(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 729 319**

(51) Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)
C23C 22/36 (2006.01)
C09D 5/12 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.11.2005 PCT/EP2005/011953**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2006 WO06050916**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2005 E 05809776 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2019 EP 1812621**

(54) Título: **Procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas con una composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano**

(30) Prioridad:

10.11.2004 US 985652
04.04.2005 DE 102005015573
04.04.2005 DE 102005015576
04.04.2005 DE 102005015575

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.10.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

KOLBERG, THOMAS;
WALTER, MANFRED y
SCHUBACH, PETER

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 729 319 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas con una composición acuosa que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano.

La invención se refiere a un procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas con una composición acuosa, que contiene al menos un silano o/y un compuesto que contiene silicio relacionado con éste y otros componentes, que se trata posteriormente sin secado del revestimiento por ejemplo a temperaturas por encima de 70 ºC. Los procedimientos usados hasta ahora con más frecuencia para el tratamiento de superficies metálicas, en particular de piezas, banda (*coil*) o secciones de banda de al menos un material metálico, o bien para el tratamiento previo de superficies metálicas antes del lacado de superficies metálicas se basan con frecuencia por un lado en el uso de compuestos de cromo(VI) eventualmente junto con diversos aditivos o por otro lado en fosfatos tal como por ejemplo fosfatos de cinc-manganeso-níquel eventualmente junto con diversos aditivos.

Debido a los riesgos toxicológicos y ecológicos que conllevan en particular los procedimientos que contienen cromato o procedimientos que contienen níquel, se busca ya desde hace muchos años alternativas a estos procedimientos en todos los campos de la técnica de superficies para sustratos metálicos, sin embargo a pesar de ello se encuentra siempre de nuevo que en muchas aplicaciones los procedimientos completamente libres de cromato o libres de níquel no cumplen el 100 % del espectro de potencia o no lo cumplen con la seguridad deseada. Se intenta entonces mantener los contenidos en cromato o bien contenidos en níquel lo más bajo posible y sustituir tanto como sea posible Cr^{6+} por Cr^{3+}. En particular en la industria automovilística por ejemplo para el tratamiento previo de carrocerías antes del lacado se encuentran en uso fosfataciones de alta calidad, que han mantenido la protección frente a la corrosión de los automóviles a un alto nivel de calidad. Para ello se usan habitualmente fosfataciones con cinc-manganeso-níquel. A pesar de muchos años de investigación y desarrollo, para aplicaciones de múltiples metales tal como con frecuencia en carrocerías, donde se tratan previamente en Europa normalmente en el mismo baño superficies metálicas de acero, de acero galvanizado y aluminio o bien aleaciones de aluminio, no se logra fosfatar sin níquel sin limitaciones claras de la calidad. Dado que ahora sin embargo los contenidos en níquel, incluso cuando éstos con comparativamente bajos, en breve se clasifican inquietantes desde el punto de vista toxicológico, se plantea la cuestión de si con otros procedimientos químicos puede conseguirse una protección frente a la corrosión equivalente.

El uso por ejemplo de silanos/silanoles en composiciones acuosas para la preparación de revestimientos protectores frente a la corrosión ricos en siloxano/polisiloxano se conoce básicamente. Por motivos de simplicidad se habla en el caso de silano/silanol/siloxano/polisiloxano a continuación con frecuencia sólo de silano. Estos revestimientos han dado buen resultado, sin embargo pueden aplicarse parcialmente con dificultad los procedimientos para el revestimiento con una composición acuosa que contiene predominantemente silano además de disolvente(s). No siempre se forman estos revestimientos con propiedades excelentes. Además, a este respecto, esto puede proporcionar problemas de poder caracterizar de manera suficiente los revestimientos de silano transparentes muy delgados sobre el sustrato metálico así como sus defectos a simple vista o con medios auxiliares ópticos. La protección frente a la corrosión y la adherencia de laca de los revestimientos ricos en siloxano o/y polisiloxano formados son con frecuencia, sin embargo no siempre altas y parcialmente también en caso de aplicación adecuada para determinados usos no suficientemente altas. Se requieren otros procedimientos con el uso de al menos un silano, que presenten una alta seguridad de procedimiento y una alta calidad de los revestimientos preparados con ello en particular con respecto a la estabilidad frente a la corrosión y adherencia de lacado.

En la configuración de las composiciones acuosas que contienen silano ha dado buen resultado además una cantidad de adición pequeña o bien grande de al menos un componente seleccionado del grupo de monómeros orgánicos, oligómeros y polímeros. En composiciones de este tipo es parcialmente de importancia decisiva para el éxito, el tipo y la cantidad de adición de silano. Habitualmente, sin embargo, las cantidades de adición de silano son para ello comparativamente bajas – en la mayoría de los casos sólo hasta el 5 % en peso de todos los contenidos en sólidos y actúan entonces como “agente de acoplamiento”, debiendo imperar la acción adhesiva en particular entre el sustrato metálico y la laca y eventualmente entre el pigmento y las partes constituyentes de laca orgánicas, sin embargo de manera subordinada puede producirse parcialmente también una baja acción reticulante. Predominantemente se añaden adiciones de silano muy bajas a sistemas de resina que pueden curarse térmicamente.

Las otras dos solicitudes de patente, que se han entregado en el mismo día en la misma oficina de patentes para obtener un objeto de la invención similar, se incluyen de manera expresa por el presente documento, en particular con respecto a las composiciones acuosas, a las adiciones a las composiciones acuosas, a las etapas antes, durante y tras el revestimiento, al comportamiento de baño, a la formación de capa, a las propiedades de capa y a las acciones determinadas, sobre todo en los ejemplos de realización y ejemplos de comparación. De igual manera se incluyen de manera expresa también las solicitudes que establecen la prioridad en las solicitudes posteriores.

Con el uso de soluciones que contienen silano para el revestimiento de superficies metálicas se conoce hasta ahora que las soluciones que contienen esencialmente o predominantemente silano y sus derivados son sensibles al agua,

cuando los revestimientos no se han secado de manera más intensa, de modo que un lavado de los revestimientos recién revestidos, aún no secados completamente con agua conduce por regla general a la alteración de los revestimientos por ejemplo mediante desprendimientos, dado que no son suficientemente resistentes al lavado. Evidentemente, las capas de óxido/hidróxido muy delgadas de los revestimientos de óxido “naturales” de superficies metálicas no son suficientes para mantener adherido de manera suficiente silano recién aplicado antes del secado completo. Sólo cuando los revestimientos se han secado por ejemplo durante 5 minutos a 80 ºC de PMT (temperatura de metal pico), por ejemplo durante 25 minutos a 70 ºC de PMT o mucho más, son estos revestimientos por regla general insensibles frente al agua, dado que la condensación de los silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos ha avanzado de manera más intensa. El grado del secado, que va unido a una condensación de los silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos, y aquel con respecto a una resistencia al lavado del revestimiento que contiene siloxano/polisiloxano varía dependiendo de la existencia de fases, del revestimiento y del tipo de lavado.

