin una etapa de enjuague subsiguiente, por ejemplo, con un enjuague de agua, puede producirse una acumulación del agente de activación y recubrimientos excesivamente gruesos en estas cavidades y pueden producirse salpicaduras que pueden conducir a irregularidades y fallos en el lacado. Por lo tanto, es ventajoso si los sustratos recubiertos con un agente de activación y/o con una capa secuencial se enjuagan después de su recubrimiento. En este caso, principalmente se utiliza agua, agua desionizada o una solución acuosa de enjuague. La solución acuosa de enjuague puede contener, por ejemplo, una sal, un ácido, un compuesto básico y/o un adyuvante como, por ejemplo, un reticulador. De esta manera, la superficie de la capa a lavar puede ser influenciada y/o modificada químicamente.

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

5 Al enjuagar una capa de activación a prueba de enjuague es deseable que después del enjuague queden al menos 5 nm = 0,005 μm o al menos 0,02 μm del espesor de película seca original u opcionalmente producible según la teoría, ya que a menudo no está seca, o suficientemente seca, como para preparar una película seca, medida bajo el microscopio electrónico de barrido. Este espesor de capa residual suele ser suficiente para la activación. Preferiblemente permanece un grosor de la capa residual de la capa de activación que permanece después del enjuague permanece de 0,02 a 5 μm o de 0,05 a 2,5 μm o de 0,1 a 1,5 μm o de 0,2 a 1 μm . Con frecuencia, 10 aproximadamente del 5 al 95%, muchas veces del 20 al 80% o del 40 al 60% del espesor de la película seca original se elimina al enjuagar la capa de activación.

En algunas formas de realización, del 80 al 100% de la capa de activación inicial permanece en el enjuague y después del enjuague.

15 En el procedimiento de acuerdo con la invención, puede efectuarse un enjuague de la capa de activación y/o un enjuague de la capa secuencial preferiblemente con un líquido de enjuague que fluye y/o en un líquido acuoso que corre, por ejemplo, enjuagando, aspergiendo y/o sumergiendo. El enjuague puede efectuarse principalmente como enjuague por inmersión, preferiblemente sumergiendo en un baño en reposo o en movimiento, como enjuague por aspersión, por ejemplo, asperjando sobre la superficie a lavar y/o enjuagando la superficie a lavar. En cada operación de enjuague, según la necesidad, puede enjuagarse varias veces, por ejemplo, al menos una vez, con agua 20 desionizada.

Los contenidos restantes de la capa de activación que se obtienen después de al menos un enjuague con agua desionizada principalmente, dejan claro que, a pesar del enjuague intenso, se mantienen los contenidos suficientemente altos de la capa de activación de acuerdo con la invención. Estos niveles son suficientes para preparar efectivamente la superficie activada para las siguientes etapas de tratamiento.

25 De acuerdo con la invención, se encontró que, si al enjuagar permanecía una fracción tan alta como fuera posible de la capa de activación, el espesor de la deposición y la velocidad de deposición mejorarían de modo aproximadamente proporcional al espesor de la capa de activación.

Al entrar en contacto la capa de activación restante y la composición acuosa para formar la capa secuencial, se produce la activación. La activación a través de la capa de activación crea en este caso el requisito previo para una sedimentación, para precipitación inducida por sal y/o precipitación de partículas.

30 En la presente solicitud se prefiere un espesor de película seca de la capa secuencial de más de 1, de más de 2 μm , más de 4 μm , más de 6 μm , más de 8 μm , más de 10 μm , o incluso más de 12 μm .

35 Es particularmente ventajoso para determinados procedimientos y plantas industriales si se forma al menos una capa secuencial a prueba de enjuague. La al menos una capa secuencial (= capa de sedimentación), que en muchas formas de realización de preferencia también es a prueba de enjuague, también puede formarse a partir de las sustancias de al menos una capa de activación y al menos una capa secuencial. La capa secuencial también puede formarse a partir de al menos dos capas secuenciales individuales que, opcionalmente, tienen diferentes composiciones químicas.

40 Fundamentalmente, la composición acuosa para formar la capa secuencial puede aplicarse, por ejemplo, mediante laminación, imprimación, recubrimiento con cuchilla, inyección, aspersión, untado y/o inmersión, también, por ejemplo, mediante inmersión a temperatura elevada de la composición acuosa, y opcionalmente mediante compresión posterior, por ejemplo, con un rodillo. Particularmente preferido para este contacto y recubrimiento es una aplicación mediante un procedimiento de inmersión.

45 Preferiblemente, la composición acuosa para formar la capa secuencial (= capa de sedimentación) contiene al menos el 90% en peso de los sólidos y los ingredientes activos sedimentables, precipitables y/o precipitables por inducción de sal, que son estabilizados aniómicamente, zwitteriónicamente, estéricamente y/o catiónicamente, en la cual no interfieren los componentes estabilizados aniónica y catiónicamente, más preferiblemente al menos 92, 94, 96, 98, 99 o 100% en peso. Preferiblemente, la composición acuosa para formar la capa secuencial (= capa de sedimentación) contiene al menos una sustancia que puede sedimentarse, precipitarse por inducción de sal y/o precipitarse debido a la activación con las sustancias de activación de la capa de activación remanente.

50 Más preferiblemente, la composición acuosa para formar la capa secuencial contiene al menos una dispersión y/o al menos una formulación como, por ejemplo, una formulación de laca. Particularmente se prefiere que, en este caso, en la etapa VI, las composiciones acuosas sean formulaciones y/o dispersiones para formar una capa secuencial orgánica y se seleccionan del grupo compuesto por las siguientes composiciones acuosas:

A) dispersiones de partículas de polímero aniómicamente estabilizadas,

55 B) formulaciones aniómicamente estabilizadas,

- C) dispersiones de partículas de polímero estabilizadas estéricamente,
- D) formulaciones estéricamente estabilizadas,
- E) dispersiones de partículas poliméricas estabilizadas zwitteriónicamente,
- F) formulaciones zwitteriónicamente estabilizadas y mezclas de las mismas

5 o de:

- G) dispersiones de partículas poliméricas catiónicamente estabilizadas,
- H) formulaciones catiónicamente estabilizadas,
- I) dispersiones de partículas de polímero estabilizadas estéricamente,
- J) formulaciones estéricamente estabilizadas,

- 10 K) dispersiones de partículas de polímero estabilizadas zwitteriónicamente,
- L) formulaciones estabilizadas zwitteriónicamente y mezclas de las mismas.

Muy particularmente preferidas son A), B) y sus mezclas, y G) y H) y sus mezclas.

- De modo particularmente preferido, la composición acuosa para formar una capa secuencial orgánica contiene preferentemente polímeros y/o copolímeros orgánicos a base de poli(alcoholes vinílicos), poli acetato de vinilo, poli acrilatos de butilo y/u otros poli acrilatos, poliésteres de epóxido, poli acrilamidas, poliácidos acrílicos, policarbonatos, poliésteres, poliéteres, poliestireno-butadieno, poli(met)acrilatos, copolímeros de poli acetato de vinilo con acrilatos y/o copolímeros con maleinato de dibutilo y/o con ésteres vinílicos de al menos un ácido de Koch, polietilenos, policloruros de vinilo, poli acrilonitrilos, poliepóxidos, poliuretanos, poli acrilatos, polimetacrilatos, poliésteres, poliamidas, politetrafluoroetilenos, poliisobutadienos, poliisoprenos, siliconas, caucho de silicona y sus derivados. Estos están contenidos en la composición acuosa principalmente en al menos el 40% en peso de los sólidos e ingredientes activos.

- De modo particularmente preferido, la composición acuosa para formar la capa secuencial (= capa de sedimentación) contiene una dispersión que comprende al menos un tipo de partículas poliméricas estabilizadas, seleccionadas de los polímeros y/o copolímeros orgánicos mencionados anteriormente y, opcionalmente, también al menos un pigmento inorgánico inhibidor de la corrosión.

Para que pueda ocurrir una sedimentación, precipitación inducida por sal y/o precipitación, a menudo se requiere un espesor mínimo de capa de activación sobre la superficie del sustrato de al menos 5 nm de espesor de película seca.

- Con frecuencia, la composición acuosa para formar la capa secuencial después del contacto con la capa de activación tiene un pequeño contenido de sustancias de activación, que a menudo también se incorporan a la capa secuencial. Entonces, las sustancias sedimentadas también contienen las sustancias que se sedimentan.

- Preferiblemente, la composición acuosa para formar una capa secuencial tiene un contenido de sólidos e ingredientes activos en el intervalo de 1 a 60 % en peso, de 2 a 50 % en peso, de 3 a 40 % en peso, de 5 a 30 % en peso, de 6 a 24 % en peso, de 7 a 20 % en peso o de 8 a 16 % en peso de toda la composición acuosa. Su contenido de sólidos e ingredientes activos está preferiblemente en el intervalo de 10 a 600 g/L, de 18 a 480 g/L, de 24 a 360 g/L, de 28 a 320 g/L, de 32 a 280 g/L, de 36 a 240 g/L, de 40 a 200 g/L, de 44 a 160 g/L, de 48 a 120 g/L o de 52 a 80 g/L. En otras formas de realización, su contenido de sólidos e ingredientes activos está preferiblemente en el intervalo de 10 a 400 g/L, de 14 a 350 g/L, de 18 a 310 g/L, de 22 a 290 g/L, de 26 a 260 g/L, de 30 a 230 g/L, de 34 a 205 g/L, de 38 a 180 g/L, de 42 a 155 g/L, de 46 a 130 g/L, de 50 a 105 g/L o de 54 a 70 g/L.

- La composición acuosa para formar la capa secuencial y también la capa secuencial formada a partir de esta a menudo contienen predominantemente polímeros, copolímeros y/o mezclas de los mismos. Preferiblemente, en algunas formas de realización, especialmente en formulaciones, contienen de 90 a 100% en peso de los sólidos y los ingredientes activos.

- La capa secuencial contiene las sustancias sedimentadas, precipitadas por inducción de sal y/o precipitadas, opcionalmente con una fracción de las sustancias de activación, preferiblemente en un contenido en el intervalo de 90 a 100% en peso o de 95 a 99% en peso.

Las sustancias de una composición acuosa para formar una capa secuencial que pueden sedimentarse, precipitarse por inducción de sal y/o precipitarse pueden incluir muchas sustancias.

- En este caso, por ejemplo, principalmente las fracciones estabilizadas de las sustancias sedimentables de la composición acuosa se sedimentan, se precipitan por inducción de sal y/o se precipitan de esta composición acuosa, principalmente si se anula la estabilización (se desestabiliza). Es ventajoso en este caso si las sustancias de activación de la capa de activación sedimentan, precipitan inducidas por sal y/o precipitan las sustancias que van a sedimentarse en el transcurso hasta de 15 minutos o incluso hasta de 5 minutos y en este caso forman capas secuenciales que tienen en lo posible un espesor de película seca de más de 10 µm después del secado. En este caso, la estabilización de las partículas puede precipitarse por inducción de sal y opcionalmente incorporarse en la capa secuencial. Cabe señalar que, en la medida de lo posible, no se incorporan componentes corrosivos o que promuevan la corrosión en la capa secuencial. Es ventajoso formar un recubrimiento homogéneo y cerrado en calidad de una capa secuencial.
- 5
- 10 Principalmente, aquí las sustancias poliméricas estabilizadas se sedimentan. A menudo se efectúa una desestabilización de estas sustancias en este caso. Los productos sedimentados con frecuencia son amorfos a rayos X.
- Las sustancias de una composición acuosa para formar una capa secuencial que puede precipitarse por inducción de sal pueden incluir sustancias iónicas no poliméricas tales como, por ejemplo, sales. Los productos precipitados por inducción de sal a menudo son cristalinos. Es ventajoso si la sal formada presenta una baja hidrosolubilidad. En este caso, por ejemplo, un sulfato de calcio ha demostrado ser particularmente útil.
- 15
- Las sustancias de una composición acuosa para formar una capa secuencial que pueden precipitarse pueden incluir muchas sustancias, por ejemplo, todos los tipos de nanopartículas inorgánicas, coloides inorgánicos y pigmentos inorgánicos, de modo particularmente preferido partículas estabilizadas. Principalmente, por ejemplo, óxidos a base de SiO₂ y silicatos, principalmente filosilicatos, se precipitan de la composición acuosa para formar una capa secuencial. Los productos precipitados pueden ser cristalinos y/o amorfos a rayos X e hidroinsolubles. Preferiblemente, la composición acuosa para formar la capa secuencial tiene un contenido de sustancias poliméricas estabilizadas capaces de sedimentarse en el intervalo de 60 a 100% en peso de los sólidos e ingredientes activos, preferiblemente en el intervalo de 70 a 99 u 80 a 95 o 88 a 92 % en peso de sólidos e ingredientes activos. Preferiblemente, la composición acuosa para formar la capa secuencial tiene un contenido de sustancias poliméricas estabilizadas capaces de sedimentarse en el intervalo de 1 a 400 g/L o más preferiblemente de 5 a 300 g/L, de 10 a 240 g/L, de 20 a 210 g/L, de 30 a 180 g/L, de 40 a 150 g/L, de 50 a 120 g/L o de 60 a 90 g/L.
- 20
- 25
- Preferiblemente, la composición acuosa para formar la capa secuencial tiene un contenido de sustancias capaces de precipitarse por inducción de sal en el intervalo de 1 a 200 g/L o más preferiblemente de 5 a 160 g/L, de 10 a 120 g/L, de 20 a 90 g/L o de 30 a 60 g/L.
- 30
- Preferiblemente, la composición acuosa para formar la capa secuencial tiene un contenido de sustancias precipitables en el intervalo de 0,1 a 50 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 1 a 40 o de 3 a 30 o de 5 a 25 o de 8 a 21 o del 10 al 18 % en peso de las sustancias precipitadas. Preferiblemente, la composición acuosa para formar la capa secuencial tiene un contenido de sustancias precipitables en el intervalo de 1 a 200 g/L o más preferiblemente de 5 a 160 g/L, de 10 a 120 g/L, de 20 a 90 g/L o de 30 a 60 g/L.
- 35
- Preferiblemente, una composición acuosa se usa con una combinación de sustancias de activación de diferente tipo como, por ejemplo, de al menos un polielectrolito, principalmente en calidad de sustancia(s) de matriz, con al menos una sal polivalente.
- Una capa secuencial se aplica posteriormente a la al menos una capa de activación. Las composiciones utilizadas para la preparación de una capa secuencial se componen de o contienen preferiblemente al menos una dispersión acuosa, principalmente al menos una dispersión estable, y/o al menos una formulación acuosa, principalmente al menos una formulación estable, más preferiblemente una formulación de laca o una formulación de laca estable. Además de agua, esta composición puede contener opcionalmente componentes de un disolvente orgánico tal como, por ejemplo, al menos un alcohol, al menos un éter y/o un disolvente orgánico poco hidrosoluble o hidroinsoluble, como un furano, al menos un tipo de partículas inorgánicas y/u orgánicas, al menos una sustancia que influye en el pH como, por ejemplo, un ácido como los ácidos carboxílicos y/o grasos, por ejemplo ácido acético y/o ácido mineral, amoníaco, amina, sus derivados, sus estabilizantes y aditivos, incluidos los aditivos para lacas como, por ejemplo, un reticulante inorgánico y/u orgánico, un fotoiniciador, un facilitador de adhesión a base de silano/siloxano, un dispersante, un lubricante como cera, un adyuvante de formación de película, un humectante tal como a base de polisiloxano, un coloide protector, un emulsionante, un inhibidor de corrosión inorgánico y/u orgánico, un desespumante, un conservante y/o un biocida.
- 40
- 45
- 50
- En el procedimiento de acuerdo con la invención, como polímeros y/o copolímeros en la composición acuosa para formar la capa secuencial y/o en la capa secuencial formada a partir de estos, pueden usarse polímeros y/o copolímeros orgánicos, principalmente a base de resina alquídica, aminoplastos, epóxido, acrilato de etileno, (met)acrilatos de alquilo, polietileno, poliisobutileno, poliacrilonitrilo, policloruro de vinilo, poli(met)acrilato, poli(met)acrilato de alquilo como, por ejemplo, polimetacrilato de metilo, poliacetato de vinilo, polialcohol vinílico, policloruro de vinilideno, politetrafluoroetileno, poliisopreno, polipropileno, poli(met)acrilato, poliésteres, poliéteres, poliuretano, resina fenólica, policarbonato, poliamida, poliestireno, polisulfuro, siloxano hasta con aproximadamente 30 unidades de monómero por molécula (= grado de condensación), polisiloxano, poliactal de vinilo, poliactal,
- 55

5 acrilato de estireno, sus derivados, sus composiciones y/o sus mezclas. Las sustancias orgánicas a menudo se presentan en forma de partículas, especialmente en dispersiones. Una formulación puede contener, de ser necesario, al menos una dispersión. En el caso de dispersiones y de algunas formulaciones, se prefiere si éstas tienen un índice de acidez en el intervalo de 5 a 200, principalmente en el intervalo de 8 a 60 o de 10 a 35. Composiciones acuosas que se utilizan principalmente como soluciones de polímeros orgánicos y si es del caso, se secan y/o se modifican químicamente, también pueden presentar índices ácidos en el intervalo de 5 a 1000,

10 Preferiblemente, la composición acuosa para formar una capa secuencial tiene un contenido de polímeros y/o copolímeros orgánicos en el intervalo de 40 a 100 % en peso, de 46 a 98 % en peso, de 52 a 95 % en peso, de 58 a 92 % en peso, de 64 a 88 % en peso, de 68 a 82 % en peso o de 72 a 76 % en peso de sólidos e ingredientes activos de la composición acuosa. Su contenido de polímeros y/o copolímeros orgánicos está preferiblemente en el intervalo de 10 a 600 g/L, de 18 a 480 g/L, de 24 a 360 g/L, de 28 a 320 g/L, de 32 a 280 g. / L, de 36 a 240 g/L, de 40 a 200 g/L, de 44 a 160 g/L, de 48 a 120 g/L o de 52 a 80 g/L. En otras formas de realización, su contenido de polímeros y/o copolímeros orgánicos está preferiblemente en el intervalo de 10 a 400 g/L, de 14 a 350 g/L, de 18 a 310 g/L, de 22 a 290 g/L, de 26 hasta 260 g/L, de 30 a 230 g/L, de 34 a 205 g/L, de 38 a 180 g/L, de 42 a 155 g/L, de 46 a 130 g/L, de 50 a 105 g/L o de 54 a 70 g/L.