Las instalaciones de fosfatación existentes, en particular en la industria automovilísticas para la limpieza y tratamiento previo de carrocerías antes del lacado no necesitan ninguna instalación de secado. Sin embargo también sin ésta, una instalación a modo de canal de este tipo tiene con frecuencia ampliamente más de cien metros de longitud. Frecuentemente esta instalación limita en el extremo, donde llegan las carrocerías recién fosfatadas del canal, directamente con una instalación para el revestimiento con una laca de inmersión catódica (KTL), de modo que para la construcción adicional de una instalación de secado por regla general no está a disposición ningún sitio.

El documento EP 1 433 878 A1 divulga una composición para un revestimiento de conversión que contiene un contenido en zirconio/titanio/hafnio y en flúor y al menos una adición para el aumento de la adherencia de laca y protección frente a la corrosión seleccionada de iones cobalto, manganeso y cinc, de iones de metal alcalinotérreo, de iones del tercer grupo secundario, de iones cobre y de un compuesto de silano.

El documento EP 1 433 877 A1 enseña un procedimiento de tratamiento previo con revestimiento con una capa de conversión, en el que la composición de revestimiento contiene un contenido en zirconio/titanio/hafnio, flúor y agentes adhesivos de silano que presentan grupos amino o bien sus hidrolizados y polímeros.

Existe por tanto el objetivo de proponer composiciones acuosas, cuyos revestimientos presenten una composición química respetuosa con el medioambiente y garanticen una alta estabilidad frente a la corrosión, que sean adecuadas también en aplicaciones de múltiples metales, en las que se tratan o se tratan previamente por ejemplo acero y superficies metálicas ricas en cinc y eventualmente también superficies metálicas ricas en aluminio en el mismo baño. Existe también el objetivo de proponer un procedimiento para el tratamiento previo en particular de carrocerías en la fabricación en serie de automóviles, que pueda usarse a ser posible de manera sencilla y segura con soluciones que contienen silano. Además existe el objetivo de proponer un procedimiento con composiciones acuosas que contienen silano, que pueda llevarse a la práctica básicamente en instalaciones existentes de la industria automovilística y sea adecuado especialmente para el revestimiento de carrocerías en la construcción de automóviles. A este respecto debe conseguirse una calidad de revestimiento en superficies de carrocería que se aproxime por las propiedades a ser posible a los revestimientos protectores frente a la corrosión de alta calidad de las fosfataciones de cinc-manganeso-níquel, para no poner en riesgo los estándares de calidad.

La adición de al menos un fluoruro complejo ayuda a minimizar o bien a evitar alteraciones de la unión de silano a la superficie metálica, de modo que el lavado no pueda repercutir de manera alterante o sólo de manera insignificante. Se encontró ahora que una combinación de al menos dos fluoruros complejos, en particular de ácido de fluorotitánico y de ácido de fluorozircónico, permite un aumento extraordinario de la calidad del revestimiento.

Se encontró ahora que es posible no sólo lavar revestimientos recién aplicados y aún no secados completamente y por tanto aún no condensados de manera más intensa a base de silano, sino que este orden de procedimiento es incluso ventajoso, ya que los revestimientos preparados de esta manera y lavados presentan parcialmente de manera independiente de la composición química del baño acuoso incluso una mejor protección frente a la corrosión y una mejor adherencia de laca. Esto contradice las experiencias anteriores, según las cuales un lavado de un revestimiento recién aplicado y aún no secado de manera más intensa a base de silano conduce fácilmente y con frecuencia a una alteración de la calidad de capa, cuando no a la separación parcial u ocasionalmente a la separación completa del revestimiento.

Se encontró ahora también que es posible y ventajoso aplicar sobre revestimientos recién aplicados y aún no secados completamente y por tanto aún no condensados de manera más intensa a base de silano, que se lavaron eventualmente también en este estado, una laca, un revestimiento similar a laca, una imprimación o un adhesivo. La aplicación de composiciones de este tipo sobre películas húmedas a base de silano es ventajosa ya que los revestimientos preparados de esta manera y lavados presentan parcialmente de manera independiente de la composición química del baño acuoso incluso una mejor protección frente a la corrosión y una mejor adherencia de laca.

El objetivo se soluciona con un procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas con una composición que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano, en el que la composición contiene además de agua y eventualmente además de al menos un disolvente orgánico o/y al menos una sustancia que influye en el valor de pH

al menos un compuesto a) seleccionado de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos, de los que al menos uno de estos compuestos puede condensarse aún,

al menos dos fluoruros complejos b) seleccionado de fluoruros complejos de titanio, hafnio y zirconio, y eventualmente también

al menos un tipo de cationes c) seleccionado de cationes de metales del 1º al 3º y del 5º al 8º grupo secundario incluyendo lantánidos así como del 2º grupo principal del sistema periódico de los elementos o/y al menos un correspondiente compuesto o/y

al menos un compuesto orgánico d) seleccionado de monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y copolímeros de bloque,

en el que el revestimiento recién aplicado con esta composición se lava con un líquido acuoso que contiene tensioactivo y hasta este lavado no se seca completamente, de modo que el al menos un compuesto a) que puede condensarse no se condensa de manera intensa hasta el lavado.

El revestimiento siguiente puede ser a este respecto una segunda capa de conversión, un revestimiento como consecuencia de la aplicación de una solución de lavado posterior o un revestimiento a base de una laca, de una composición similar a laca, de una imprimación o de un adhesivo. La segunda capa de conversión o el revestimiento como consecuencia de la aplicación de una solución de lavado posterior es preferentemente una composición acuosa a base de al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano, de al menos un compuesto que contiene titanio, hafnio o/y zirconio tal como por ejemplo al menos un fluoruro complejo, de al menos un compuesto orgánico seleccionado de monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y copolímeros de bloque o/y de al menos un compuesto que contiene fósforo y oxígeno. En muchas variantes de realización, la concentración de la composición acuosa para la segunda capa de conversión o bien de la solución de lavado posterior es en total más baja que una composición acuosa comparable para la primera capa de conversión, concretamente de la capa de tratamiento previo con silano de acuerdo con la invención.

Es especialmente ventajoso cuando el revestimiento recién aplicado se lava en primer lugar con un fluido, antes de que se aplique un revestimiento siguiente. Según esto puede lavarse la película húmeda del tratamiento previo con silano de acuerdo con la invención sin un secado fuerte previo de la película húmeda con agua o con una composición acuosa que contiene tensioactivo. Sobre esta película húmeda puede aplicarse a continuación en el estado aún no fuertemente secado un revestimiento siguiente, en particular mediante aplicación de una laca, de una composición similar a laca, de una imprimación o de un adhesivo. El lavado de la película húmeda tras el tratamiento previo con silano se realiza preferentemente de manera inmediata tras el revestimiento con la composición acuosa que contiene silano, en particular en el intervalo de uno o dos minutos tras el revestimiento con el tratamiento previo con silano de acuerdo con la invención, de manera especialmente preferente en el intervalo de 30 segundos o incluso en el intervalo de 10 segundos tras este revestimiento. Preferentemente se aplica la laca, la composición similar a laca, la imprimación o el adhesivo inmediatamente tras el lavado, en particular en el intervalo de dos o tres minutos tras el lavado del revestimiento que contiene silano, de manera especialmente preferente en el intervalo de 60 segundos o incluso en el intervalo de 20 segundos. La laca puede ser según esto en particular una laca de electroinmersión o una laca húmeda que contiene agua.

Se supone que el al menos un silano que puede condensarse aún es químicamente aún muy reactivo y en particular puede reaccionar con una capa de imprimación, de laca, similar a laca o de adhesivo aplicada posteriormente de manera más intensa que un silano ya secado completamente y muy condensado con influencia térmica.

El término “silano” se usa según esto para silanos, silanoles, siloxanos, polisiloxanos y sus productos de reacción o bien derivados, que a este respecto son también con frecuencia mezclas de “silano”. El término “condensación” en el sentido de esta solicitud designa todas las formas de reticulación, de reticulación posterior y de otras reacciones químicas de los silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos. El término “revestimiento” en el sentido de esta solicitud se refiere al revestimiento formado con la composición acuosa incluyendo de la película húmeda, de la película secada inicialmente, de la película secada completamente, de la película secada a temperatura elevada y de la película eventualmente reticulada posteriormente de manera térmica o/y mediante radiación.

La composición acuosa es una solución acuosa, una dispersión acuosa o/y una emulsión. Preferentemente, el valor de pH de la composición acuosa es mayor de 1,5 y menor de 9, de manera especialmente preferente en el intervalo de 2 a 7, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 2,5 a 6,5, en particular en el intervalo de 3 a 6. Con un valor de pH de por ejemplo 2,5 puede producirse una separación claramente reducida de compuestos de

titanio o bien de zirconio del fluoruro complejo, que se traduce mediante una disminución ligera de las propiedades de capa. Con un valor de pH de aproximadamente 7 puede volverse inestable el baño que contiene fluoruro complejo y pueden producirse precipitaciones.

De manera especialmente preferente se añade a la composición acuosa al menos un silano o/y al menos un correspondiente compuesto con al menos un grupo amino, con al menos un grupo urea o/y con al menos un grupo imino, dado los revestimientos preparados con esto muestran con frecuencia una adherencia de laca más alta o/y una afinidad más alta con respecto a la siguiente capa de laca. En particular con el uso de al menos un silano o/y al menos un correspondiente compuesto con al menos un grupo de este tipo ha de prestarse atención a que la condensación con valores de pH por debajo de 2 discurra eventualmente de manea muy rápida. Preferentemente, la proporción de aminosilanos, ureidosilanos o/y silanos con al menos un grupo imino o/y de correspondientes silanoles, siloxanos y polisiloxanos en la suma de todos los tipos de compuestos seleccionados de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos puede ser elevada, de manera especialmente preferente puede encontrarse por encima del 20, por encima del 30 o por encima del 40 % en peso, calculado como los correspondientes silanoles, de manera muy especialmente preferente puede encontrarse por encima del 50, por encima del 60, por encima del 70 o por encima del 80 % en peso y eventualmente puede ascender incluso hasta el 90, hasta el 95 o hasta el 100 % en peso.

Preferentemente, la composición acuosa presenta un contenido en silano/silanol/siloxano/polisiloxano a) en el intervalo de 0,005 a 80 g/l, calculado a base de los correspondientes silanoles. De manera especialmente preferente se encuentra este contenido en el intervalo de 0,01 a 30 g/l, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 0,02 a 12 g/l, a 8 g/l o a 5g/l, en particular en el intervalo de 0,05 a 3 g/l o en el intervalo de 0,08 a 2 g/l o a 1 g/l. Estos intervalos de contenido se refieren en particular a composiciones del baño.

Sin embargo, cuando se usa un concentrado, para preparar una correspondiente composición del baño, en particular mediante dilución con agua y eventualmente mediante adición de al menos otra sustancia, se recomienda mantener por ejemplo un concentrado A con un contenido en silano/silanol/siloxano/polisiloxano a) separado de un concentrado B con un contenido en todas o casi todas las demás partes constituyentes y unir estos componentes sólo en el baño. Según esto, eventualmente también en cada caso al menos un silano, silanol, siloxano o/y polisiloxano puede encontrarse también parcial o totalmente en el estado sólido, puede añadirse en el estado sólido o/y puede añadirse como dispersión o solución. Los intervalos de concentración del baño pueden presentar sin embargo dependiendo de la aplicación distintos puntos centrales contenido.

De manera especialmente preferente, la composición contiene un contenido en cada caso en al menos un silano, silanol, siloxano o/y polisiloxano a) con en cada caso al menos un grupo seleccionado de grupos acrilato, grupos alquilaminoalquilo, grupos alquilamino, grupos amino, grupos aminoalquilo, grupos anhídrido succínico, grupos carboxilo, grupos epoxi, grupos glicidoxi, grupos hidroxi, grupos imino, grupos isocianato, grupos metacrilato o/y grupos ureido (grupos urea).

Los silanos, silanoles, siloxanos o/y polisiloxanos en la composición acuosa o al menos sus compuestos añadidos a la composición acuosa son o al menos una parte de los mismos es preferentemente soluble en agua. Los silanos en el sentido de esta solicitud se consideran solubles en agua cuando presentan de manera sumarial a temperatura ambiente en la composición que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano una solubilidad en agua de al menos 0,05 g/l, preferentemente de al menos 0,1 g/l, de manera especialmente preferente de al menos 0,2 g/l o de al menos 0,3 g/l. Esto no condiciona que cada uno de estos silanos individuales deba presentar esta solubilidad mínima, sino que estos valores mínimos se consiguen en promedio.

Preferentemente está contenido en la composición acuosa al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano seleccionado de silanos libres de flúor y los correspondientes silanoles/siloxanos/polisiloxanos de en cada caso al menos un aciloxisilano, un alcoxisilano, un silano con al menos un grupo amino tal como un aminoalquilsilano, un silano con al menos un grupo ácido succínico o/y grupos anhídrido succínico, un bis-silil-silano, un silano con al menos un grupo epoxi tal como un glicidoxisilano, un (met)acrilato-silano, un multi-silil-silano, un ureidosilano, un vinilsilano o/y al menos un silanol o/y al menos un siloxano o bien polisiloxano de la correspondiente composición química tal como los silanos mencionados anteriormente. Ésta contiene al menos un silano o/y (en cada caso) al menos un silanol monomérico, dimérico, oligomérico o/y polimérico o/y (en cada caso) al menos un siloxano monomérico, dimérico, oligomérico o/y polimérico, debiendo comprender a continuación según esto oligómeros también ya dímeros y trímeros. De manera especialmente preferente tiene el al menos un silano o bien el correspondiente silanol/siloxano/polisiloxano en cada caso al menos un grupo amino, grupo imino o/y grupo ureido.