20 De modo particularmente preferido, la composición acuosa para formar la capa secuencial (= capa de sedimentación) contiene al menos un aglutinante orgánico estabilizado, al menos un pigmento inhibidor de la corrosión y opcionalmente al menos un aditivo tal como, principalmente, un espesante y opcionalmente también un bajo contenido de disolvente orgánico. En algunas formas de realización, la composición acuosa para formar la capa secuencial contendrá dos o tres aglutinantes orgánicos estabilizados, al menos un pigmento colorante, al menos un pigmento que inhibe la corrosión. En formas de realización individuales, se ha demostrado que es útil usar dispersiones poliméricas orgánicas y/o formulaciones con un contenido principalmente de grafito y/o negro de humo para reajustar el color gris típico de una laca de inmersión catódica.

25 Los polímeros y/o los copolímeros orgánicos de la composición acuosa para formar una capa secuencial están presentes principalmente en forma de dispersiones estabilizadas o como formulaciones estabilizadas. Habitualmente se presentan en forma de partículas. La estabilización se puede llevar a cabo estéricamente y/o electrostáticamente y generalmente se efectúa a través de al menos un emulsionante. Como al emplear dispersiones comerciales o formulaciones comerciales la estabilización habitualmente es desconocida y no se conocen y apenas pueden medirse el grado de estabilización ni los niveles de estabilización estérica y electrostática, el éxito en la formación de un recubrimiento secuencial, particularmente por sedimentación y coagulación, no puede predecirse, de modo que la calidad de la sedimentación, la coagulación, la precipitación inducida por sal y/o la precipitación de la capa secuencial no puede predecirse y no puede deducirse, sino solo puede determinarse experimentalmente.

30 Una estabilización de partículas en una fase acuosa como, por ejemplo, una distribución coloidal de las partículas dispersas en una fase continua se efectúa de modo estable siempre que las partículas se mantengan separadas por fuerzas repulsivas. Como mecanismos básicos de estabilización actúan aquí una estabilización electrostática y/o una estabilización estérica. Para la estabilización electrostática, en la superficie de las partículas tienen que estar presentes unas cargas. Una estabilización estérica ocurre si las macromoléculas se pegan a la superficie de la partícula y si las envolturas de las partículas no pueden meterse unas a la otra de manera esencial. Por lo tanto, las partículas se mantienen tan separadas unas de otras que, por ejemplo, una dispersión es estable. Como zwitteriónicas se designan moléculas que tienen grupos funcionales cargados tanto negativamente, como también positivamente. Los tensoactivos zwitteriónicos que pueden usarse para estabilizar partículas en soluciones acuosas tienen una parte polar y una no polar. Sustancias neutras son surfactantes no iónicos y todas las moléculas orgánicas que no portan grupos con carácter iónico.

45 En este caso, de preferencia se seleccionan respectivamente las sustancias que tienen una afinidad química entre el agente de activación y las sustancias para formar la capa secuencial y se combinan en el procedimiento de acuerdo con la invención. La composición acuosa para formar una capa secuencial y también la capa secuencial formada a partir de esta a menudo contienen predominantemente polímeros, copolímeros y/o mezclas de los mismos. En algunas formas de realización, principalmente en formulaciones, estas contienen preferiblemente de 0,1 a 45 % en peso de los sólidos e ingredientes activos en una o más sustancias inorgánicas, principalmente de 1 a 30 o de 6 a 15 % en peso.

50 Las sustancias inorgánicas, que pueden estar contenidas dependiendo de la secuencia del procedimiento, del perfil de propiedades de la capa secuencial y del uso previsto del sustrato recubierto, son preferiblemente pigmentos de color, pigmentos blancos como, por ejemplo, a base de TiO₂, colorantes amorfos, materiales de relleno, fibras inorgánicas y/o pigmentos anticorrosivos débilmente hidrosolubles como, por ejemplo aquellos a base de ácido(s) silícico(s), óxido(s) y/o silicato(s) como, por ejemplo, pigmento(s) anticorrosivo(s) que contiene(n) metal alcalinotérreo, como sílice modificada con calcio y/o silicato de metal alcalinotérreo.

55 El contenido de la composición acuosa para formar una capa secuencial puede contener 0 o 0,01 a 5 o 0,1 a 1 % en peso de la composición líquida de disolvente orgánico con respecto a la composición líquida.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, como partículas se usan los tipos más diversos de partículas, tamaños de partículas y formas de partículas.

5 Como partículas en la composición acuosa para formar la capa secuencial y/o en la capa secuencial formada a partir de la misma pueden usarse preferentemente óxidos, hidróxidos, carbonatos, fosfatos, fosfosilicatos, silicatos, sulfatos, polímeros orgánicos, incluidos copolímeros y sus derivados, ceras y/o partículas compuestas, principalmente, aquellas a base de pigmentos anti corrosivos, polímeros orgánicos, ceras y/o partículas compuestas. 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. Estas son preferiblemente partículas hidrofóbicas.

10 Las partículas hidrofóbicas también incluyen, entre otras, partículas estabilizadas en las cuales la estabilización se efectúa y/o se encuentra presente en la fase acuosa y preferiblemente puede lograrse sobre la superficie de la partícula, por ejemplo, con un emulsionante no iónico y/o iónico, con iones, con un agente de control de flujo y/o con un espesante. Las partículas compuestas tienen en una partícula una mezcla de al menos dos sustancias diferentes. Las partículas compuestas a menudo pueden tener otras sustancias con propiedades muy diferentes. Por ejemplo, pueden contener, parcial o totalmente, la composición de una laca, opcionalmente incluso con sustancias formadas en una forma no particulada como, por ejemplo, surfactante, antiespumante, dispersante, adyuvantes de lacas, otros tipos de aditivos, colorantes, inhibidores de la corrosión, pigmentos anticorrosivos débilmente hidrosolubles y/u otras sustancias que son habituales y/o conocidas para mezclas correspondientes. Tales componentes de laca pueden ser adecuados y/o usados frecuentemente, por ejemplo, para recubrimientos orgánicos para la modificación, para imprimaciones anticorrosivas y otras imprimaciones, para lacas de color, materiales de relleno y/o lacas transparentes.

20 En general, muchas veces se prefiere aquí que se usen a) una mezcla de partículas de tipo químicamente y/o físicamente diferente, b) partículas, agregados y/o aglomerados de partículas de tipo químicamente y/o físicamente diferente y/o c) partículas compuestas en la composición acuosa para formar la capa secuencial y/o en la capa secuencial formada a partir de las mismas.

25 Una imprimación anticorrosiva a menudo tiene partículas eléctricamente conductoras y, en el caso de una alta fracción de partículas de este tipo, también puede soldarse eléctricamente en caso de espesores de capa en el intervalo de, por ejemplo, 3 a 10 µm.

30 En muchos casos se prefiere que una composición acuosa que contiene partículas y/o la capa secuencial formada a partir de esta contengan, además de al menos un tipo de partículas, también al menos una sustancia no particulada, principalmente aditivos, colorantes, inhibidores de corrosión y/o pigmentos anticorrosivos débilmente hidrosolubles. Como partículas en una composición acuosa para formar la capa secuencial y/o en la capa secuencial formada a partir de esta, también pueden estar contenidas, por ejemplo, partículas coloreadas y/o eléctricamente conductoras, principalmente a base de partículas de óxido con recubrimientos eléctricamente conductores, fosforo de hierro, óxido de hierro, fullerenos y otros compuestos de carbono con estructuras similares al grafito y/o negro de humo, opcionalmente también nanocontenedores y/o nanotubos. Por otro lado, como partículas en la composición y/o en el recubrimiento formado a partir de la misma, como partículas pueden usarse aquí principalmente partículas recubiertas, partículas modificadas químicamente y/o físicamente, partículas de núcleo-envoltura, partículas compuestas de diferentes tipos de sustancias, partículas encapsuladas, nanocontenedores y/o nanotrampas.

40 En el procedimiento de acuerdo con la invención, en una forma de realización se prefiere que la composición acuosa que contiene las partículas se use para formar una capa secuencial, que la capa secuencial formada a partir de la misma y/o que el recubrimiento formado a partir de la misma, por ejemplo, mediante formación de película y/o reticulación, contenga(n), además de al menos un tipo de partículas, también al menos un colorante, un pigmento de color, un pigmento anticorrosivo, un inhibidor de la corrosión, un pigmento conductor, otro tipo de partículas, un silano/silanol/siloxano, un polisiloxano, un silazano/polisilazano, un aditivo para laca y/o un aditivo como, por ejemplo, respectivamente al menos un tensioactivo, un desespumante y/o un dispersante.

45 En el procedimiento de acuerdo con la invención se prefiere que la composición y/o el recubrimiento formado a partir de esta tenga(n), además de al menos un tipo de partículas y opcionalmente además de al menos una sustancia no particulada, parcial o completamente, una composición química para una imprimación, una laca como, por ejemplo, para un material de relleno, una laca de cubierta y/o laca transparente.

50 En el procedimiento según la invención, como partículas en la composición acuosa para formar una capa secuencial, principalmente cuando del mismo debe formarse primero una capa secuencial rica en partículas, pueden usarse principalmente partículas a base de resina alquídica, aminoplastos, epóxidos, acrilato de etileno, (met)acrilato de alquilo, polietileno, poliisobutileno, poliacrilonitrilo, policloruro de vinilo, poli(met)acrilato, poli(met)acrilato de alquilo como, por ejemplo, polimetacrilato de metilo, poliacetato de vinilo, polialcohol vinílico, policloruro de vinilideno, politetrafluoroetileno, poliisopreno, polipropileno, poli(met)acrilato, poliéster, poliéter, poliuretano, resina fenólica, policarbonato, poliamida, poliestireno, polisulfuro, siloxano con hasta aproximadamente 30 unidades monoméricas por molécula (= grado de condensación), polisiloxano, polivinilacetato, poliacetato, acrilato de estireno, derivados de los mismos, sus composiciones y/o mezclas de los mismos. Incluso en caso de películas posteriores ricas en partículas, puede ser particularmente ventajosa una formación de película del recubrimiento. Porque todas estas sustancias pueden estar presentes en forma de partículas.

- Como aditivos para los polímeros y copolímeros orgánicos en forma de partículas en muchas formas de realización se recomiendan pigmentos y/o aditivos, como los usan frecuentemente en lacas y/o imprimaciones. Preferiblemente, la composición acuosa para formar la capa secuencial tiene una viscosidad dinámica en el intervalo de 1 a 10.000 mPas, más preferiblemente tiene una viscosidad en el intervalo de 4 a 5000 o de 8 a 1200 mPas, lo más preferiblemente en el intervalo de 15 a 800, de 20 a 450, de 40 a 350 o de 60 a 250 mPa s; respectivamente medida a utilizando un viscosímetro de rotación reómetro modular compacto Physica MCR 300 de la compañía Paar Physica de acuerdo con DIN EN ISO 3219.
- El valor de pH de la composición acuosa para formar una capa secuencial puede variar ampliamente o adaptarse a los valores de pH apropiados. Este se encuentra preferiblemente en el intervalo de 4 a 12, de modo particularmente preferido en el intervalo de 6 a 11, de 7 a 10 o de 7,5 a 9.
- Una posibilidad para mejorar la deposición de una capa secuencial y/o para mejorar la capa secuencial es la modificación química de las sustancias de la capa secuencial, por ejemplo, con silano/silanol/siloxano y/u otros grupos de adhesión.
- Otra posibilidad para mejorar la deposición de una capa secuencial y/o para mejorar la capa secuencial es el uso de un voltaje auxiliar bajo durante la sedimentación, precipitación inducida por sal y/o precipitación para aplicar una capa secuencial. En este caso se aplica una tensión auxiliar de menos de 2,5 V, menos de 1 V o menos de 0,5 V, principalmente como un voltaje constante, en cuyo caso preferiblemente casi no fluye corriente. En el caso del flujo de corriente, la intensidad de corriente es de menos de 0,1 A/dm² o, preferiblemente, de menos de 0,01 A/dm². En este caso, la tensión auxiliar, por ejemplo, puede acelerar una migración de iones, pero no provoca una sedimentación, una precipitación y/o una precipitación inducida por sal. Esta tensión auxiliar puede acelerar la formación de la capa y/o mejorar la calidad de la capa. En la mayoría de las formas de realización, sin embargo, no se aplica voltaje eléctrico desde el exterior. Si se va a aplicar una laca por inmersión, es posible operar sin corriente u opcionalmente con una tensión eléctrica auxiliar, pero la tensión eléctrica auxiliar, a diferencia del caso de la laca de electrodeposición, no se utiliza principalmente para sedimentar, precipitar y/o precipitar por inducción de sal una composición acuosa. El voltaje eléctrico auxiliar aparentemente causa una migración de partículas y, por lo tanto, un aumento en la concentración, por ejemplo, de las sustancias que van a sedimentarse y/o de las partículas que van a coagularse, pero no causa una separación de agua y los sólidos contenidos en ella debido al campo eléctrico y a la corriente como al aplicar una laca de electrodeposición.
- El recubrimiento con una capa secuencial puede efectuarse preferiblemente a temperaturas de la composición entre 5 y 95 °C, de modo particularmente preferido a temperatura ambiente o a temperaturas entre 15 y 50 °C. En este caso, en varias formas de realización, el sustrato puede tener una temperatura en el intervalo de 10 a 120°C y, principalmente, en el intervalo de 25 a 95°C o de 40 a 70°C.
- El recubrimiento con la composición acuosa para formar la capa secuencial se puede llevar a cabo mediante cualquier tipo de aplicación, principalmente, por ejemplo, mediante inyección, inmersión, laminado, etc.
- En algunas formas de realización de la presente invención, este procedimiento de recubrimiento es un procedimiento de autorregulación, de tal manera que solo durante un cierto tiempo y, por ejemplo, de manera correspondiente al potencial de coagulación de la capa de activación se forma un recubrimiento, independientemente de cuánto tiempo dure el contacto con la solución para la capa secuencial.
- Un enjuague, principalmente de la capa secuencial sólo ligeramente secada en la superficie, no secada y/o recién aplicada puede ser ventajoso para reducir el contenido de impurezas y las fracciones excesivas de sustancias no sedimentadas, no precipitadas por inducción de sal y/o no precipitadas (procedimiento húmedo en húmedo). Puede ser útil de sustancias con efecto corrosivo.
- También es útil adaptar un procedimiento de acuerdo con la invención de manera análoga a un procedimiento por inmersión inmersión existente.
- Sin embargo, si la capa secuencial aplicada no se enjuaga antes del secado, esto puede causar un recubrimiento no homogéneo, opcionalmente con áreas de horneado más pobres y/o de mala reticulación, un recubrimiento con una peor adhesión de la capa secuencial a un recubrimiento subsiguiente y/o una capa secuencial con menor resistencia a la corrosión. En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se prefiere que la capa secuencial se enjuague al menos una vez con un líquido de enjuague como, por ejemplo, agua y/o un líquido de enjuague acuoso posterior y luego preferiblemente en estado mojado, húmedo, seco superficialmente o no muy seco se recubra con al menos una composición orgánica, por ejemplo, una imprimación y/o laca.
- La capa secuencial puede secarse de varias formas, opcionalmente después de al menos un enjuague. El secado puede efectuarse de cualquier manera convencional y en todos los secadores conocidos, pero también con radiación infrarroja, con radiación NIR, con aire circulante, con suministro de aire fresco, etc. Particularmente se prefiere una operación de secado con alto caudal de gas y/o aire para disipar el alto contenido de vapor de agua. El secado tiene que adaptarse adecuadamente a la composición del material y al espesor de la capa secuencial a secar, así como al tipo de equipo de recubrimiento y a su velocidad, de modo que no se produzcan grietas, fisuras iniciales, descascarillado, cocciones y ningún otro defecto posible. Preferiblemente, se forma una película de la capa secuencial