En particular está contenido en el presente documento al menos un silano o/y al menos un correspondiente silanol/siloxano/polisiloxano seleccionado del grupo de o a base de

(3,4-epoxialquil)trialcoxisilano,
(3,4-epoxicicloalquil)alquiltrialcoxisilano,
3-acriloxialquiltrialcoxisilano,

3-glicidoxialquiltrialcoxisilano,
3-metacriloxialquiltrialcoxisilano,
ácido 3-(trialcoxisilil)alquilsuccínico-silano,
4-amino-dialquilalquiltrialcoxisilano,
4-amino-dialquilalquilalquildialcoxisilano,
aminoalquilaminoalquiltrialcoxisilano,
aminoalquilaminoalquilalquildialcoxisilano,
aminoalquiltrialcoxisilano,
bis-(trialcoxisililalquil)amina,
bis-(trialcoxisilil)etano,
gamma-acriloxialquiltrialcoxisilano,
gamma-aminoalquiltrialcoxisilano,
gamma-metacriloxialquiltrialcoxisilano,
(gamma-trialcoxisililalquil)dialquilentriamina,
gamma-ureidoalquiltrialcoxisilano,
N-(3-trialcoxisililalquil)alquilendiamina,
N-alquilaminoisoalquiltrialcoxisilano,
N-(aminoalquil)aminoalquilalquildialcoxisilano,
N-beta-(aminoalquil)-gamma-aminoalquiltrialcoxisilano,
N-(gamma-trialcoxisililalquil)dialquilentriamin,
N-fenil-aminoalquiltrialcoxisilano,
poli(aminoalquil)alquildialcoxisilano,
tris(3-trialcoxisilil)alquilisocianurato,
ureidoalquiltrialcoxisilano y
vinilacetoxisilano.

De manera especialmente preferente está contenido en el presente documento al menos un silano o/y al menos un correspondiente silanol/siloxano/polisiloxano seleccionado del grupo de o a base de

(3,4-epoxibutil)trietoxisilano,
(3,4-epoxibutil)trimetoxisilano,
(3,4-epoxiciclohexil)propiltrietoxisilano,
(3,4-epoxiciclohexil)propiltrimetoxisilano,
3-acriloxipropiltrietoxisilano,
3-acriloxipropiltrimetoxisilano,
3-aminopropilsilanetriol,
3-glicidoxipropiltrietoxisilano,
3-glicidoxipropiltrimetoxisilano,
3-metacriloxipropiltrietoxisilano,
3-metacriloxipropiltrimetoxisilano,
ácido 3-(trietoxisilil)propilsunníco-silano,
aminoetilaminopropilmetildietoxisilano,
aminoetilaminopropilmetildimetoxisilano,
aminopropiltrialcoxisilano,
beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrietoxisilano,
beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano,
beta-(3,4-epoxiciclohexil)metiltrietoxisilano,
beta-(3,4-epoxiciclohexil)metiltrimetoxisilano,
bis-1,2-(trietoxisilil)etano,
bis-1,2-(trimetoxisilil)etano,
bis(trietoxisililpropil)amina,
bis(trimetoxisililpropil)amina,
gamma-(3,4-epoxiciclohexil)propiltrietoxisilano,
gamma-(3,4-epoxiciclohexil)propiltrimetoxisilano,
gamma-acriloxipropiltrietoxisilano,
gamma-acriloxipropiltrimetoxisilano,
gamma-aminopropiltrietoxisilano,
gamma-aminopropiltrimetoxisilano,
gamma-metacriloxipropiltrietoxisilano,
gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano,
gamma-ureidopropiltrialcoxisilano,
N-(3-(trimetoxisilil)propil)etilendiamina,
N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrietoxisilano,
N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetoxisilano,
N-(gamma-trietoxisililpropil)dietilentriamina,

N-(gamma-trimetoxisililpropil)dietilentriamina,
N-(gamma-trietoxisililpropil)dimetilentriamina,
N-(gamma-trimetoxisililpropil)dimetilentriamina,
poli(aminoalquil)etildialcoxisilano,
poli(aminoalquil)metildialcoxisilano,
tris(3-(trietoxisilil)propil)isocianurato,
tris(3-(trimetoxisilil)propil)isocianurato,
ureidopropiltrialcoxisilano y
viniltriacetoxisilano.

Eventualmente, en variantes de realización individuales está contenido en la composición acuosa al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano con un grupo que contiene flúor. Dependiendo de la elección del (de los) compuesto(s) de silano puede ajustarse también con determinación la hidrofilia/hidrofobia.

Preferentemente, en algunas formas de realización se añade a la composición acuosa al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano al menos parcialmente hidrolizado, un silano/silanol/siloxano/polisiloxano al menos parcialmente condensado. En particular durante el mezclado conjunto de la composición acuosa puede añadirse eventualmente en cada caso al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano ya hidrolizado previamente, condensado previamente. Una adición de este tipo se prefiere especialmente.

En algunas formas de realización puede añadirse a la composición acuosa al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano al menos en gran parte o/y completamente hidrolizado o/y un silano/silanol/siloxano/polisiloxano al menos en gran parte o/y completamente condensado. Un silano no hidrolizado se une en muchas variantes de realización peor a la superficie metálica que un silano/silanol al menos parcialmente hidrolizado. Un silano/silanol/siloxano en gran parte hidrolizado y no condensado o sólo poco condensado se une en muchas variantes de realización claramente mejor a la superficie metálica que un silano/silanol/siloxano/polisiloxano al menos parcialmente hidrolizado y en gran parte condensado. Un silanol/siloxano/polisiloxano completamente hidrolizado y en gran parte condensado muestra en muchas variantes de realización tan sólo una baja tendencia a unirse químicamente a la superficie metálica.

En algunas formas de realización puede añadirse a la composición acuosa adicionalmente o/y como alternativa a silano(os)/silanol(es) al menos un siloxano o/y polisiloxano, que no presenta ningún contenido o sólo un bajo contenido – por ejemplo menos del 20 o menos del 40 % en peso de la suma de silano/silanol/siloxano/polisiloxano – en silanos/silanoles. El siloxano o bien polisiloxano es preferentemente de cadena corta y se aplica preferentemente mediante tratamiento de revestimiento por rodillos. Entonces repercute esto en el revestimiento eventualmente mediante hidrofobia más fuerte y protección frente a la corrosión del blanco más alta.

La composición acuosa presenta al menos dos o incluso al menos tres compuestos de titanio, hafnio y zirconio. Según esto pueden diferenciarse estos compuestos en sus cationes o/y en sus aniones. La composición acuosa, en particular la composición del baño, presenta un contenido en al menos dos fluoruros complejos b) seleccionados de fluoruros complejos de titanio, hafnio y zirconio. Preferentemente, su diferencia no sólo se encuentra en el tipo de complejo.