y/o se reticula para formar un recubrimiento que sea lo más cerrado posible y, en el caso de un sustrato metálico, también resistente a la corrosión. El secado puede efectuarse principalmente en un intervalo de temperaturas de 10 a 170 °C, preferiblemente en un intervalo de 15 a 140 o de 20 a 120 o de 25 a 90 o de 30 a 80 °C, particularmente preferiblemente por encima de 50 o 70 °C a 130 o hasta 95 °C. Una formación de película y/o reticulación puede efectuarse principalmente durante el secado y/o calentamiento. La reticulación también puede efectuarse parcial o totalmente mediante polimerización por radicales libres y/o adicionalmente, por ejemplo, mediante una reticulación térmica posterior. Los procedimientos de reticulado son conocidos fundamentalmente. A temperatura elevada, habitualmente ocurrirá una formación de película. Un coadyuvante de formación de película también puede ayudar a que al secar no se forme una capa superficial que se solidifica inmediatamente sobre la capa secuencial, la cual es un impedimento para la salida adicional del vapor de agua.

Hasta qué punto se efectúa la formación de una película y/o la reticulación depende de la estructura química de la composición utilizada y de la estructura química de la capa secuencial formada a partir de esta y fundamentalmente es corriente para el experto en la materia, por lo que aquí no se requiere una descripción adicional.

Por formación de una película se entiende la formación de película a partir de un material que tiene un alto contenido orgánico, tal como una dispersión polimérica, en la que, sobre todo, las partículas de polímero se convierten en una película uniforme, preferiblemente a temperatura ambiente o a temperatura ligeramente elevada. A menudo se habla de la fusión de partículas de polímero comparativamente grandes. En este caso, la formación de una película se efectúa desde un medio acuoso durante el secado y, opcionalmente, con la plastificación de las partículas de polímero por parte de los auxiliares de formación de película restantes. La formación de película puede hacerse posible y/o mejorarse mediante el uso de resina sintética blanda (dureza pendular según König a temperatura ambiente según DIN EN ISO 1522 medida a menos de 30 s) y/o mediante adición de sustancias que actúan como plastificantes temporales (= auxiliares de formación de película). Los adyuvantes de formación de película actúan como solventes específicos que ablandan la superficie de las partículas de polímero y, por lo tanto, permiten su cambio geométrico mediante la fusión de las partículas orgánicas entre sí, pero principalmente no son volátiles y se evaporan principalmente después de la evaporación del agua y preferiblemente no permanecen permanentemente en la película. La película resultante a menudo está libre de poros o es sustancialmente no porosa y puede incluir partículas no disueltas y/o insolubles como, por ejemplo, partículas inorgánicas. Aquí es ventajoso si, por un lado, estos plastificantes permanecen en la composición acuosa durante un tiempo suficientemente largo para poder tener un efecto prolongado sobre las partículas de polímero, y luego se evaporan y, por tanto, se escapan de la película. En una formación de película adecuada, en muchas formas de realización, se forma una película transparente, pero no una película blanca lechosa o incluso en polvo, lo que es una indicación de una formación de película alterada. Para la mejor formación posible de una película, la temperatura de la película húmeda aplicada a una superficie tiene que encontrarse por encima de la temperatura mínima de la película (MFT). Porque solo entonces las partículas de polímero son lo suficientemente blandas como para unirse. En este caso, es particularmente ventajoso si los adyuvantes de formación de película, como plastificantes temporales, no cambian o apenas cambian el pH de la composición acuosa. La formación de película puede mejorarse mediante el uso de polímeros y/o copolímeros termoplásticos y/o mediante la adición de sustancias que sirven como plastificantes temporales. Estos últimos adyuvantes de formación de película actúan como disolventes específicos que ablandan la superficie de las partículas de polímero de una dispersión o formulación y de esta manera hacen posible su fusión. Es ventajoso si, por un lado, estos plastificantes permanecen en la composición acuosa durante un tiempo suficientemente largo para poder tener un efecto prolongado sobre las partículas de polímero, y luego se evaporan y, por tanto, se escapan de la película. Además, es ventajoso si está presente un contenido de agua residual durante un tiempo suficientemente largo durante el procedimiento de secado.

El al menos un auxiliar formador de película, que se agrega y/o está agregado en forma de al menos un alcohol de cadena larga, sirve para mejorar la formación de película, principalmente durante el secado. Desde el formador de película orgánico junto con al menos un alcohol de cadena larga, principalmente durante y/o después de la liberación de agua y otros componentes volátiles, se forma una película orgánica en gran medida o completamente homogénea mediante la formación de película. Para una mejor formación de la película de las partículas poliméricas de la composición acuosa durante el secado puede servir, principalmente como un plastificante temporal de las partículas de polímero, al menos un alcohol de cadena larga, preferiblemente un butanodiol y sus derivados, principalmente a base de trietilenglicol, tripipilenglicol y/o sus derivados.

El contenido de al menos un auxiliar formador de película en la composición acuosa, especialmente en el baño, puede ser preferiblemente de 0,01 a 50 g/L con respecto a los sólidos que incluyen ingredientes activos, más preferiblemente de 0,08 a 35 g/L, lo más preferiblemente de 0,2 a 25 g/L, 0,3 a 20 g/L o 0,5 a 16 g/L, especialmente 1 a 12 g/L, 2 a 10 g/L, 3 a 8 g/L o 4 a 6 g/L. La relación entre el peso de los contenidos del formador de película orgánico y los contenidos de adyuvantes formadores de película en la composición acuosa, especialmente en el baño, puede variar ampliamente; principalmente, puede ser $\leq (100: 0,1)$. Esta relación se encuentra preferiblemente 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.

A menudo, se emplea una mezcla de al menos dos adyuvantes de formación de película. Preferiblemente, los adyuvantes formadores de película tienen un punto de ebullición a 760 mm de Hg en el intervalo de 140 a 400 °C, principalmente en el intervalo de 150 a 340 °C, de 160 a 310 °C o de 170 a 280 °C, y/o un índice de evaporación a

éter = 1 en el intervalo de 100 a 5000, principalmente en el intervalo de 120 a 4000, de 135 a 2800 o de 150 a 1600, Particularmente ventajosos como adyuvantes de formación de películas son alcoholes tales como dioles y sus éteres y ésteres con principalmente 4 a 20 o con 6 a 18 o con 8 a 16 átomos de carbono, preferiblemente alcoholes, éteres de etilenglicol y éteres de propilenglicol que tienen principalmente 4 a 20 o que tienen 6 a 18 o que tienen 8 a 16 átomos de carbono.

Los adyuvantes formadores de película que se pueden usar en una variante preferida de acuerdo con la invención se seleccionan del grupo compuesto por butanodiol, butilglicol, butildiglicol, éteres de etilenglicol tales como éter monobutílico de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, éter propílico de etilenglicol, éter hexílico de etilenglicol, éter metílico de dietilenglicol, éter etílico de dietilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, éter hexílico de dietilenglicol, éter de polipropilenglicol, como éter monometílico de propilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol, éter monobutílico de propilenglicol, éter monobutílico de dipropilenglicol, éter monobutílico de tripropilenglicol, éter monopropílico de propilenglicol, éter monopropílico de dipropilenglicol, éter monopropílico de tripropilenglicol, éter fenílico de propilenglicol, diisobutirato de trimetilpentanodiol, politetrahidrofurano(s), poliole(s) de poliéter, poliole(s) de poliéster, así como sus derivados y sus mezclas. Estos se encuentran contenidos preferiblemente en un intervalo de 0,1 a 30 g/L con respecto a sólidos que incluyen ingredientes activos, y más preferiblemente en un intervalo de 1 a 10 g/L o de 2 a 5 g/L en la composición acuosa.

A diferencia de la formación de una película, que puede efectuarse a temperaturas comparativamente bajas como, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 5 °C, para recubrimientos orgánicos reticulantes de modo químico o químico-térmico, habitualmente se necesitan temperaturas de al menos 50 °C para la reticulación. Preferiblemente se seleccionan los adyuvantes formadores de película y se agregan en una cantidad tal que la composición forme una película preferiblemente a temperaturas superiores a 5 °C, más preferiblemente superiores a 10 °C, superiores a 20 °C o superiores a 40 °C, principalmente superiores a 60 °C, superiores a 80 °C, superiores a 100 °C o superiores a 120 °C. De manera correspondiente se prefiere que, a la temperatura mínima de formación de película de la resina sintética, incluidos adyuvantes de formación de película, se forme una película a temperaturas superiores a 40 °C, más preferiblemente superiores a 60 °C, superiores a 80 °C, superiores a 100 °C o superiores a 120 °C. El secado simultáneo y/o posterior tiene lugar preferiblemente a temperaturas ligeramente más altas (= en al menos 20 °C) o significativamente mayores, preferiblemente al menos 30, 50, 70, 90 o 110 °C, que la temperatura mínima de formación de película de las resinas sintéticas, incluidas los adyuvantes de formación de película. Durante el secado se libera agua y cualquier disolvente orgánico que pueda estar presente. En este caso, habitualmente empieza la formación de película, en la cual las sustancias orgánicas, opcionalmente en forma de partículas, pueden extenderse más densamente una en otra, ablandarse debido a la mayor temperatura y pueden formar una película cerrada. Es particularmente preferido que la formación de una película se efectúe, en una fracción esencial, ya a temperatura ambiente.

Una reticulación, principalmente de las resinas, puede efectuarse, por ejemplo, con determinados grupos reactivos tales como, por ejemplo, grupos de isocianato, isocianurato y/o melamina. Como reticulantes pueden servir, independientemente unos de otros: reticulantes inorgánicos como, por ejemplo, a base de compuestos de circonio, por ejemplo, carbonato de amonio-circonio y/o reticulantes organometálicos como, por ejemplo, a base de organotitanato como, por ejemplo, aminotitanato de diisopropilditrietanol y/o a base de organozirconato y/o reticulantes orgánicos como, por ejemplo, dihidrazida adipica, a base de aziridina como, por ejemplo, poliaziridina polifuncional, a base de un compuesto azoico, a base de diamina, a base de diimida como, por ejemplo, policarbodiimidas multifuncionales, a base de formaldehído como, por ejemplo, urea-formaldehído y/o melamina-formaldehído, a base de imidazol como, por ejemplo, 2-etil-4-metilimidazol, a base de isocianato, a base de isocianurato, a base de melamina como, por ejemplo, metoximetil-metilol-melamina y/o hexametoximetil-melamina, a base de peróxido, a base de triazina como, por ejemplo, tris-(alcoxicarbonilamino)-triazina y/o a base de triazol. Se encuentran contenidos preferiblemente en un intervalo de 0,1 a 30 g/L con respecto a sólidos que incluyen ingredientes activos, y más preferiblemente en un intervalo de 1 a 10 g/L o de 2 a 5 g/L en la composición acuosa.

Aquí, los reticulantes orgánicos a base de melamina-formaldehído habitualmente se emplean en el intervalo de temperatura de aproximadamente 130 a aproximadamente 210 °C, preferiblemente en el intervalo de 140 a aproximadamente 200 °C, mientras que los reticulantes orgánicos restantes generalmente o habitualmente se emplean en un intervalo de temperatura de aproximadamente 50 a aproximadamente 120 °C, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente 110 o a aproximadamente 100 °C. Estos últimos reticuladores se mencionan aquí como reticuladores orgánicos de baja temperatura.

Preferiblemente, la capa secuencial se seca de tal manera que, las partículas de polímero orgánico presentes principalmente, pueden formar una película principalmente como componentes de una dispersión, de modo que se forme un recubrimiento en gran medida o completamente homogéneo. En algunas formas de realización, las temperaturas de secado pueden elegirse tan altas que los componentes poliméricos orgánicos pueden reticularse.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, en algunas formas de realización, se prefiere que se forme una capa secuencial que contenga una alta fracción de partículas orgánicas; se prefiere que esta forme una película y/o se reticule, por ejemplo, durante el secado. La formación de una película se efectúa en algunas formas de realización incluso sin la presencia de adyuvantes de formación de película. En este caso, las partículas del recubrimiento,

- principalmente si están presentes predominantemente o en su totalidad como polímeros orgánicos, pueden formarse como película preferiblemente en un recubrimiento en gran parte o completamente cerrado, principalmente durante el secado. En este caso, a menudo se prefiere que la temperatura de secado de un recubrimiento que se compone predominantemente o completamente de polímeros orgánicos, se elija de manera que se forme un recubrimiento en gran medida o completamente cerrado. Si es necesario, al menos un adyuvante de formación de película se puede agregar para la formación de película, principalmente a base de al menos un alcohol de cadena larga. En formas de realización con varias capas secuenciales, una sobre otra, preferiblemente primero se aplican todas las capas secuenciales de manera sucesiva y, de ser necesario, después se forma una película y/o se retículan conjuntamente.
- En el contexto de la presente invención, a menudo se prefiere que el secado, la formación de película y/o la reticulación se efectúen en el intervalo de temperatura 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, más preferiblemente en el intervalo de temperatura 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 seleccionado depende en gran medida del tipo y de la cantidad de los componentes orgánicos y, opcionalmente, también de los componentes inorgánicos y, opcionalmente, también de sus temperaturas de formación de película y/o las temperaturas de reticulación.
- La capa secuencial tiene preferiblemente un espesor de película húmeda en el intervalo de 5 a 120 µm o de 10 a 80 o de 15 a 50 µm y, después del secado, tiene preferiblemente un espesor de película seca en el intervalo de 4 a 100 µm, de 6 a 80 µm, de 8 a 80 µm, de 8 a 60 µm, de 10 a 45 µm, de 12 a 32 µm, de 14 a 28 µm, de 16 a 25 o de 18 a 20 µm.
- Por lo tanto, en muchas formas de realización, la calidad de la capa secuencial depende, por una parte, esencialmente de la calidad y del espesor de la capa de activación o la capa de activación que permanece después del enjuague y, por otra parte, depende esencialmente de las condiciones físico-químicas, por ejemplo, de la consistencia y de la composición de la composición acuosa para formar la capa secuencial.
- Puede ser ventajoso si la al menos una sustancia de activación de la capa de activación no tiene una velocidad de difusión demasiado alta en la composición acuosa durante la formación de la capa secuencial. La velocidad de difusión de la al menos una sustancia de activación de la capa de activación puede limitarse, empleando, por una parte, moléculas más grandes y/o voluminosas, por ejemplo, de los polielectrolitos y/o de polielectrolitos modificados químicamente o, por otra parte, seleccionando sales con una menor hidrosolubilidad. Las temperaturas del sustrato provisto de la capa de activación y/o la composición acuosa para formar la capa secuencial también pueden usarse para influir en la formación de la capa secuencial.
- Sorprendentemente, los presentes resultados experimentales indican que existe un óptimo para formar capas secuenciales tan gruesas como sean posibles en caso de capas gruesas de activación y en caso de composiciones acuosas de concentración relativamente baja para formar una capa secuencial; por encima y por debajo de esta concentración óptima de la composición acuosa se llega a la formación de capas secuenciales no tan gruesas.
- Durante el tratamiento adicional de los sustratos recubiertos, en caso de necesidad, independientemente de si poco antes ha sido aplicado aceite o no, puede efectuarse principalmente una limpieza alcalina, un decapado ácido y/o un enjuague con agua.
- Un recubrimiento con un imprimador anticorrosivo como, por ejemplo, un imprimador de soldadura, puede hacer posible una protección adicional contra la corrosión, principalmente en cavidades y áreas poco accesibles de un sustrato, así como una ductilidad y/o capacidad de unión, por ejemplo, durante el plegado, pegado y/o soldadura. Después de transformar y/o unir, se puede usar un recubrimiento adicional, si es necesario, opcionalmente incluso en una secuencia procedimental de acuerdo con la invención.
- En la práctica industrial, podría usarse un imprimador anticorrosivo principalmente si el sustrato recubierto con el mismo como, por ejemplo, una lámina después del recubrimiento se moldea con el imprimador anticorrosivo y/o se une con otro componente y si se aplican recubrimientos adicionales solo después. Si, además, en esta operación procedimental se aplica adicionalmente un imprimador anticorrosivo debajo de la capa de activación y debajo del recubrimiento de partículas, habitualmente se genera una protección mejorada ostensiblemente contra la corrosión.
- Al enjuagar los sustratos recubiertos con agentes de activación y las sustancias de la capa secuencial, la capa secuencial a menudo debe eliminarse lo menos posible y no debe eliminarse por completo. Por lo tanto, es ventajoso si la capa de activación y/o la capa secuencial son suficientemente resistentes al enjuague para tales equipos y secuencias de procedimiento.
- Se prefiere particularmente recubrir la capa secuencial en estado mojado, en estado húmedo o en un estado ligeramente seco con un recubrimiento secuencial en un procedimiento húmedo sobre húmedo.
- Después de la aplicación de la capa de activación y de la capa secuencial y, opcionalmente, después de la generación de un recubrimiento en gran medida o completamente cerrado a partir de la capa de activación y/o la capa secuencial, es posible aplicar a esta capa o recubrimiento, por ejemplo, la capa de un adhesivo, imprimador y/o laca. En algunas formas de realización, se prefiere particularmente aplicar al recubrimiento en gran parte o completamente cerrado al menos una capa de una laca o incluso una estructura de laca, por ejemplo, de laca base y laca transparente o cualquier

sistema de laca. Si posteriormente se aplica un recubrimiento orgánico adicional, se puede lograr una coloración y/o un acabado satinado o se puede lograr una posibilidad de junta. En otras formas de realización, puede ser preferible moldear las superficies así recubiertas y/o juntar con al menos otro componente y/o aplicar una capa adhesiva y/o al menos una pieza moldeada adhesiva antes de una operación de adhesión.

- 5 Las etapas de tratamiento y las posibles composiciones antes de la etapa de activación y después de la formación de una capa secuencial son generalmente conocidas por los expertos en la técnica y pueden variar de muchas maneras.

10 El objetivo de la presente invención también se logra con un recubrimiento que se ha producido mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. El recubrimiento de acuerdo con la invención puede emplearse preferiblemente para sustratos recubiertos como alambre, malla de alambre, cinta, chapa, perfil, revestimiento, parte de un vehículo o misil, elemento para un electrodoméstico, elemento en construcción, armazón, vallas protectoras, radiadores o elemento de vallado, pieza moldeada de geometría complicada o piezas pequeñas tales como tornillo, tuerca, brida o muelle.

15 El recubrimiento de acuerdo con la invención o el sustrato recubierto de acuerdo con la invención se emplea preferiblemente en la construcción de vehículos o en la construcción de aeronaves, en la construcción, en la industria de aparatos o en la estructura de calefacción y, principalmente, en componentes para vehículos tales como carrocerías de vehículos, para misiles, para aplicaciones arquitectónicas, para calentadores y para aparatos domésticos.

En una realización del procedimiento, se aplica:

20 opcionalmente, una limpieza del sustrato en una o varias etapas, seguida por al menos enjuague con agua o con un líquido de enjuague acuoso -aplicación de una capa de activación - al menos un enjuague con agua o con un líquido de enjuague acuoso - aplicación de una capa secuencial a partir de sustancias de la composición acuosa para formar una capa secuencial y, opcionalmente, también del agente de activación restante - opcionalmente, al menos un enjuague con agua o con un líquido de enjuague acuoso - secado y en tal caso, opcionalmente, también formación de una película - opcionalmente reticulación de la capa secuencial a temperatura elevada - opcionalmente aplicación de recubrimientos adicionales -opcionalmente, cocción y reticulación -opcionalmente, aplicación de más recubrimientos.

25 En una realización particular del procedimiento se aplica:

30 Limpieza alcalina del sustrato - enjuague con agua de acueducto - enjuague con agua desmineralizada -aplicación de una capa de activación - enjuague con agua desmineralizada -aplicación de una capa secuencial a partir de sustancias de la composición acuosa para formar una capa secuencial y opcionalmente también del agente de activación restante - enjuague con agua desionizada - secado y opcionalmente también formación de una película -opcionalmente cocción y reticulación - opcionalmente, recubrimiento con recubrimiento orgánico adicional.

35 Se ha mostrado que posteriormente se forman capas secuenciales en gran medida o completamente cerradas sobre las superficies recubiertas según la invención con sustancia de activación, las cuales junto con la capa de activación restante pueden tener un espesor de capa incluso en el intervalo de 2 a 50 μm , principalmente un espesor de capa en la región de 3 a 40 μm , de 4 a 30 μm , de 5 a 20 μm , de 6 a 15 μm o de 8 a 10 μm , más preferiblemente un espesor de capa en el intervalo de 3 a 30 μm , de 4 a 25 μm , de 5 a 18 μm , de 6 a 12 μm o de 7 a 10 μm . Los espesores de capa correspondientes pueden tener los recubrimientos individuales antes y/o después de su formación de película y/o antes de su reticulación.

40 En comparación con los procedimientos de recubrimiento descritos en la publicación WO 2010/054985 A1, los resultados de acuerdo con la invención muestran que los procedimientos actuales son técnicamente mucho menos costosos y significativamente más efectivos para lograr espesores de película seca en el intervalo de al menos 2 μm , ya que el potencial de sedimentación en las composiciones de la publicación WO 2010/054985 A1 es esencialmente más bajo que en los procedimientos descritos aquí y dado que se requiere una capa de activación de silano mucho más gruesa para un cierto espesor de capa que en los recubrimientos utilizados aquí con un contenido de agente de activación como, por ejemplo, un polielectrolito o sal como, por ejemplo, un formiato, debido a que con los procedimientos de la publicación WO 2010/054985 A1, también en experimentos adicionales solo pudieron lograrse espesores de capa totales de la capa de activación y a partir de la capa secuencial, juntas en condiciones normalmente aplicables en la industria, de solo hasta 1 o 2 μm (véanse ejemplos comparativos).

45 En comparación con esto, con el presente procedimiento según la invención, con una única capa secuencial, pudieron lograrse espesores de película seca de hasta 65 μm ; pudieron prepararse sin problemas espesores de capa preferidos de las capas secuenciales en el intervalo de 3 a 30 μm .

50 Se ha mostrado que las superficies recubiertas de acuerdo con la invención, a partir de las cuales posteriormente se prepararon recubrimientos en gran parte o completamente cerrados, pudieron prepararse de una manera significativamente más simple y significativamente más rentable que, por ejemplo, el recubrimiento por electrodeposición, el recubrimiento por inmersión autoforética o el recubrimiento con laca en polvo.

Además, se ha mostrado que los recubrimientos preparados de acuerdo con la invención son al menos equivalentes en sus propiedades a los recubrimientos de laca por electrodeposición, de laca por deposición electroforética y de laca en polvo en el caso de una composición correspondiente en la práctica industrial actual.

- 5 Se ha encontrado sorprendentemente que el procedimiento de acuerdo con la invención puede operarse de una manera simple y sin un control complicado; habitualmente, no tiene que aplicarse en voltaje eléctrico externo. Sorprendentemente, se ha encontrado que los polielectrolitos aniónicos también pueden conducir a la sedimentación de una dispersión aniómicamente estabilizada. Sorprendentemente se ha encontrado que, a la inversa, los polielectrolitos catiónicos también pueden conducir a la sedimentación de una dispersión catiónicamente estabilizada.
- 10 El procedimiento de la invención puede emplearse en un amplio intervalo de temperatura y, sobre todo, a temperatura ambiente, si se prescinde del secado posterior.
- 15 Se ha encontrado sorprendentemente que, en el procedimiento de acuerdo con la invención, con respecto a la aplicación del agente de activación, no se requieren medidas de control complejas para lograr un recubrimiento uniforme y homogéneo, y que se forman capas secuenciales protectoras de alta calidad con bajo consumo de productos químicos, que en las formas de realización preferidas alcanzan un espesor en el intervalo de 500 nm hasta 30 μm .
- Se ha establecido sorprendentemente que las capas de activación, con la ayuda de modificaciones activamente superficiales correspondientes sobre la estructura polimérica y su incorporación en formulaciones de pretratamiento, podrían afianzarse sobre las superficies limpias de un sustrato de modo aún más resistente al enjuague en la inmersión y sin un secado intermedio previo de la capa de activación.
- 20 Además, debido a las capas de activación de acuerdo con la invención, fue posible depositar las correspondientes capas secuenciales resistentes al enjuague. En una variante, las capas de activación permitieron un procedimiento de inmersión húmedo sobre húmedo para toda la aplicación, compuesta por una capa de activación, una capa secuencial, y las etapas necesarias de enjuague, de modo que el procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse como un reemplazo para un procedimiento de recubrimiento con un recubrimiento de electrodeposición.
- 25 Se ha encontrado sorprendentemente que el procedimiento de acuerdo con la invención con respecto a la deposición, principalmente la capa secuencial, es un procedimiento de autorregulación en el que no se requieren medidas de control complicadas y en el que se forman recubrimientos protectores de alta calidad con bajo consumo de productos químicos.
- 30 Se ha establecido sorprendentemente que las composiciones acuosas empleadas, principalmente también las formulaciones usadas, para la deposición de una capa secuencial sobre una superficie preacondicionada con una capa de activación no solo pudieron convertirse en recubrimientos en gran parte cerrados o completamente cerrados y sustancialmente homogéneos y en gran parte homogéneos o completamente homogéneos, contrariamente a las mismas composiciones acuosas que se aplicaron sin la capa de activación correspondiente sobre la superficie, sino que las capas secuenciales también pudieron afianzarse a la superficie de modo resistente al enjuague.
- 35 Se ha establecido sorprendentemente que, dependiendo de la selección del sustrato, de los diferentes agentes de activación y de la composición acuosa para la formación de una capa secuencial, es posible preparar recubrimientos de acuerdo con la invención que pueden adaptarse individualmente en su adhesión de laca y en su protección contra la corrosión a los requisitos respectivos, por ejemplo, a determinados niveles de protección contra la corrosión y adherencia de la laca que sean prácticos para la aplicación.
- 40 Se ha establecido sorprendentemente que mediante el espesor de capa aplicado del agente de activación fue posible influir de manera dirigida en el espesor de capa resultante de la capa secuencial. Esto significa que un pequeño recubrimiento con agente de activación que permanece después del enjuague conduce a un pequeño grosor de capa en el caso de la capa secuencial y, viceversa, un espesor de capa más grande de la capa de activación tiene como consecuencia un espesor de capa correspondientemente grande de la capa secuencial.
- 45 Además, se ha establecido a este respecto que la cantidad aplicada de la capa secuencial no sigue aumentándose en caso de extensión del tiempo de residencia de los sustratos correspondientemente activados en el baño que contiene la capa secuencial (autorregulación); esto significa que después de un tiempo de residencia de las muestras activadas en el baño que forma la capa secuencial, principalmente en el intervalo de 1 a 10 minutos, no se produjo ningún aumento adicional en el espesor de capa de la capa secuencial debido a un tiempo de residencia más largo de los sustratos activados en el baño mencionado anteriormente. En resumen, con la ayuda del espesor de capa de la capa de activación y el contenido empleado de sólidos e ingredientes activos de la capa secuencial fue posible controlar de manera dirigida a el espesor de capa completo resultante. Se ha establecido sorprendentemente que las capas secuenciales depositadas de acuerdo con la invención usualmente formaron capas homogéneas con espesores de película seca uniformes sobre una pieza de trabajo de forma compleja, comparable con la calidad de las capas de laca
- 50 convencionales, depositadas de modo electroforético o autoforético.
- 55 Se ha establecido, además, sorprendentemente, que, a pesar de un alto rendimiento de las superficies activadas, los baños que contenían la composición acuosa para la capa secuencial tenían una excelente estabilidad de

procedimiento y no se establecieron más reacciones de sedimentación, excepto en las superficies activadas. Aquí, después del secado, se obtuvieron capas de alta calidad que son comparables con los recubrimientos electroforéticos.

Por lo tanto, no hubo sedimentaciones no deseadas en el baño y las paredes de los equipos, contenedores y agitadores, a pesar del alto caudal de las superficies provistas de agente de activación.

5 Se ha encontrado otro efecto particularmente sorprendente de la presente invención para el caso en el que se usa un polielectrolito modificado con silano/silanol/siloxano como agente de activación para preparar la capa de activación, principalmente en caso de polielectrolitos modificados con al menos un alcoxisilano que tiene grupos epoxi y/o isocianato y/o con al menos un silanol y/o siloxano resultante del mismo.

10 En un intervalo particular de proporciones cuantitativas entre silano(s) y el agente de activación se logran depósitos particularmente buenos; fuera de este intervalo, solo se encontró el tipo clásico de deposición de silano, pero ningún tipo más de deposición del agente de activación, principalmente en el caso de polietileniminas. Este efecto fue encontrado habitualmente en la reacción de un epoxisilano con una polietilenimina de alto peso molecular de preferiblemente alrededor de 1,5 a 2,5 millones de Da.

15 Principalmente, para el caso de la polietilenimina, esto fue muy sorprendente ya que, a partir de la reactividad conocida de los epóxidos con aminas, hasta la presente invención se daba por sentado que un aumento en la cantidad de silano también conduciría a una deposición cada vez mayor e incluso completa de polietilenimina. Que esto, sin embargo, no fuera así, sino que se efectuara solo dentro de una cierta proporción de silano a polietilenimina, había sido completamente inesperado. En este caso, se empleó una relación molar de polietilenimina a silano en el intervalo de 1: (1000 a 5000). La polietilenimina se usó aquí como un dendrímero ramificado aleatoriamente.

20 Sorprendentemente, los polielectrolitos catiónicos pueden conducir a la sedimentación de una dispersión catiónicamente estabilizada.

25 Por consiguiente, también es objeto de la presente invención el uso de un polielectrolito modificado con al menos un silano/silanol/siloxano, principalmente de uno modificado con al menos un alcoxisilano que tiene grupos epoxi y/o isocianato y/o con al menos un silanol y/o siloxano resultante del mismo, como agente de activación que se compone de polietilenimina y silano/silanol/siloxano en la proporción de 1: (1000 a 5000), calculada sobre la base del silano en procedimientos para el recubrimiento sin corriente de sustratos, principalmente de sustratos metálicos.