El contenido en fluoruros complejos se encuentra en particular en el intervalo de 0,01 a 100 g/l calculado como suma de los correspondientes fluoruros complejos de metal como MeF_6. Preferentemente se encuentra el contenido en el intervalo de 0,03 a 70 g/l, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,06 a 40 g/l, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 1 a 10 g/l. Los fluoruros complejos pueden encontrarse en particular como MeF_4 o/y como MeF_6, sin embargo también en otras etapas o bien etapas intermedias. Ventajosamente se encuentra en muchas variantes de realización al mismo tiempo al menos un fluoruro complejo de titanio y al menos un fluoruro complejo de zirconio. Según esto puede ser ventajoso en muchos casos tener presente al mismo tiempo al menos un complejo de MeF_4 y al menos un complejo de MeF_6 en la composición, en particular al mismo tiempo un complejo de TiF_6 y un complejo de ZrF_4. Según esto puede ser ventajoso ajustar estas relaciones de fluoruros complejos ya en el concentrado y de este modo adoptarlas en el baño.

Sorprendentemente, los fluoruros complejos individuales no influyen negativamente en su combinación, sino que muestran un efecto de refuerzo positivo inesperado. Estas adiciones a base de fluoruro complejo actúan evidentemente de manera similar o igual. Cuando se usó una combinación de fluoruros complejos a base de titanio y zirconio y no sólo un fluoruro complejo sólo a base de titanio o sólo uno a base de zirconio, resultan sorprendentemente resultados siempre notablemente mejores que con una de estas adiciones individuales. Sobre la superficie se deposita un fluoruro complejo a base de titanio o bien de zirconio supuestamente como óxido o/e hidróxido.

Se determinó ahora sorprendentemente que un tratamiento de múltiples metales muy bueno es posible con una única composición acuosa sólo cuando se usan al menos dos fluoruros complejos distintos tal como por ejemplo aquéllos a base de titanio y de zirconio. Los fluoruros complejos usados de manera individual no mostraron en los

más diversos ensayos nunca resultados que fueran igual de buenos que para la combinación de estos dos fluoruros complejos, independientemente de qué adiciones se añadían a esto además.

Adicionalmente a al menos dos fluoruros complejos puede añadirse también un compuesto de otro tipo de titanio, hafnio o/y zirconio, por ejemplo al menos un hidroxicarbonato o/y al menos otro compuesto soluble en agua o débilmente soluble en agua tal como por ejemplo al menos un nitrato o/y al menos un carboxilato.

Se prefieren como cationes o/y correspondientes compuestos c) sólo tipos de cationes o bien correspondientes compuestos seleccionados del grupo de magnesio, calcio, ytrio, lantano, cerio, vanadio, niobio, tántalo, molibdeno, wolframio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, plata y cinc, de manera especialmente preferente del grupo de magnesio, calcio, ytrio, lantano, cerio, vanadio, molibdeno, wolframio, manganeso, hierro, cobalto, cobre y cinc, cuando se prescinde de contenidos traza.

Por otro lado se ha mostrado sorprendentemente que cationes de hierro y cinc y por tanto también la presencia de correspondientes compuestos en el baño, que precisamente en composiciones ácidas pueden contribuir cada vez más al desprendimiento de este tipo de iones de la superficie metálica, en amplios intervalos de contenido no repercuten negativamente sobre el comportamiento del baño, la formación de capa y las propiedades de capa.

Preferentemente, la composición acuosa, en particular la composición del baño, presenta un contenido en cationes o/y correspondientes compuestos c) en el intervalo de 0,01 a 20 g/l, calculado como suma de los metales. De manera especialmente preferente se encuentra éste en el intervalo de 0,03 a 15 g/l, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 0,06 a 10 g/l, en particular en el intervalo de 0,1 a 6 g/l.

Preferentemente, la composición contiene al menos un tipo de cationes seleccionados de cationes de cerio, cromo, hierro, calcio, cobalto, cobre, magnesio, manganeso, molibdeno, níquel, niobio, tántalo, ytrio, cinc, estaño y otros lantánidos o/y de al menos un correspondiente compuesto. Preferentemente no todos los cationes que están contenidos en la composición acuosa no sólo se han desprendido mediante la composición acuosa de la superficie metálica, sino que también se han añadido al menos parcialmente o incluso en gran parte a la composición acuosa. Por tanto, un baño colocado recién colocado puede estar libre de determinados cationes o bien compuestos que se liberan o bien se producen sólo a partir de reacciones con materiales metálicos o bien a partir de reacciones en el baño.

La adición de iones manganeso o bien de al menos un compuesto de manganeso ha resultado de manera sorprendente especialmente ventajosa. Aunque aparentemente ninguno o casi ningún compuesto de manganeso se deposita sobre la superficie metálica, fomenta esta adición aparentemente la deposición de silano/silanol/siloxano/polisiloxano y mejora así las propiedades del revestimiento de manera significativa. También una adición de iones magnesio o bien de al menos un compuesto de magnesio ha resultado inesperadamente ventajosa, dado que esta adición fomenta la deposición de compuestos de titanio o/y de zirconio, supuestamente como óxido o/e hidróxido, sobre la superficie metálica y mejora por consiguiente las propiedades del revestimiento. Una adición combinada de magnesio y manganeso conduce parcialmente a revestimientos mejorados aún adicionalmente. Por el contrario, una adición de sólo 0,02 g/l de iones cobre no ha resultado aún significativamente influyente. Con un contenido más alto en iones calcio ha de prestarse atención a que no se produzca ninguna desestabilización de un fluoruro complejo mediante formación de fluoruro de calcio.

Preferentemente, la composición contiene un contenido en al menos un tipo de cationes o/y correspondientes compuestos seleccionados de iones de metal alcalinotérreo en el intervalo de 0,01 a 50 g/l, calculado como correspondientes compuestos, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,03 a 35 g/l, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 0,06 a 20 g/l, en particular en el intervalo de 0,1 a 8 g/l. Los iones de metal alcalinotérreo o bien correspondientes compuestos pueden ayudar a reforzar la deposición de compuestos a base de titanio o/y zirconio, lo que es ventajoso con frecuencia en particular para el aumento de la estabilidad frente a la corrosión.

Preferentemente, la composición contiene un contenido en al menos un tipo de cationes seleccionados de cationes de hierro, cobalto, magnesio, manganeso, níquel, ytrio, cinc y lantánidos o/y en al menos un correspondiente compuesto c), en particular en el intervalo de 0,01 a 20 g/l calculado como suma de los metales. De manera especialmente preferente éste se encuentra en el intervalo de 0,03 a 15 g/l, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 0,06 a 10 g/l, en particular en el intervalo de 0,1 a 6 g/l.

Preferentemente, la composición contiene un contenido en al menos un compuesto orgánico d) seleccionado de monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y copolímeros de bloque, en particular al menos un compuesto a base de acrilo, epóxido o/y uretano. Según esto puede usarse adicionalmente o como alternativa también al menos un compuesto orgánico con al menos un grupo sililo. En algunas formas de realización se prefiere usar aquellos compuestos orgánicos con un contenido o con un contenido más alto en grupos OH, en grupos amina, en grupos carboxilato, en grupos isocianato o/y en grupos isocianurato.

Preferentemente, la composición contiene un contenido en al menos un compuesto orgánico d) seleccionado de monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y copolímeros de bloque en el intervalo de 0,01 a 200 g/l, calculado como adición de sólido. De manera especialmente preferente se encuentra el contenido en el intervalo de 0,03 a 120 g/l, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 0,06 a 60 g/l, en particular en el intervalo de 0,1 a 20 g/l. Tales compuestos orgánicos pueden ayudar en algunas variantes de realización a homogenizar la formación del revestimiento. Estos compuestos pueden contribuir en la formación de un revestimiento más compacto, más denso, químicamente más resistente o/y más resistente al agua en comparación con revestimientos a base de silano/silanol/siloxano/polisiloxano etc. sin estos compuestos. Dependiendo de la elección del (de los) compuesto(s) orgánico(s) puede ajustarse también con determinación la hidrofilia/hidrofobia. Un revestimiento muy hidrófobo es sin embargo en algunas aplicaciones problemático debido a la unión necesaria de en particular lacas a base de agua. En particular en el caso de lacas en polvo puede ajustarse sin embargo una hidrofobia más fuerte. En el caso del uso de una adición de al menos un compuesto orgánico puede resultar especialmente ventajosa una combinación con compuestos con una cierta funcionalidad, tal como por ejemplo compuestos a base de aminas/diaminas/poliaminas/urea/iminas/diiminas/poliiminas o bien sus derivados, compuestos a base de en particular isocianatos/isocianuratos/compuestos de melamina bloqueados, compuestos con grupos carboxilo o/e hidroxilo tal como por ejemplo carboxilatos, compuestos de tipo azúcar de cadena más larga tal como por ejemplo almidón (sintético), celulosa, sacáridos, alcoholes de cadena larga o/y sus derivados. Entre los alcoholes de cadena larga se añaden en particular aquéllos con 4 a 20 átomos de C tal como un butanodiol, un butilglicol, un butildiglicol, un etilenglicoléter tal como etilenglicolmonobutiléter, etilenglicolmonoetiléter, etilenglicolmonometiléter, etilglicolpropiléter, etilenglicolhexiléter, dietilenglicolmetiléter, dietilenglicoletiléter, dietilenglicolbutiléter, dietilenglicolhexiléter o un propilenglicoléter tal como propilenglicolmonometiléter, dipropilenglicolmonometiléter, tripropilenglicolmonometiléter, propilenglicolmonobutiléter, dipropilenglicolmonobutiléter, tripropilenglicolmonobutiléter, propilenglicolmonopropiléter, dipropilenglicolmonopropiléter, tripropilenglicolmonopropiléter, propilenglicolfeniléter, trimetilpentanodioldiisobutirato, un politetrahidrofurano, un polieterpoliol o/y un poliesterpoliol.

La relación con respecto al peso de compuestos a base de silano/silanol/siloxano/polisiloxano calculados a base de los correspondientes silanoles con respecto a compuestos a base de polímeros orgánicos calculados como adición de sólido en la composición se encuentra preferentemente en el intervalo de 1 : 0,05 a 1 : 30 , de manera especialmente preferente en el intervalo de 1 : 0,1 a 1 : 2, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 1 : 0,2 a 1 : 20. En muchas variantes de realización se encuentra esta relación en el intervalo de 1 : 0,25 a 1 : 12, en el intervalo de 1 : 0,3 a 1 : 8 o en el intervalo de 1 : 0,35 a 1 : 5.

Se determinó ahora sorprendentemente que una adición en particular de polímero o/y copolímero orgánico mejora claramente la estabilidad frente a la corrosión en particular en hierro y acero y a este respecto es especialmente ventajosa para una seguridad de proceso más alta y propiedades de revestimiento buenas de manera constante.

Eventualmente, la composición contiene un contenido en compuestos libres de silicio con al menos un grupo amino, urea o/y imino, en particular compuestos de amina/diamina/poliamina/urea/imina/diimina/poliimina y sus derivados, preferentemente en el intervalo de 0,01 a 30 g/l calculado como suma de los correspondientes compuestos. De manera especialmente preferente se encuentra el contenido en el intervalo de 0,03 a 22 g/l, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 0,06 a 15 g/l, en particular en el intervalo de 0,1 a 10 g/l. Preferentemente se añade al menos un compuesto tal como por ejemplo aminoguanidina, monoetanolamina, trietanolamina o/y un derivado de urea ramificado con un resto alquilo. Una adición por ejemplo de aminoguanidina mejora claramente las propiedades de los revestimientos de acuerdo con la invención.

Eventualmente, la composición contiene un contenido en aniones de nitrito y compuestos con un grupo nitro, preferentemente en el intervalo de 0,01 a 10 g/l calculado como suma de los correspondientes compuestos. De manera especialmente preferente se encuentra el contenido en el intervalo de 0,02 a 7,5 g/l, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 0,03 a 5 g/l, en particular en el intervalo de 0,05 a 1 g/l. Preferentemente se añade esta sustancia como ácido nitroso HNO_2, como un nitrito alcalino, como nitrito de amonio, como nitroguanidina o/y como ácido paranitrotoluenosulfónico, en particular como nitrito de sodio o/y nitroguanidina.

Se determinó ahora sorprendentemente que una adición en particular de nitroguanidina a la composición acuosa forma de manera muy uniforme el aspecto de los revestimientos de acuerdo con la invención y aumenta de manera notable la calidad del revestimiento. Esto repercute muy positivamente en particular en superficies metálicas “sensibles” como en superficies de hierro o bien de acero tratadas con chorro de arena. Una adición de nitroguanidina mejora las propiedades de los revestimientos de acuerdo con la invención de manera notable.

Se determinó ahora sorprendentemente que una adición de nitrito puede reducir claramente la tendencia a la oxidación inicial sobre todo de superficies de hierro y de acero.

Eventualmente, la composición contiene un contenido en compuestos a base de peróxido tal como por ejemplo peróxido de hidrógeno o/y al menos un peróxido orgánico, preferentemente en el intervalo de 0,005 a 5 g/l, calculado como H_2O_2. De manera especialmente preferente se encuentra el contenido en el intervalo de 0,006 a 3 g/l, de

manera muy especialmente preferente en el intervalo de 0,008 a 2 g/l, en particular en el intervalo de 0,01 a 1 g/l. Con la presencia de titanio resulta en el baño con frecuencia un complejo peroxo-titanio, que colorea de naranja la solución o bien dispersión. Sin embargo, esta coloración no está normalmente en el revestimiento, dado que este complejo evidentemente no se incorpora como tal en el revestimiento. Por tanto puede estimarse a través del color del baño el contenido en titanio o bien el contenido en peróxido. Preferentemente se añade la sustancia como peróxido de hidrógeno.

Se determinó ahora de manera inesperada que una adición de peróxido de hidrógeno a la composición acuosa de acuerdo con la invención mejora la calidad óptica de los sustratos revestidos.