Algunas formas de realización de la presente invención resultan de las siguientes variantes A) a F), que pueden combinarse en cualquier forma entre sí:

30 A) Procedimiento para recubrir superficies de sustratos que pueden ser recubiertos previamente opcionalmente (= superficies a recubrir) con una primera composición acuosa en forma de una solución, emulsión y/o suspensión que contiene al menos una sal disuelta en agua y/o un polielectrolito (agente de activación), en donde se forma una primera capa que contiene sal y/o polielectrolito (capa de activación), en donde la primera capa que contiene sal y/o polielectrolito se enjuaga y/o se seca, en donde la primera capa en una segunda composición acuosa en forma de una solución, emulsión y/o suspensión se pone en contacto principalmente en un procedimiento de inmersión,

35 en donde los iones, complejos y/o compuestos de la primera capa pueden difundirse en la segunda composición acuosa opcionalmente y/o interactuar y/o reaccionar, preferiblemente en reacción de sedimentación y/o precipitación inducida por sal y/o

40 en donde la primera capa opcionalmente esta disuelta al menos parcialmente, en donde no necesariamente la sustancia de la primera capa tiene que alojarse en el nuevo recubrimiento, pero se aloja en muchos sedimentos, en cuyo caso la segunda composición acuosa opcionalmente contiene al menos una sustancia capaz de sedimentarse, al menos un tipo de partículas capaces de precipitarse y/o al menos un compuesto capaz de precipitarse, que puede reaccionar en una reacción de sedimentación y/o precipitación inducida por sal con los iones, complejos y/o compuestos de la primera capa,

45 en donde una segunda capa (capa de sedimentación, capa secuencial) se forma opcionalmente de sustancias segmentadas y/o precipitadas sobre la primera capa y/o en el sitio de la primera capa, que luego se enjuaga, se seca y/o se recubre adicionalmente, en donde se seca un total de al menos una vez y/o se trata a una temperatura principalmente en el intervalo de 10 a 170 °C y/o químicamente para aplicar y/o fijar las sustancias sobre el sustrato, en donde la película seca en este caso formada de la primera y segunda capa tiene un espesor de al menos 1 µm o 2 µm.

50 B) Procedimiento para recubrir superficies de sustratos que pueden ser recubiertos previamente opcionalmente (= superficies a recubrir) con una primera composición acuosa en forma de una solución, una solución coloidal, emulsión y/o suspensión que contiene al menos un polímero y/o copolímero orgánico permanentemente catiónico y/o latentemente catiónico disuelto en agua, que tiene una cadena, un esqueleto y/o un dendrímeros a base de polietilenimina, polivinilamina y/o quitosano, y/o sus derivados y/o sus modificaciones, en donde se forma una primera capa (capa de activación) que contiene al menos un polímero y/o copolímero permanentemente catiónico y/o latentemente catiónico, en donde la primera capa se enjuaga y/o se seca, en donde la primera capa con una segunda

composición acuosa, que es principalmente una solución o se presenta en forma coloidal, se pone en contacto principalmente en un procedimiento por inmersión, en donde la primera capa opcionalmente se disuelve y/o se desprende al menos parcialmente y/o donde los iones, complejos y/o compuestos de la primera capa opcionalmente pueden difundirse respectivamente, al menos parcialmente, pueden incorporarse en la segunda composición acuosa y/o principalmente pueden interactuar de manera electrostática y/o formando complejos y/o reaccionar, de preferencia en una reacción de sedimentación y/o precipitación inducida por sal, y/o donde la primera capa opcionalmente se disuelve al menos parcialmente, donde opcionalmente al menos una sustancia de la primera capa se aloja en el recubrimiento, donde la segunda composición acuosa contiene al menos una sustancia capaz de sedimentarse, al menos un tipo de partículas precipitables y/o al menos un compuesto precipitable que puede participar en una reacción de sedimentación y/o precipitación inducida por sal con los iones, complejos y/o compuestos de la primera capa, donde se forma una segunda capa de sustancias segmentadas y/o precipitadas sobre la primera capa y/o después de al menos una disolución y/o un desprendimiento parcial de la primera capa sobre las superficies a recubrir o sobre el resto de la primera capa, la cual luego se enjuaga, se seca y/o se recubre adicionalmente, en donde un total de al menos una vez se seca y/o se trata a una temperatura, principalmente en el intervalo de 10 a 170 °C, física y/o químicamente para formar y/o fijar las sustancias sobre las superficies a recubrir en una capa o en una secuencia de capas.

5 C) Procedimiento según una de las variantes anteriores, en el que la capa de activación se genera mediante lacado por inmersión.

20 D) Composición acuosa que comprende al menos un polímero y/o copolímero orgánico permanentemente catiónico y/o latentemente catiónico disuelto en agua y que presenta una cadena, un esqueleto y/o un dendrímero a base de polietilenimina, polivinilamina y/o quitosano, y/o sus derivados y/o sus modificaciones.

E) Uso de un procedimiento para el recubrimiento sin corriente según una de las variantes A) a C) para el recubrimiento de bandas, chapas, perfiles, piezas y/o para la fabricación de componentes de vehículos, de componentes arquitectónicos, carrocerías de vehículos y aparatos domésticos.

25 F) Uso de una composición según la variante D) para el recubrimiento de bandas, chapas, perfiles, piezas y/o para la fabricación de componentes de vehículos, de componentes arquitectónicos, carrocerías de vehículos y electrodomésticos.

Como sustratos se emplean, por consiguiente, en el contexto de la presente invención, principalmente bandas, chapas, perfiles, piezas preferiblemente para la fabricación de componentes de automóviles, de componentes de arquitectura, carrocerías de automóviles y componentes para electrodomésticos.

30 Otras variantes de la presente invención son las siguientes:

V1. Un procedimiento para el recubrimiento sin corriente de sustratos que comprende las etapas o consiste en las etapas:

I. Proporcionar un sustrato,

35 II. Opcionalmente limpiar el sustrato,

III. Aplicar una capa de activación,

IV. Secar opcionalmente de modo intermedio la capa de activación.

V. Enjuagar la capa de activación:

40 VI. Recubrir las superficies activadas con formulaciones y/o dispersiones para la formación de un recubrimiento secuencial orgánico,

VII. Enjuagar el recubrimiento secuencial,

VIII. Secar y/o reticular el recubrimiento,

45 caracterizado porque la capa de activación se forma de una sustancia o mezcla de sustancias seleccionada del grupo compuesto por polietilenimina, polietilenimina modificada con silano, polietilenimina modificada con compuesto(s) de silano, polivinilamina, polivinilamina modificada con silano, polivinilaminas modificada con compuesto(s) de silano, quitosano, quitosano modificada con silano, quitosano modificado con compuesto(s) de silano y mezclas de los mismos

50 con la condición de que al usar polietilenimina no modificada, el secado intermedio IV es obligatorio o se caracteriza porque la capa de activación se forma de una sustancia o mezcla de sustancias seleccionadas del grupo compuesto por quitosano, acetato de calcio, formiato de calcio y mezclas de los mismos.

- 5 V2. Procedimiento de acuerdo con V1, caracterizado porque en la etapa III la capa de activación se forma de una sustancia o mezcla de sustancias seleccionada del grupo compuesto por polietilenimina modificada con silano, polietilenimina modificada con compuesto(s) de silano, polivinilamina, polivinilamina modificada con silano, polivinilamina modificada con compuesto(s) de silano, quitosano, quitosano modificado con silano, quitosano modificado con compuesto(s) de silano y mezclas de los mismos.
- 10 V3. Procedimiento de acuerdo con V1 o V2, caracterizado porque en la etapa I, se emplea un sustrato metálico seleccionado del grupo compuesto por aluminio, hierro, cobre, titanio, zinc, estaño y/o aleaciones o mezclas de los mismos, preferiblemente compuesto de acero, cobre, aluminio, aleaciones con estos o de los mismos, más preferiblemente que se componen de acero o aluminio.
- 10 V4. Procedimiento de acuerdo con una de las variantes V1 a V3, caracterizado porque en la etapa VI las formulaciones y/o dispersiones para la formación de un recubrimiento secuencial orgánico se seleccionan del grupo compuesto por
- A) dispersiones de partículas de polímero acuosas aniómicamente estabilizadas,
- B) formulaciones acuosas aniómicamente estabilizadas
- y mezclas de las mismas.
- 15 V5. Procedimiento según una de las variantes V1 a V4, caracterizado porque se utilizan polisiloxanos como compuestos de silano modificantes.
- V6. Procedimiento de acuerdo con una de las variantes V1 a V5, caracterizado porque para la preparación del agente de activación, se hicieron reaccionar silano o los compuestos de silano y polietilenimina en proporción 1: 1.
- 20 V7. Uso de polietilenimina, polivinilamina y/o quitosano como agente de activación en procedimientos para el recubrimiento sin corriente de sustratos, principalmente sustratos metálicos.
- V8. Uso de acuerdo con V7, caracterizado porque la polietilenimina, la polivinilamina y/o el quitosano se modifican con silano o compuestos de silano.
- 25 V9. Uso según V8 de un agente de activación modificado con silano o compuestos de silano, caracterizado porque para la preparación del agente de activación se han hecho reaccionar silano o compuestos de silano y polietilenimina en una proporción de 1: 1.
- V10. Procedimiento para el recubrimiento sin corriente de sustratos que comprende las etapas o se compone de las etapas:
- I. Proporcionar un sustrato,
- II. Opcionalmente limpiar el sustrato,
- 30 III. Aplicar una capa de activación,
- IV. Opcionalmente secar de modo intermedio la capa de activación.
- V. Enjuagar la capa de activación:
- VI. Recubrir las superficies activadas con formulaciones y/o dispersiones para la formación de un recubrimiento secuencial orgánico,
- 35 VII. Enjuagar el recubrimiento secuencial,
- VIII. Secar y/o reticular el recubrimiento,
- caracterizado porque los polielectrolitos del recubrimiento secuencial, ya sea completamente o en una fracción de al menos el 80 % en peso, preferiblemente de al menos el 90 % en peso, tienen el mismo signo de carga que los agentes de activación utilizados en la etapa III,
- 40 V11 Procedimiento según la variante V10, caracterizado porque a) se emplean quitosano, acetato de calcio, formiato de calcio o mezclas de los mismos como agente de activación catiónico.
- Las diversas formas de realización de la presente invención, por ejemplo, pero no exclusivamente aquellas de las diferentes reivindicaciones dependientes, pueden combinarse entre sí de cualquier manera.

Descripción de las figuras:

La invención se explicará ahora con referencia a los siguientes ejemplos y figuras no limitantes, donde las figuras muestran imágenes REM del paquete de capa a partir de la capa de activación y de la capa secuencial hechas de sustancias originalmente estabilizadas aniómicamente.

5 La figura 1 muestra una imagen REM de un sustrato recubierto con agente de activación 3, una polietilimina modificada con grupos silano, según el ejemplo un B9 con una capa de activación compuesta por un polielectrolito catiónico modificado con silano de aproximadamente 0,2 μm de espesor de película seca.

10 La figura 2 muestra una imagen REM de un sustrato recubierto con una capa secuencial 1 (30) sin agente de activación según el ejemplo comparativo VB13. La imagen REM muestra una chapa limpiada que se había sumergido y enjuagado sin formar una capa de activación en la composición acuosa para formar la capa secuencial. Como faltaba la capa de activación, tampoco se formó una capa secuencial.

La figura 3 muestra una imagen REM de un sustrato recubierto con un agente de activación 3 y una capa secuencial 1 (30) según el ejemplo B23 con la dispersión 1 en una concentración del 30 % en peso. Debido a la capa de activación, se pudo formar una capa secuencial con un espesor de película seca de aproximadamente 9 a 10 μm durante 5 minutos.

15 La figura 4 muestra una imagen REM de un sustrato recubierto con agente de activación 3 y una capa secuencial 1 (20) de acuerdo con el ejemplo B26. Para este propósito, se formó un la capa secuencial con la dispersión 1 en una concentración del 20 % en peso. Debido a la capa de activación, se pudo formar una capa secuencial con un espesor de película seca de aproximadamente 11 a 16 μm durante 5 minutos. A pesar de la menor concentración de la dispersión 1 en comparación con la Figura 3, se formó una capa secuencial significativamente más gruesa.

20 La figura 5 muestra una imagen REM de un sustrato recubierto con un agente de activación 3 y una capa secuencial 11 (20) de acuerdo con el Ejemplo B26. Para este propósito, la capa secuencial se formó con la dispersión 11 en una concentración del 20 % en peso. Debido a la capa de activación, pudo formarse una capa secuencial con un espesor de película seca de aproximadamente 15 a 20 μm durante 5 minutos. A pesar de la concentración igualmente alta de la dispersión 11 en comparación con la dispersión 1 de la figura 4, se formó una capa secuencial significativamente más gruesa. Esto indica que el espesor de la película seca en el mismo tiempo de deposición depende de las propiedades fisicoquímicas específicas de la dispersión.

30 La figura 6 muestra una imagen REM de un sustrato recubierto con un agente de activación 3 y una capa secuencial 1 (10) de acuerdo con el ejemplo B29. Para este propósito, se formó la capa secuencial con la dispersión 1 en una concentración del 10 % en peso. Por lo tanto, casi todas las condiciones son idénticas a las de las figuras 3 y 4. Debido a la capa de activación, pudo formarse una capa secuencial con un espesor de película seca de 60 a 64 μm durante 5 minutos. A pesar de la concentración reducida adicional de la dispersión 1 en comparación con la dispersión 1 de las figuras 3 y 4, se formó una capa secuencial significativamente más gruesa sobre el mismo sustrato en condiciones por lo demás idénticas. Esto también indica que el espesor de la película seca en el mismo tiempo de deposición depende de las propiedades fisicoquímicas específicas de la dispersión.

35 La figura 7 reproduce una imagen SEM sobre el ejemplo B47 con una capa secuencial en la que se ha formado una capa secuencial que tiene un espesor en el intervalo de 59 a 64 μm sobre una capa de activación hecha de sal con efecto catiónico.

Ejemplos y ejemplos comparativos:

1.) Ejemplos B1 a B45 sobre polielectrolitos catiónicos como agentes activadores:

40 I. Tipo de sustrato (chapas):

1: Chapa de acero galvanizada electrolíticamente con un espesor de capa de zinc de 5 μm , espesor de chapa de 0,81 mm.

2: Chapa de acero galvanizada a fuego, espesor de chapa de aproximadamente 0,8 mm.

3: Acero laminado en frío, espesor de lámina de aproximadamente 0,8 mm.

45 4: Aleación de aluminio de clase de calidad AC 170, espesor de la chapa de aproximadamente 1,0 mm.

Se prepararon formulaciones y dispersiones acuosas de diverso tipo para poner en contacto y/o recubrir estas chapas. Los diferentes sustratos no mostraron diferencias significativas en el comportamiento del recubrimiento.

II. Limpieza alcalina:

50 Se preparó un limpiador Gardoclean® S 5176 sin silicato alcalino de 1: 30 g/L y 4 g/L de aditivo Gardobond® H 7406 para suprimir la formación de espuma durante la inyección de Chemetall GmbH en agua corriente para un pH de 10,5, de modo que sólo ocurrió un ataque de decapado moderado. Las chapas se limpiaron por inyección durante 180

segundos a 60 °C y luego se enjuagaron en inmersión durante 120 segundos con agua corriente y luego 120 s con agua desionizada.