Eventualmente, la composición contiene un contenido en compuestos que contienen fósforo, preferentemente en el intervalo de 0,01 a 20 g/l, calculado como suma de los compuestos que contienen fósforo. Preferentemente, estos compuestos contienen fósforo y oxígeno, en particular como oxianiones y como correspondientes compuestos. De manera especialmente preferente se encuentra el contenido en el intervalo de 0,05 a 18 g/l, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 0,1 a 15 g/l, en particular en el intervalo de 0,2 a 12 g/l. Preferentemente se añade en cada caso como sustancia d_4) al menos en cada caso un ortofosfato, un fosfato oligomérico o/y polimérico o/y un fosfonato. El al menos un ortofosfato o/y sus sales o/y sus ésteres puede/pueden ser por ejemplo en cada caso al menos un fosfato alcalino, ortofosfato que contiene hierro, manganeso o/y cinc o/y al menos una de sus sales o/y ésteres. En lugar de eso o adicionalmente puede añadirse también en cada caso al menos un metafosfato, polifosfato, pirofosfato, trifosfato o/y sus sales o/y sus ésteres. Como fosfonato puede añadirse por ejemplo en cada caso al menos un ácido fosfónico tal como por ejemplo al menos un ácido alquildifosfónico o/y sus sales o/y sus ésteres. Los compuestos que contienen fósforo de este grupo de sustancias no son tensioactivos.

Se determinó ahora sorprendentemente que una adición de ortofosfato a la composición acuosa de acuerdo con la invención mejora claramente la calidad de los revestimientos en particular en sustratos galvanizados de manera electrolítica.

Se determinó además ahora sorprendentemente que una adición de fosfonato a la composición acuosa de acuerdo con la invención mejora notablemente la estabilidad frente a la corrosión de superficies ricas en aluminio, en particular en la evaluación en el ensayo CASS.

Eventualmente, la composición acuosa contiene un contenido en al menos un tipo de aniones seleccionados de carboxilatos tal como por ejemplo acetato, butirato, citrato, formiato, fumarato, glicolato, hidroxiacetato, lactato, laurato, maleato, malonato, oxalato, propionato, estearato, tartrato o/y en al menos un correspondiente compuesto no disociado o/y disociado sólo parcialmente.

Eventualmente, la composición contiene un contenido en aniones carboxilato o/y compuestos de carboxilato en el intervalo de 0,01 a 30 g/l, calculado como suma de los correspondientes compuestos. De manera especialmente preferente se encuentra el contenido en el intervalo de 0,05 a 15 g/l, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 0,1 a 8 g/l, en particular en el intervalo de 0,3 a 3 g/l. Como carboxilato puede añadirse de manera especialmente preferente en cada caso al menos un citrato, lactato, oxalato o/y tartrato. La adición de al menos un carboxilato puede ayudar a complejar un catión y a mantenerlo más fácilmente en solución, de manera que pueda conseguirse una estabilidad del baño más alta y una capacidad de control del baño más alta. Sorprendentemente se encontró que mediante un contenido en carboxilato puede facilitarse parcialmente y mejorarse la unión de un silano a la superficie metálica.

Preferentemente, la composición contiene también un contenido en nitrato. Preferentemente, ésta contiene un contenido en nitrato en el intervalo de 0,01 a 20 g/l, calculado como suma de los correspondientes compuestos. De manera especialmente preferente se encuentra el contenido en el intervalo de 0,03 a 12 g/l, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 0,06 a 8 g/l, en particular en el intervalo de 0,1 a 5 g/l. El nitrato puede ayudar a homogeneizar la formación del revestimiento en particular sobre acero. El nitrito puede convertirse eventualmente, en la mayoría de los casos sólo parcialmente, en nitrato. El nitrato puede añadirse en particular como nitrato de metales alcalinos, nitrato de amonio, nitrato de metales pesados, como ácido nítrico o/y correspondiente compuesto orgánico. El nitrato puede reducir claramente la tendencia a la oxidación inicial en particular en superficies de acero y hierro. El nitrato puede contribuir eventualmente a la formación de un revestimiento libre de defectos o/y de un revestimiento extraordinariamente plano, que eventualmente está libre de marcaciones que pueden distinguirse ópticamente.

Preferentemente, la composición contiene un contenido en al menos un tipo de cationes seleccionados de iones de metal alcalino, iones amonio y correspondientes compuestos, en particular en iones potasio o/y sodio o bien en al menos un correspondiente compuesto.

Eventualmente, la composición contiene un contenido en fluoruro libre en el intervalo de 0,001 a 3 g/l, calculado como F^-. Preferentemente se encuentra el contenido en el intervalo de 0,01 a 1 g/l, de manera especialmente

preferente en el intervalo de 0,02 a 0,5 g/l, de manera muy especialmente preferente en el intervalo hasta 0,1 g/l. Se determinó que es ventajoso en muchas variantes de realización tener en el baño un bajo contenido en fluoruro libre, ya que el baño puede estabilizarse en muchas formas de realización. Un contenido demasiado alto en fluoruro libre puede influir negativamente algunas veces en la velocidad de deposición de cationes. Además puede producirse en muchos casos también fluoruros no disociados o/y no unidos a complejo en particular en el intervalo de 0,001 a 0,3 g/l. Una adición de este tipo se añade preferentemente en forma de ácido fluorhídrico o/y sus sales.

Preferentemente, la composición contiene un contenido en al menos un compuesto que contiene fluoruro o/y aniones fluoruro, calculado como F^- y sin inclusión de fluoruros complejos, en particular al menos un fluoruro de fluoruro(s) alcalino(s), fluoruro de amonio o/y ácido fluorhídrico, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,001 a 12 g/l, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 0,005 a 8 g/l, en particular en el intervalo de 0,01 a 3 g/l. Los iones fluoruro o bien correspondientes compuestos pueden ayudar a controlar o bien manejar la deposición de los iones metálicos sobre la superficie metálica, de modo que por ejemplo la deposición del al menos un compuesto de zirconio pueda reforzarse o reducirse en caso de necesidad. Preferentemente, la relación en peso de la suma de los fluoruros complejos calculados como suma de los correspondientes metales con respecto a la suma de los fluoruros libres calculados como F^- es mayor de 1 : 1,de manera especialmente preferente mayor de 3 : 1, de manera muy especialmente preferente mayor de 5 : 1, de manera especialmente preferente mayor de 10 : 1.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, la composición acuosa puede presentar un contenido en al menos un compuesto seleccionado de alcóxidos, carbonatos, quelatos, tensioactivos y aditivos tal como por ejemplo biozidas o/y agentes desespumantes.

Como catalizador para la hidrolisis de un silano puede añadirse por ejemplo ácido acético. La neutralización del valor de pH del baño puede realizarse por ejemplo con amoníaco/ hidróxido de amonio, un hidróxido alcalino o/y un compuesto a base de amina tal como por ejemplo monoetanolamina, mientras que el valor de pH del baño se reduce preferentemente con ácido acético, ácido hidroxiacético o/y ácido nítrico. Los contenidos de este tipo pertenecen a las sustancias que influyen en el valor de pH.