III. Activación:

- 5 La activación sirve para aplicar una capa secuencial homogénea, en donde el agente de activación acuoso contiene las sustancias requeridas para la sedimentación, coagulación, precipitación inducida por sal y/o precipitación y/o además del agua, se compone de las siguientes sustancias. Se recubrió con los siguientes agentes de activación a temperatura ambiente durante 2,5 minutos:
- 1: polietilenimina catiónica. Peso molecular promedio 750.000 Da. Contenido de sólidos e ingredientes activos: 5 % en peso.
- 10 2: polietilenimina catiónica. Peso molecular promedio 2 millones de Da. Contenido de sólidos e ingredientes activos: 5 % en peso.
- 15 3: Polietilenimina catiónica modificada con epoxi-silano que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 2 millones de Da: en este caso una solución de pretratamiento con un alcoxisilano prehidrolizado que tiene grupos amino se mezcló con una solución de polietilenimina al 5 % en presencia de cationes como zirconio y luego se aplicó sobre el sustrato metálico mediante inmersión. La sustancia de activación no se secó sobre las chapas, sino que se aplicó húmedo sobre húmedo sin secar. A diferencia del agente de activación 2, no es necesario un secado intermedio antes de enjuagar la capa de activación para formar capas de activación resistentes al enjuague.
- 20 3 (aplicado con cuchilla): el mismo agente de activación 3 fue aplicado ahora con cuchilla. El espesor de capa necesario de la activación 3 fue aplicado sobre el sustrato de manera dirigida por medio de una capa de líquido y cuchilla. En los ejemplos 30 y 31 de la Tabla 3, se aclara que el grosor de la capa de activación se puede establecer con la aplicación con cuchilla, pero también que una capa de activación más gruesa permite formar una capa secuencial más gruesa.
- 25 4: Activación basada en Oxsilan® de Chemetall, como se describe en la publicación WO 2010/054985 A1 - Ejemplo comparativo.
- 5 5: Activación a base de Oxsilan® de Chemetall - Desarrollo adicional a la situación en la publicación WO 2010/054985 A1 - Ejemplo comparativo.
- 30 6: 5 g de copolímero de vinilpirrolidona (VP) y vinilimidazol cuaternizado. Capacidad electrostática molar MEQ del polielectrolito, donde con frecuencia valores más altos indican una carga molecular más alta. A pH 7: 1,0 meq / g. Peso molecular promedio Mw = 200.000 Da. Diluido en 100 mL de agua desionizada. Contenido de sólidos e ingredientes activos: 13 % en peso.
- 7: 5 g de copolímero de vinilpirrolidona (VP) y vinilimidazol cuaternizado. MEQ a pH 7: 3,0 meq / g. Mw = 400.000 Da. Diluido en 100 mL de agua desionizada. Contenido de sólidos e ingredientes activos: 20 % en peso
- 8: 5 g de copolímero de vinilpirrolidona (VP) y vinilimidazol cuaternizado. MEQ a pH 7: 6,1 meq / g. Mw = 40.000 Da. Diluido en 100 mL de agua desionizada. Contenido de sólidos e ingredientes activos: 40 % en peso.
- 35 9: 5 g de copolímero de vinilcaprolactama (VCap), vinilpirrolidona (VP), vinilimidazol cuaternizado (QVI). MEQ a pH 7: 0,5 meq/g. Mw = 700.000 Da. Diluido en 100 mL de agua desionizada. Contenido de sólidos e ingredientes activos: 20 % en peso
- 10: Polivinilamina catiónica. Peso molecular promedio 45.000 Da., contenido de sólidos e ingredientes activos: 5 % en peso
- 40 11: Polivinilamina catiónica. Peso molecular promedio 340.000 Da., contenido de sólidos e ingredientes activos: 5 % en peso
- 45 12: Polivinilamina catiónica modificada con grupos de silano - peso molecular promedio 340.000 Da. En este caso, una solución de pre-tratamiento pre-hidrolizada con un alcoxisilano pre-hidrolizado que tiene grupos amino se mezcló con una solución de polietilenimina al 5 % en presencia de cationes como circonio, pero no se secó en las chapas (aplicación de húmedo sobre húmedo) y luego se aplicó por inmersión sobre el sustrato metálico. A diferencia del agente de activación 11, no es necesario un secado intermedio antes de enjuagar la capa de activación para formar capas de activación resistentes al enjuague.
- 13: Solución acuosa compuesta por quitosano de Sigma Aldrich HMW y Fluka LMW. pH: 3. Concentración de 1 % en peso, peso molecular de quitosano desde 5000 g/mol hasta 2.000.000 g/mol.
- 50 14: Solución acuosa compuesta por quitosano modificado con grupos de silano de Sigma Aldrich HMW y Fluka LMW. pH: 3. Concentración de 1 % en peso, peso molecular de quitosano desde 5000 g/mol hasta 2.000.000 g/mol. En este caso una solución de pre-tratamiento prehidrolizada, basada en un aminoalcoxisilano, se mezcló con una solución de

quitosano al 5 % en presencia de cationes como el zirconio, pero no se seca, y luego se aplica húmedo sobre húmedo sobre el sustrato metálico mediante inmersión.

IV. Secado intermedio de la capa de activación:

5 Los experimentos mostraron que una etapa de secado intermedio posiblemente puede influir en el espesor de la capa de la capa secuencial, ya que después de un secado intermedio se eliminaron cantidades más pequeñas de la capa de activación en la siguiente etapa V de enjuague.

1: se seca a 40 °C, 15 minutos en una cabina de secado con aire en circulación y suministro de aire fresco.

V. Enjuague de la capa de activación:

10 Enjuague una vez sumergiendo los sustratos recubiertos en un baño ligeramente agitado de agua desionizada durante 2 minutos a temperatura ambiente.

Dado que parte del recubrimiento fresco se enjuaga durante la operación de enjuague, en algunas sedimentaciones los contenidos restantes de la capa de activación se determinaron junto con los contenidos elementales de los residuos de agentes de limpieza, la capa de pretratamiento, la capa de imprimación anticorrosiva, etc. Resultó ser ventajoso si, durante el enjuague, se retiene la mayor fracción posible de la capa de activación.

15 Los contenidos elementales de la capa de activación se determinaron mediante análisis de fluorescencia de rayos X (ARF) para la capa de activación, incluidos los contenidos de los tratamientos anteriores, si los hubiera. Los detalles se refieren a los contenidos elementales después del enjuague. De este modo, los espesores de capa restantes se estiman y se comparan de una muestra a otra, por lo que queda claro que a pesar del lavado intenso se conservan fracciones comparativamente altas de la capa de activación. Estos contenidos son suficientes para preparar efectivamente la superficie activada para las siguientes etapas VI. y VII. del tratamiento.

20 Las investigaciones paralelas con microscopía electrónica de barrido (REM) aclararon que los recubrimientos cerrados se formaron a partir de la combinación del contacto con el agente de activación y el subsiguiente recubrimiento con la formulación para la capa secuencial.

VI. Recubrimiento de las superficies activadas con formulaciones y/o dispersiones para formar una capa secuencial:

25 La capa secuencial se formó sumergiendo el sustrato revestido en un baño ligeramente agitado de la dispersión o formulación durante 5 minutos cada uno a temperatura ambiente.

Una indicación como, por ejemplo, "1 (30)" pretende aclarar aquí que la composición 1 se utiliza en una concentración del 30 % en peso de los sólidos y los ingredientes activos.

A) Dispersiones de partículas de polímero acuosas aniómicamente estabilizadas:

30 1 (30): dispersión de poliuretano A de Alberdingk-Boley. Tamaño de partícula promedio d_{50} 150 nm. Viscosidad 20-400 mPa·s. Potencial zeta -50 mV. Temperatura mínima de formación de película 25 °C. pH 7-8. Contenido de sólidos e ingredientes activos 30 % en peso.

35 1 (20): dispersión de poliuretano A de Alberdingk-Boley. Tamaño de partícula promedio d_{50} 150 nm. Viscosidad 20-400 mPa·s. Potencial zeta -50 mV. Temperatura mínima de formación de película 25 °C. pH 7-8. Contenido de sólidos e ingredientes activos 20 % en peso.

1 (10): dispersión de poliuretano A de Alberdingk-Boley. Tamaño de partícula promedio d_{50} 150 nm. Viscosidad 20-400 mPa·s. Potencial zeta -50 mV. Temperatura mínima de formación de película 25 °C. pH 7-8. Contenido de sólidos e ingredientes activos 10 % en peso.

40 2 (30): dispersión B de poliéster-poliuretano que seca por oxidación de Bayer Materials Science AG. Tamaño de partícula promedio d_{50} 125 nm. Viscosidad 200-350 mPa·s. Potencial zeta -60 mV. Temperatura mínima de formación de la película 10-15 °C. Valor de pH 7,2. Contenido de sólidos e ingredientes activos 30 % en peso.

2 (20): dispersión B de poliéster-poliuretano que seca por oxidación de Bayer Materials Science AG. Tamaño de partícula promedio d_{50} 125 nm. Viscosidad 200-350 mPa·s. Potencial zeta -60 mV. Temperatura mínima de formación de la película 10-15 °C. Valor de pH 7,2. Contenido de sólidos e ingredientes activos 20 % en peso.

45 2 (10): dispersión B de poliéster-poliuretano que seca por oxidación de Bayer Materials Science AG. Tamaño de partícula promedio d_{50} 125 nm. Viscosidad 200-350 mPa·s. Potencial zeta -60 mV. Temperatura mínima de formación de la película 10-15 °C. Valor de pH 7,2. Contenido de sólidos e ingredientes activos 10 % en peso.

50 3 (20): Dispersión C a base de poliacrilato. Tamaño medio de partícula d_{50} 125 nm. Viscosidad 400 mPa·s. Potencial zeta -65 mV. Temperatura mínima de formación de película 19 °C. pH 8. Contenido de sólidos e ingredientes activos 20 % en peso.

- 4 (20): Dispersión D a base de poliacrilato. Tamaño medio de partícula d_{50} 150 nm. Viscosidad 20 mPa·s. Potencial zeta -51 mV. Temperatura mínima de formación de película 40 °C. pH 8. Contenido de sólidos e ingredientes activos 20 % en peso.
- 5 5 (20): dispersión E de poliéter-poliuretano de Bayer Materials Science AG. Tamaño de partícula promedio d_{50} 250-500 nm. Viscosidad 100 mPa·s. Potencial zeta -57 mV. Temperatura mínima de formación de la película 20 °C. pH 7-8,5. Contenido de sólidos e ingredientes activos 20 % en peso.
- 6 (20): dispersión F de poliéster-poliuretano de Bayer Materials Science AG. Tamaño de partícula promedio d_{50} 200-400 nm. Viscosidad 200 mPa·s. Potencial zeta -50 mV. Temperatura mínima de formación de película 25 °C. pH 7-8. Contenido de sólidos e ingredientes activos 20 % en peso.
- 10 7 (20): Dispersión G aniónica y no iónica de poliéster-poliuretano de Bayer Materials Science AG. Tamaño de partícula promedio d_{50} 140 nm. Viscosidad 80 mPa·s. Potencial zeta -83 mV. Temperatura mínima de formación de película 30°C. Valor de pH 6-8. Contenido de sólidos e ingredientes activos 20 % en peso.
- 15 8 (20): Dispersión H aniónica y no iónica de Bayer Materials Science AG. Tamaño de partícula promedio d_{50} 120 nm. Viscosidad 110 mPa·s. Potencial zeta -80 mV. Temperatura mínima de formación de la película 15 °C. pH 7. Contenido de sólidos e ingredientes activos 20 % en peso.
- 9 (20): Dispersión I aniónica y no iónica de Bayer Materials Science AG. Tamaño de partícula promedio d_{50} 170 nm. Viscosidad 90 mPa·s. Potencial zeta -84 mV. Temperatura mínima de formación de película 30°C. pH 7. Contenido de sólidos e ingredientes activos 20 % en peso.
- 20 10 (20): Dispersión J aniónica y no iónica de Bayer Materials Science AG. Tamaño de partícula promedio d_{50} 110 nm. Viscosidad 40 mPa·s. Potencial zeta -82 mV. Temperatura mínima de formación de película 25 °C. pH 7. Contenido de sólidos e ingredientes activos 20 % en peso.
- B) Formulaciones acuosas aniómicamente estabilizadas:
- 11 (20): Formulación de laca de un componente, aniómicamente estabilizada, basada en una laca por inmersión de resina epoxi, contenido de sólidos e ingredientes activos 20 % en peso.
- 25 11 (10): Formulación de laca de un componente, aniómicamente estabilizada, basada en laca por inmersión de resina epoxi. Contenido de sólidos e ingredientes activos 10 % en peso.
- 12 (20): dispersión aniónica formulada con TiO_2 . Contenido de sólidos e ingredientes activos 20 % en peso. Tamaño medio de partícula d_{50} 150 nm.
- 30 12 (10): dispersión aniónica formulada con TiO_2 . Contenido de sólidos e ingredientes activos 10 % en peso. Tamaño medio de partícula d_{50} 150 nm.
- VII. Enjuague de la capa secuencial:
- El enjuague después de la capa secuencial sirvió para eliminar los componentes no coagulados y/o no sedimentados de la composición acuosa y sus acumulaciones, y para configurar la operación del procedimiento tan cercano la realidad habitual de la industria automotriz como sea posible. Esto debido a que en la industria automotriz el enjuague con agua generalmente se efectúa mediante un enjuague por inmersión o un enjuague por inyección. El enjuague se realizó una vez respectivamente por inmersión durante 2 minutos a temperatura ambiente en agua desionizada.
- 35
- VIII. Secado, formación de película y/o reticulación de la capa secuencial:
- Secado con formación de película principalmente de los componentes poliméricos orgánicos:
- 1: 175 °C durante 15 minutos en una cabina de secado con aire circulante y aire fresco suministrado con formación de una película seca, porque a las temperaturas, en el microscopio electrónico de barrido en todos los ejemplos se obtuvo como resultado una película seca que ya no es desprendible como un recubrimiento de partículas.
- 40
- Investigaciones paralelas con microscopía electrónica de barrido (SEM) dejaron en claro que se formaron recubrimientos según la invención, a partir de los cuales pudieron formarse recubrimientos en gran parte cerrados o cerrados de la combinación de ponerse en contacto con agentes de activación y poniendo en contacto las superficies activadas con dispersiones y/o formulaciones. Las imágenes microscópicas mostraron consistentemente una formación de capa homogénea, lo que demuestra un procedimiento de recubrimiento confiable, autorregulado y bien controlable.
- 45
- Si se formó una capa secuencial sobre una capa de activación delgada que no era homogénea ni cerrada, si bien la capa secuencial se hizo más delgada, aunque fue homogénea y cerrada. En algunos de los experimentos solo se recubrió durante un lapso de 2 o 3 minutos, aunque se mantuvo el tiempo de tratamiento elegido de 5 minutos, de modo que en 5 minutos de tiempo de tratamiento se formó un resultado final de la capa secuencial. La capa secuencial
- 50

5 formada se enjuagó primero y sólo luego se secó. El enjuague de la capa secuencial sirvió para eliminar el exceso de
 10 sustancia de la composición acuosa y las impurezas. Aquí debe tenerse cuidado de que la capa secuencial antes del
 15 enjuague tiene pocos minutos del tiempo de tratamiento para que el polielectrólito pueda saturarse bien con la matriz
 orgánica. En todos los experimentos, para esto fueron suficientes 5 minutos. Se da por sentado que en este tiempo
 se efectúa una envoltura del polielectrólito con polímero, de modo que la capa secuencial se forma de modo resistente
 al enjuague. Se encontró que las capas secuenciales de polielectrólito modificado eran significativamente más
 resistentes al enjuague que las capas secuenciales de polielectrólito no modificado. Sin embargo, las capas
 secuenciales de polielectrólito no modificado fueron suficientemente resistentes al enjuague para estos experimentos.
 Por lo tanto, si las condiciones se cumplen para poder convertir un procedimiento de lacado por electrodeposición en
 un procedimiento sin corriente. Los primeros ensayos de corrosión y adhesión demuestran que la resistencia a la
 corrosión y la adherencia de la laca de la secuencia de capas según la invención se encuentran presentes en un orden
 de magnitud que son básicamente suficientes para el propósito de empleo industrial. En los experimentos más
 variados, fue posible formar capas secuenciales con un espesor de película seca hasta de 38 µm en un tiempo de
 tratamiento de 5 minutos respectivamente, mientras que para la formación de una laca por electrodeposición de
 aproximadamente 20 µm a un alto consumo de corriente se necesitaron 10 a 20 minutos. Como resultado, pueden
 evitarse de una manera ecológica grandes cantidades de energía y una tecnología compleja de equipos.

Tablas para los ejemplos B1-B12, B21-B31 y B34-B45:

Tabla 1: Prueba de la resistencia al enjuague de la activación de polietilenimina modificada.

Ejemplo	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Tipo de sustrato No.:	1	2	3	4	1	2
Limpieza alcalina No.:	1	1	1	1	1	1
Activacion						
Agente de activacion No.:	1	1	1	1	2	2
Secado intermedio de la capa de activacion	-	-	-	-	-	-
Resistencia al enjuague	no	no	no	no	no	no
Contenidos de elementos segun RFA [mg/m ²] Si/Ti/Zr/Mn	-/-/-	-/-/-	-/-/-	-/-/-	-/-/-	-/-/-
Espesor de capa pelicula seca REM [µm]	0	0	0	0	0	0
Capa secuencial						
Capa secuencial No.:	-	-	-	-	-	-
Resistencia al enjuague 2:	-	-	-	-	-	-
Secado No.:	-	-	-	-	-	-
Espesor de capa pelicula seca REM [µm]	-	-	-	-	-	-

Ejemplo	B7	B8	B9	B10	B11	B12
Tipo de sustrato No.:	3	4	1	2	3	4
Limpieza alcalina No.:	1	1	1	1	1	1
Activacion						
Agente de activacion No.:	2	2	3	3	3	3

ES 2 710 856 T3

Ejemplo	B7	B8	B9	B10	B11	B12
Secado intermedio de la capa de activacion No.:	-	-	-	-	-	-
Resistencia al enjuage:	no	no	si	si	si	si
Contenidos de elementos segun RFA [mg/m ²] Si/Ti/Zr/Mn	-/-/-	-/-/-	21/<1/ 82/149	18/<1/ 75/52	22/<1/ 82/>200	30/5/ 80/122
Espesor de capa pelicula seca REM [μm]	-	-	0,2	0,2	0,2	0,1
Capa secuencial						
Capa secuencial No.:	-	-	-	-	-	-
Resistencia al enjuage 2:	-	-	-	-	-	-
Secado No.:	-	-	-	-	-	-
Espesor de capa pelicula seca REM [μm]	-	-	-	-	-	-

Tabla 2: Ejemplos según la invención con polietilenimina y con secado intermedio en caso de polietilenimina no modificada

Ejemplo	B21	B22	B23	B24	B25	B26	B27	B28	B29
Tipo de sustrato No.:	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4	1-4
Limpieza alcalina No.:	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Activacion									
Agente de activacion No.:	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Secado intermedio de la capa de activacion No.:	1	1	-	1	1	-	1	1	-
Resistencia al enjuage:	si	si	si	si	si	si	si	si	si
Contenidos de elementos segun RFA [mg/m ²] Si/Ti/Zr/Mn	-/-/-	-/-/-	-/-/-	-/-/-	-/-/-	-/-/-	-/-/-	-/-/-	-/-/-
Espesor de capa pelicula seca REM [μm]	0,1-0,2	0,1-0,2	0,2	0,1-0,2	0,1-0,2	0,2	0,1-0,2	0,1-0,2	0,2
Capa secuencial									
Capa secuencial No.:	n(30); n=1,2			n(20); n=1,...11,12			n(10); n=1,2,11,12		
Resistencia al enjuage 2:	si	si	si	si	si	si	si	si	si
Secado No.:	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Espesor de capa pelicula seca REM [μm]	3-6	4-7	5-10	10-15	10-15	11-16	23-30	23-30	25-31

ES 2 710 856 T3

Tabla 3: Ejemplos adicionales según la invención con polietilenimina modificada para la detección de los espesores de capa correlacionados de la capa de activación y la capa secuencial

Ejemplo	B30	B31
Tipo de sustrato No.:	1,2	1,2
Limpieza alcalina No.:	1	1
Activacion		
Agente de activacion No.:	3 (aplicado con cuchilla)	3 (aplicado con cuchilla)
Secado intermedio de la capa de activacion No.:	3	3
Resistencia al enjuage:	si	si
Contenidos de elementos segun RFA [mg/m ²] Si/Ti/Zr/Mn	-/-/-	-/-/-
Espesor de capa pelicula seca REM [μm]	0,01-0,05	0,3-0,4
Capa secuencial		
Capa secuencial No.:	n(20); n = 1,11	
Resistencia al enjuage 2:	si	si
Secado No.:	1	1
Espesor de capa pelicula seca REM [μm]	3-5	20-25

Tabla 4: Ejemplos según la invención con polielectrolitos modificados y con secado intermedio

Ejemplo	B34	B35	B36
Tipo de sustrato No.:	1-4	1-4	1-4
Limpieza alcalina No.:	1	1	1
Activacion			
Agente de activacion No.:	3	3	3
Secado intermedio de la capa de activacion No.:	1	1	1
Resistencia al enjuage:	si	si	si
Contenidos de elementos segun RFA [mg/m ²] Si/Ti/Zr/Mn	-/-/-	-/-/-	-/-/-
Espesor de capa pelicula seca REM [μm]	0,3	0,3	0,3
Capa secuencial			
Capa secuencial No.:	n(30); n = 1,2	n(20); n = 1,11	n(10); n = 1,11
Resistencia al enjuage 2:	si	si	si
Secado No.:	1	1	1
Espesor de capa pelicula seca REM [μm]	10-11	20-25	25-30

ES 2 710 856 T3

Tabla 5: Ejemplos inventivos con copolímeros de vinilpirrolidona y vinilimidazol cuaternario y con secado intermedio.

Ejemplo	B37	B38	B39	B40
Tipo de sustrato No.:	1-4	1-4	1-4	1-4
Limpieza alcalina No.:	1	1	1	1
Activacion				
Agente de activacion No.:	6	7	8	9
Secado intermedio de la capa de activacion No.:	1	1	1	1
Resistencia al enjuage:	si	si	si	si
Contenidos de elementos segun RFA [mg/m ²] Si/Ti/Zr/Mn	-/-/-	-/-/-	-/-/-	-/-/-
Espesor de capa pelicula seca REM [μm]	0,03-0,04	0,03-0,04	0,01-0,02	0,01-0,02
Capa secuencial				
Capa secuencial No.:	1(20)			
Resistencia al enjuage 2:	si	si	si	si
Secado No.:	1	1	1	1
Espesor de capa pelicula seca REM [μm]	1-2	2-3	1-2	2-3

Tabla 6: Ejemplos según la invención con polivinilaminas puras y modificadas.

Ejemplo	B41	B42	B43
Tipo de sustrato No.:	1-4	1-4	1-4
Limpieza alcalina No.:	1	1	1
Activacion			
Agente de activacion No.:	10	11	12
Secado intermedio de la capa de activacion No.:	1	1	-
Resistencia al enjuage:	si	si	si
Contenidos de elementos segun RFA [mg/m ²] Si/Ti/Zr/Mn	-/-/-	-/-/-	-/-/-
Espesor de capa pelicula seca REM [μm]	0,08-0,1	0,08-0,1	0,1-0,2
Capa secuencial			
Capa secuencial No.:	1(20)		
Resistencia al enjuage 2:	si	si	si
Secado No.:	1	1	1
Espesor de capa pelicula seca REM [μm]	3-4	6-7	8-10

Tabla 7: Ejemplos según la invención con quitosano puro y modificado

Ejemplo	B44	B45
Tipo de sustrato No.:	1-4	1-4
Limpieza alcalina No.:	1	1
Activacion		
Agente de activacion No.:	13	14
Secado intermedio de la capa de activacion No.:	1	-
Resistencia al enjuage:	si	si
Contenidos de elementos segun RFA [mg/m ²] Si/Ti/Zr/Mn	-/-/-	-/-/-
Espesor de capa pelicula seca REM [μm]	0,5-1,0	0,3-0,5
Capa secuencial		
Capa secuencial No.:	1(20)	
Resistencia al enjuage 2:	si	si
Secado No.:	1	1
Espesor de capa pelicula seca REM [μm]	8-9	4-5

Tablas para los ejemplos comparativos VB13-VB20 y VB32-VB33:

5 Tabla 8: Prueba de que no se forma una capa secuencial sin una capa de activación, pero también de que a la concentración y a la viscosidad usadas de la dispersión no se forma una capa secuencial debido a un efecto de la viscosidad

Ejemplo	VB13	VB14	VB15	VB16	VB17	VB18	VB19	VB20
Tipo de sustrato No.:	1	2	3	4	1	2	3	4
Limpieza alcalina No.:	1	1	1	1	1	1	1	1
Activacion	-	-	-	-	-	-	-	-
Agente de activacion No.:	-	-	-	-	-	-	-	-
Secado intermedio de la capa de activacion No.:	-	-	-	-	-	-	-	-
Resistencia al enjuage:	-	-	-	-	-	-	-	-
Contenidos de elementos segun RFA [mg/m ²] Si/Ti/Zr/Mn	<1/<1/ <1/17	<1/<1/ <1/5	<1/<1/ <1/78	10/6/ <1/23	<1/<1/ <1/19	<1/<1/ <1/6	<1/<1/ <1/77	9/6/ <1/20
Espesor de capa pelicula seca REM [μm]	-	-	-	-	-	-	-	-
Capa secuencial								
Capa secuencial No.:	1(30)	1(30)	1(30)	1(30)	11(20)	11(20)	11(20)	11(20)
Resistencia al enjuage 2:	no	no	no	no	no	no	no	no
Secado No.:	1	1	1	1	1	1	1	1

ES 2 710 856 T3

Ejemplo	VB13	VB14	VB15	VB16	VB17	VB18	VB19	VB20
Espesor de capa película seca REM [μm]	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabla 9: Espesores de película seca máximos que pueden lograrse actualmente de toda la secuencia de capas con activación de silano de la tecnología según la publicación WO 2010/054985 A1

Ejemplo	VB32	VB33
Tipo de sustrato No.:	1,2	1,2
Limpieza alcalina No.:	1	1
Activacion		
Agente de activacion No.:	4	5
Secado intermedio de la capa de activacion No.:	-	-
Resistencia al enjuague:	si	si
Contenidos de elementos segun RFA [mg/m^2] Si/Ti/Zr/Mn	-/-/-/-	-/-/-/-
Espesor de capa película seca REM [μm]	-	-
Capa secuencial		
Capa secuencial No.:	n(20); n=1,11	
Resistencia al enjuague 2:	si	si
Secado No.:	1	1
Espesor de capa película seca REM [μm]	0,5	1-2

5 2.) Ejemplos B46 y B47 para sales con efecto catiónico en calidad de agentes activadores:

Se eligió el mismo procedimiento en las mismas condiciones que para los polielectrolitos catiónicos no modificados. En la etapa III, sin embargo, se utilizó una activación basada en sales catiónicamente activas, que contenía y/o consistía en las sustancias de activación necesarias para las siguientes reacciones de sedimentación y/o coagulación. La capa de activación se formó siempre durante 2,5 minutos.

10 15: Solución acuosa 1-molar en agua desionizada de acetato de calcio.

16: Solución acuosa 1-molar en agua desionizada de formiato de calcio.

Estas capas de activación que contienen sal se secaron a 40 °C durante 15 minutos en una cabina de secado con aire circulante y aire fresco antes de que los sustratos recubiertos se enjuagaran como en el caso de los polielectrolitos catiónicos.

15 Para formar una capa secuencial, fue empleada la dispersión 1 (20) con un contenido de sólidos y sustancia activa del 20 % en peso, tal como en el caso de los polielectrolitos catiónicos. Aquí se formó una capa secuencial con un espesor de película seca en el intervalo de 30 a 35 o de 59 a 64 μm durante un tiempo de recubrimiento de 5 minutos a temperatura ambiente. En este caso se mostró que las sales con efecto catiónico actúan no solamente de manera fundamental de manera similar a, por ejemplo, los polielectrolitos catiónicos, sino que también son capaces de formar capas secuenciales aproximadamente igualmente gruesas o incluso significativamente más gruesas. El espesor de película seca alto o muy alto está, por una parte, asociado a la sal divalente del agente de activación, y, por otra parte, posiblemente, a las propiedades fisicoquímicas del formiato.

Tabla 10 sobre B46 y B47:

Ejemplo	B46	B47
Tipo de sustrato:	1-4	1-4

Ejemplo	B46	B47
Limpieza:		
Limpieza alcalina No.	1	1
Activacion:		
Agente de activacion No.	15	16
Secado intermedio de la capa de activacion:		
Secado No.	1	1
Propiedades de activacion después de enjuage:		
Resistencia al enjuage	ja	ja
Contenidos de elementos segun RFA mg/m ² :		
Si	-	-
Ti	-	-
Zr	-	-
Secado intermedio de la capa de activacion:		
Mn	-	-
Espesor de capa pelicula seca REM [μm]	0,1-0,2	0,1-0,2
Recubrimiento secuencial		
Formulación / Dispersión No.	1(20)	1(20)
Enjuage der recubrimiento secuencial		
Resistencia al enjuage	si	si
Secado / reticulación del recubrimiento		
Secado No.	1	1
Espesor de capa pelicula seca REM [μm]	30-35	59-64

3.) Ejemplos B48 a B52 sobre el uso de capas de activación y sustancias cargadas de modo similar para una capa secuencial:

5 Estos experimentos básicos sirven para demostrar que un agente de activación catiónico también puede sedimentar una dispersión catiónicamente estabilizada o que un agente de activación aniónico también puede sedimentar una dispersión aniónicamente estabilizada. El procedimiento de producción básicamente idéntico se utilizó en las mismas condiciones que en el caso de los polielectrolitos modificados.

10 Sorprendentemente, en estos experimentos fue posible mostrar que una capa de activación cuyas sustancias de activación están cargadas de manera similar a las sustancias de la composición acuosa para formar la capa secuencial, para sedimentar, para precipitar por inducción de sal y/o precipitar, así como para formar una capa secuencial, es prácticamente idéntica como en el caso de una capa de activación que esté cargada de forma opuesta a las sustancias de la composición acuosa para formar la capa secuencial y para las deposiciones y para formar una capa secuencial. En este caso, sin embargo, se prescindió de la formación de una película seca en la capa secuencial, de modo que no se pudieron medir los espesores de la película seca.

ES 2 710 856 T3

5 Sin embargo, con estos primeros experimentos fue posible mostrar básicamente que una capa de activación también puede servir con éxito para sustancias cargadas de manera similar a la composición acuosa para formar la capa secuencial. Los ensayos de sedimentación indican que pueden generarse suficientes espesores de película seca de la capa secuencial, en cuyo caso preferiblemente se seleccionan respectivamente sustancias con afinidad química y se combinan preferiblemente en el procedimiento de acuerdo con la invención.

Tabla 11 sobre el tratamiento catiónico-catiónico con los ejemplos B48 a B52: agente de activación catiónico con dispersión catiónicamente estabilizada

Ejemplo	B48	B49	B50	B51	B52
Agente de activación catiónico					
Tipo No.	1	2	13	15	16
Dispersión estabilizada catiónicamente					
Tipo No. (Conc. %)	21 (20)	21 (20)	21 (20)	21 (20)	21 (20)
Intensidad de la sedimentación					
Fuerte			x	x	x
Debil	x				
Casi ninguna sedimentación		x			
<p>Fuente: agente de activación sedimenta 61--100% de la dispersión.</p> <p>Débil: agente de activación sedimenta 11--60% de la dispersión</p> <p>Casi sin sedimentaciones: agente de activación sedimenta 0-10 por ciento de la dispersión.</p> <p>Los valores fueron determinados gravimétricamente.</p>					

REVINDICACIONES

1. Procedimiento para el recubrimiento sin corriente de superficies de objetos, el cual comprende las etapas, o se compone de las etapas de:
- 5 I. Proporcionar un objeto respectivamente de al menos un plástico, material composite, material natural, vidrio, cerámica y/o material metálico,
- III. Aplicar una capa de activación,
- V. Enjuagar la capa de activación, donde la capa de activación no se elimina completamente,
- 10 VI. Poner en contacto y recubrir las superficies activadas que quedan después del enjuague con una composición acuosa en forma de una solución, emulsión o suspensión para formar una capa secuencial orgánica (= capa de sedimentación),
- 15 caracterizado porque la capa de activación contiene al menos un polielectrolito catiónico con grupos químicos que imparten adherencia, seleccionados del grupo compuesto por 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 del poli(ácido acrílico), polialcoholes vinílicos, polifenoles, polioles que tienen al menos un residuo alquilo y/o arilo, caprolactama, ácidos fosfóricos, ésteres del ácido fosfórico, ésteres de epóxido, ácidos sulfónicos, ésteres de ácido sulfónico, ácidos vinilosulfónicos, ácidos vinilofosfónicos, catecol, silanos, así como silanoles y/o siloxanos formados a partir de los mismos, donde el uso de polielectrolitos catiónicos conduce a la sedimentación de
- 20 una dispersión catiónicamente estabilizada,
- o caracterizado porque la capa de activación se forma de una sustancia o una mezcla de sustancias seleccionadas del grupo compuesto por quitosano, acetato de calcio, formiato de calcio y mezclas de los mismos
- y porque la composición acuosa para formar una capa secuencial tiene componentes sedimentables, precipitables y/o precipitables por inducción de sal que se estabilizan de modo aniónico, zwitteriónico, estérico y/o catiónico, en los
- 25 cuales los componentes estabilizados de modo aniónico y catiónico no interfieren en la composición acuosa, y
- porque la película seca formada en este caso o más tarde a partir de la capa secuencial o de la capa de activación y de la capa secuencial tienen un espesor de al menos 1 µm.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque una o más de las siguientes etapas se realizan adicionalmente:
- 30 II. Limpieza del sustrato,
- IV. Secado intermedio de la capa de activación.
- VII. Enjuague de la capa secuencial y
- VIII. Secado de la capa secuencial.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque para formar una capa de activación
- 35 adicionalmente se aplica una tensión auxiliar, preferiblemente inferior a 2,5 V, en donde la tensión auxiliar acelera una migración de iones, pero no desencadena una sedimentación, una precipitación y/o una precipitación inducida por sal.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque para formar una capa de activación se usa al menos un polielectrolito modificado, que ha sido modificado con un silano/silanol/siloxano con un grado de condensación en el intervalo de 1 a 30, es decir con 1 a 30 unidades monoméricas por molécula.
- 40 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque para la preparación del agente de activación se emplea silano/silanol/siloxano para la modificación de polietilenimina, polivinilamina o quitosano en una relación molar de 2.500: 1 a 10.000: 1.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la etapa VI las composiciones acuosas para formar una capa secuencial orgánica se seleccionan del grupo compuesto por las
- 45 siguientes composiciones acuosas:
- A) dispersiones de partículas de polímero aniónicamente estabilizadas,
- B) formulaciones aniónicamente estabilizadas,
- C) dispersiones de partículas de polímero estabilizadas estéricamente,

- D) formulaciones estéricamente estabilizadas,
- E) Dispersiones de partículas poliméricas estabilizadas zwitteriónicamente,
- F) Formulaciones estabilizadas zwitteriónicamente y mezclas de las mismas
o seleccionadas del grupo compuesto por las siguientes composiciones acuosas de:
- 5 G) dispersiones de partículas poliméricas catiónicamente estabilizadas,
H) formulaciones catiónicamente estabilizadas,
I) dispersiones de partículas de polímero estabilizadas estéricamente,
J) formulaciones estéricamente estabilizadas,
K) Dispersiones de partículas de polímero estabilizadas zwitteriónicamente,
- 10 L) formulaciones estabilizadas zwitteriónicamente y mezclas de las mismas.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la puesta en contacto y el recubrimiento se efectúan durante la activación y/o para formar una capa secuencial en un procedimiento de inmersión.
- 15 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en la etapa I se emplea un sustrato metálico seleccionado del grupo compuesto por aluminio, hierro, cobre, magnesio, titanio, zinc, estaño y sus aleaciones con un contenido de aluminio, hierro, acero, cobre, magnesio, níquel, titanio, zinc y/o estaño.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato está precubierto y/o está unido con un componente plástico.
- 20 10. Uso de polietilenimina, polivinilamina o polietilenimina, polivinilamina o quitosano modificados con silano o compuestos de silano, como agente de activación en procedimientos para el recubrimiento sin corriente de sustratos.
11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque tiene lugar la modificación por silano o compuestos de silano haciendo reaccionar compuestos de silano o silano con polietilenimina, polivinilamina o quitosano en una relación molar de 2.500: 1 a 10.000: 1.
- 25 11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque la modificación se efectúa mediante silano o compuestos de silano haciendo reaccionar silano o compuestos de silano con polietilenimina, polivinilamina o quitosano en una relación molar de 2.500: 1 a 10.000: 1.
12. Uso de sustratos que han sido recubiertos según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en la construcción de vehículos o aeronaves, en la construcción, en aparatos o en calefacción y, principalmente, en componentes para vehículos tales como carrocerías de vehículos, para misiles, para aplicaciones arquitectónicas, para calentadores y para electrodomésticos.
- 30 13. Procedimiento para el recubrimiento sin corriente de sustratos de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque las etapas VII y VIII se llevan a cabo como sigue:
- VII. enjuague del revestimiento secuencial,
- VIII. secado y/o reticulación del recubrimiento.

Figura 1

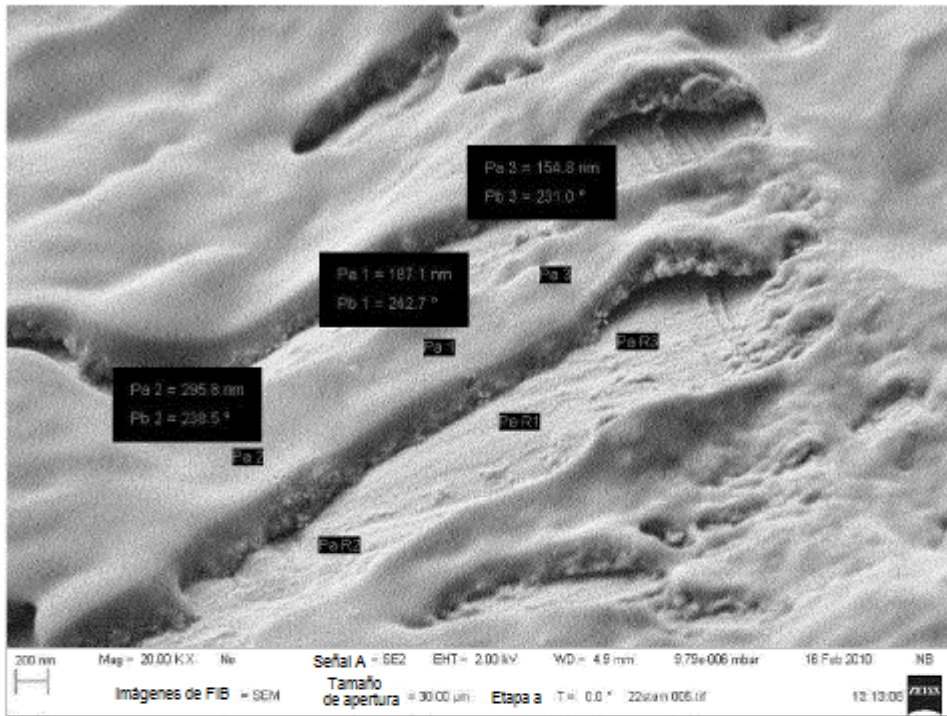


Figura 2

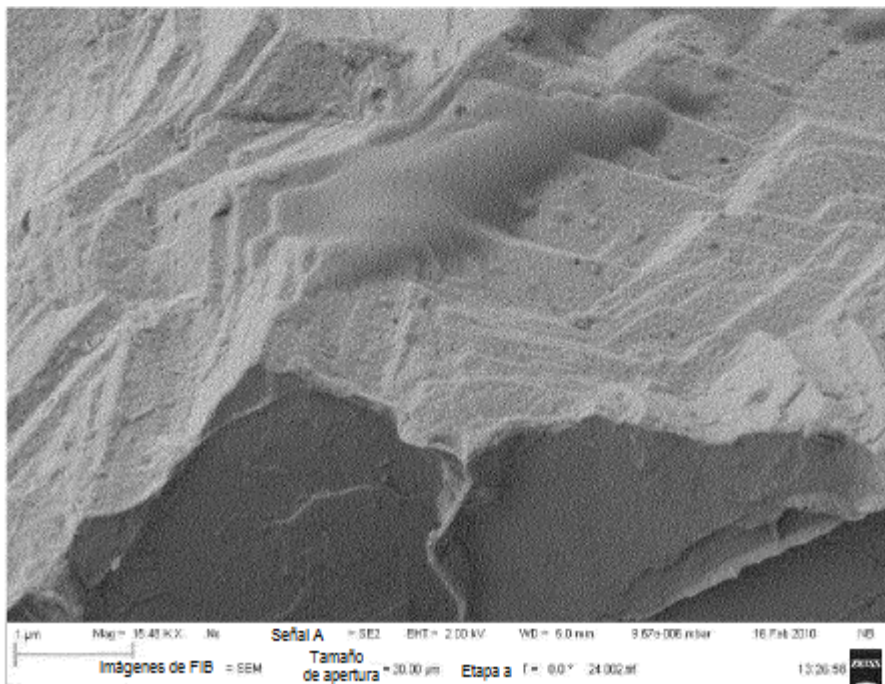


Figura 3

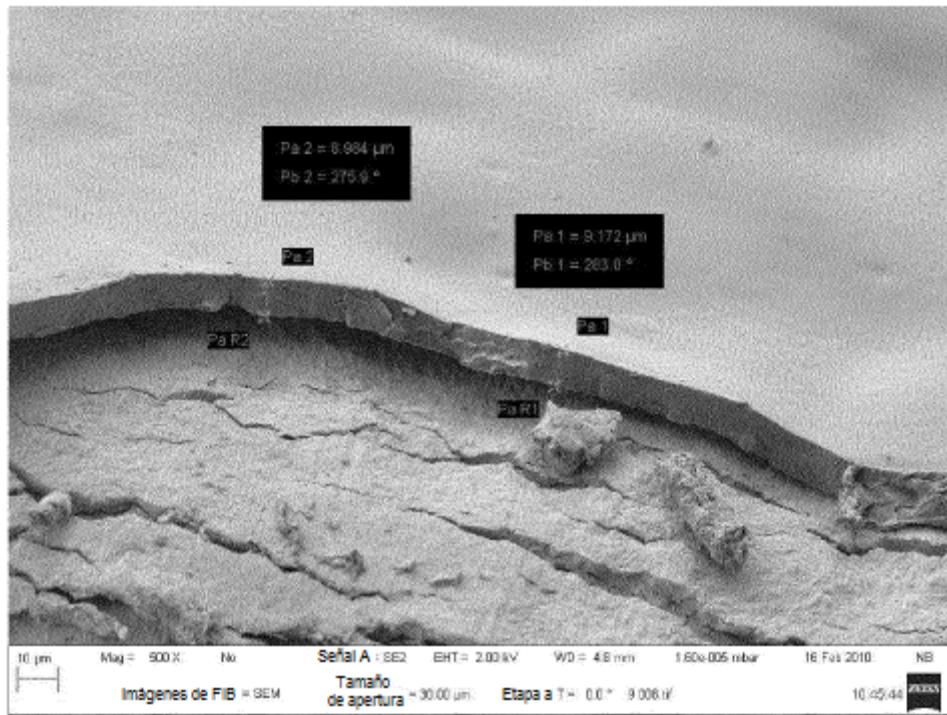


Figura 4

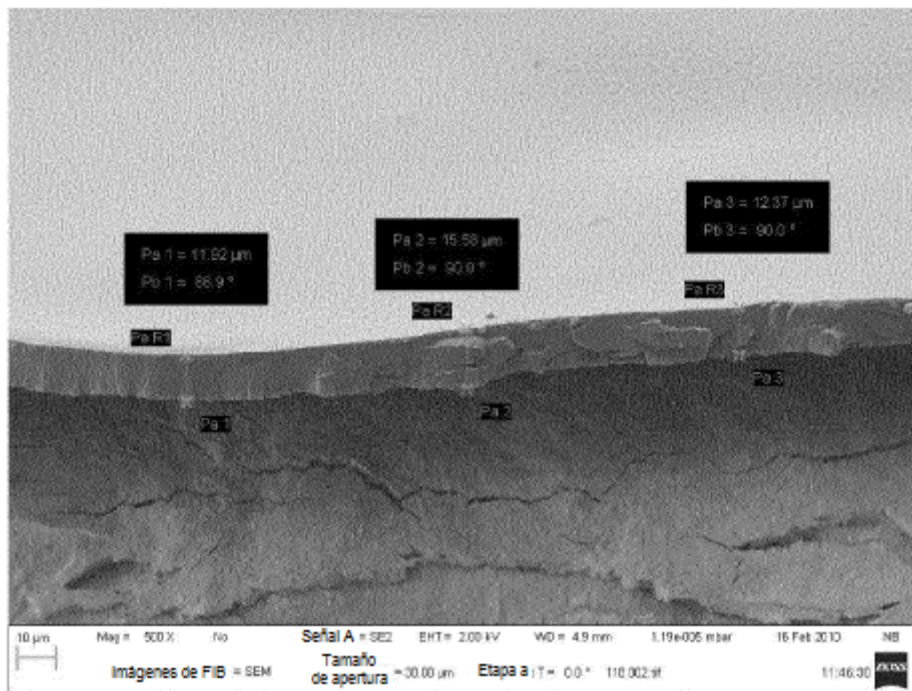


Figura 5

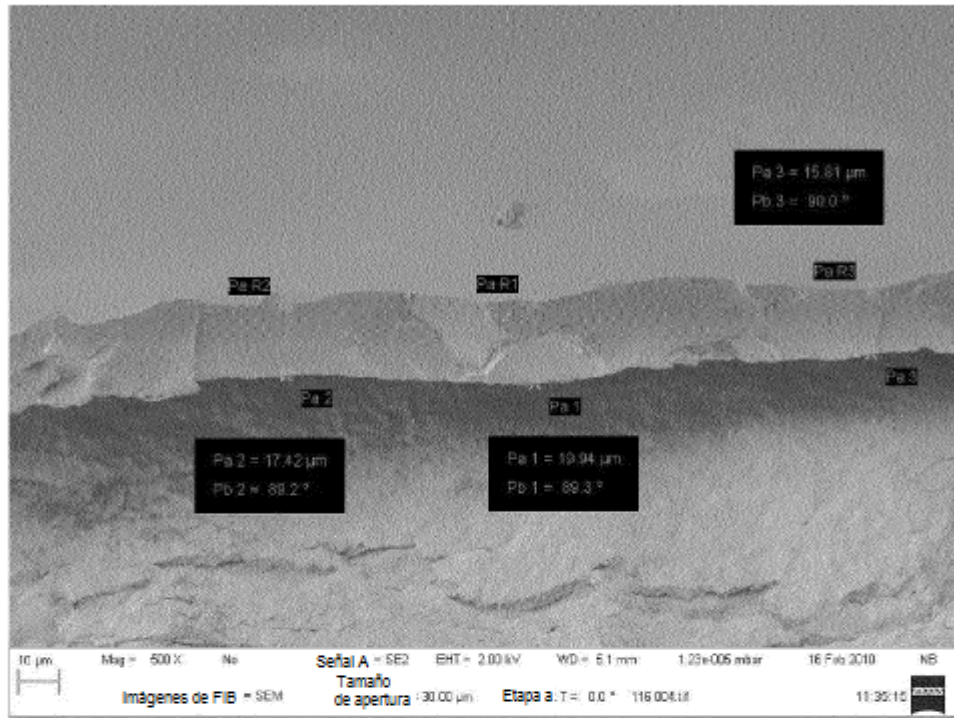


Figura 6

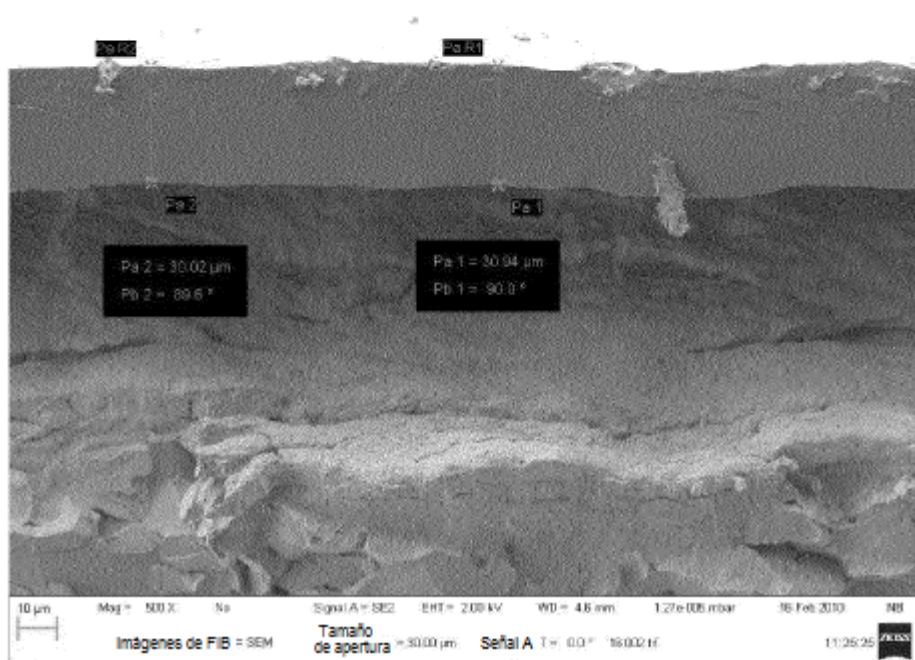


Figura 7