Los contenidos o bien adiciones mencionados anteriormente actúan en las composiciones acuosas de acuerdo con la invención por regla general de manera favorable, ayudando éstos a mejorar aún más las buenas propiedades de la composición base acuosa de acuerdo con la invención de los componentes a), b) y disolvente(s). Estas adiciones actúan por regla general de la misma manera, cuando se usa sólo un compuesto de titanio o sólo un compuesto de zirconio o una combinación de éstos. Sin embargo se ha mostrado sorprendentemente que la combinación de en cada caso al menos un compuesto de titanio y de al menos un compuesto de zirconio, en particular como fluoruros complejos, mejora significativamente las propiedades sobre todo de los revestimientos generados con esto. Las distintas adiciones actúan con ello de manera sorprendente tal como en un sistema de caja de construcción y contribuyen esencialmente a la optimización del respectivo revestimiento. Precisamente en el caso del uso de una denominada mezcla de múltiples metales, tal como se produce con frecuencia en el tratamiento previo de carrocerías y en el tratamiento o tratamiento previo de distintas piezas pequeñas o piezas de montaje, ha dado buen resultado la composición acuosa de acuerdo con la invención, dado que la composición con las distintas adiciones puede optimizarse de manera específica con respecto a la respectiva mezcla de múltiples metales y sus particularidades y requerimientos.

En el procedimiento de acuerdo con la invención puede revestirse con el revestimiento acuoso en el mismo baño una mezcla de materiales metálicos distintos, tal como por ejemplo en el caso de carrocerías o en el caso de distintas piezas pequeñas. Según esto pueden revestirse por ejemplo sustratos con superficies metálicas seleccionadas de hierro fundido, acero, aluminio, aleaciones de aluminio, aleaciones de magnesio, cinc y aleaciones de cinc en una mezcla discrecional de manera simultánea o/y sucesivamente de acuerdo con la invención, pudiendo estar revestidos los sustratos al menos parcialmente de manera metálica o/y pudiendo estar constituidos al menos parcialmente por al menos un material metálico.

En tanto que no estén contenidos al menos otro componente o/y trazas de otras sustancias, el resto hasta 1000 g/l está constituido por agua o por agua y al menos un disolvente orgánico tal como por ejemplo etanol, metanol, isopropanol o bien dimetilformamida (DMF). Preferentemente, el contenido en disolventes orgánicos en la mayoría de las formas de realización es especialmente bajo o nulo. Debido a la hidrolisis del al menos un silano contenido puede producirse un contenido en particular en al menos un alcohol tal como por ejemplo etanol o/y metanol. Se prefiere especialmente no añadir ningún disolvente orgánico.

Preferentemente, la composición está libre de o esencialmente libre de todo tipo de partículas o de partículas mayores de 0,02 μm de diámetro promedio, que podrían añadirse eventualmente por ejemplo a base de óxidos tal como por ejemplo SiO_2.

Sólo cuando los revestimientos se han secado por ejemplo durante 5 minutos a 80 ºC de PMT (temperatura de metal pico), por ejemplo durante 25 minutos a 70 ºC de PMT o de manera más intensa, son estos revestimientos por regla general insensibles frente a agua, dado que la condensación de los silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos ha avanzado de manera más intensa. El grado del secado, que va unido a una condensación, aquél con respecto a una resistencia al lavado del revestimiento que contiene siloxano/polisiloxano varía dependiendo de la existencia de fases, del revestimiento y del tipo de lavado.

El revestimiento que contiene siloxano/polisiloxano aplicado se ha aplicado preferentemente de manera reciente o/y eventualmente no se ha secado inicialmente o sólo de manera ligera cuando se lava. El revestimiento se lava preferentemente en el intervalo de 20 segundos tras la aplicación. Dado que la composición acuosa que contiene silano presenta durante la aplicación preferentemente una temperatura en el intervalo de 10 a 50 ºC, de manera especialmente preferente en el intervalo de 15 a 35 ºC, y dado que también el objeto que va a revestirse presenta preferentemente una temperatura en el intervalo de 10 a 50 ºC, de manera especialmente preferente en el intervalo de 15 a 35 ºC, estas temperaturas habitualmente no son tan altas y en la mayoría de los casos no son tan distintas de modo que se produzca un secado rápido de la película húmeda.

Durante el lavado se usa como fluido preferentemente un fluido líquido libre de partículas, en particular agua o una solución. El fluido es de manera especialmente preferente agua de calidad de agua corriente, una calidad de agua pura tal como por ejemplo agua completamente desalinizada (agua VE) o una calidad de agua con un contenido por ejemplo de al menos un tensioactivo, que puede provocar una homogeneización de la película húmeda. El fluido presenta preferentemente una temperatura en el intervalo de 10 a 50 ºC, de manera especialmente preferente en el intervalo de 15 a 35 ºC. Pueden humedecerse los objetos revestidos con la película húmeda mediante inmersión en un baño o/y en un chorro o película de líquido, mediante inyección, mediante pulverización o mediante una forma similar de humectación en la película o/y chorro de líquido de un anillo de lavado. Preferentemente, el chorro o película de líquido no choca con una presión por encima de 2 bar con el revestimiento que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano.

Preferentemente, la composición tiene un bajo contenido en, esencialmente está libre o está libre de contenidos más altos o contenidos en agentes formadores de dureza del agua tal como por ejemplo contenidos en calcio superiores a 1 g/l. Preferentemente, la composición acuosa está libre de o tiene bajo contenido en plomo, cadmio, cromato, cobalto, níquel o/y otros metales pesados tóxicos. Preferentemente, tales sustancias no se añaden intencionadamente, pudiéndose desprender sin embargo al menos un metal pesado de una superficie metálica, por ejemplo pudiéndose introducir desde otro baño o/y pudiéndose producir como impurificación. Preferentemente, la composición tiene bajo contenido en, está esencialmente libre de o está totalmente libre de bromuro, cloruro y yoduro, dado que éstos posiblemente pueden contribuir a la corrosión.

El espesor de capa de los revestimientos preparados de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,005 a 0,3 μm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 0,01 a 0,25 μm, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 0,02 a 0,2 μm, con frecuencia en aproximadamente 0,04 μm, en aproximadamente 0,06 μm, en aproximadamente 0,08 μm, en aproximadamente 0,1 μm, en aproximadamente 0,12 μm, en aproximadamente 0,14 μm, en aproximadamente 0,16 μm o en aproximadamente 0,18 μm. Los revestimientos que contienen monómero, oligómero, polímero, copolímero o/y copolímero de bloque orgánico son con frecuencia algo más gruesos que aquéllos que están libres o casi libres de esto.

Preferentemente se forma con la composición un revestimiento con un peso de capa que, con respecto sólo a titanio o/y zirconio, se encuentra en el intervalo de 1 a 200 mg/m^2, calculado como titanio elemental. De manera especialmente preferente se encuentra este peso de capa en el intervalo de 5 a 150 mg/m^2, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 8 a 120 mg/m^2, en particular en aproximadamente 10, aproximadamente 20, aproximadamente 30, aproximadamente 40, aproximadamente 50, aproximadamente 60, aproximadamente 70, aproximadamente 80, aproximadamente 90, aproximadamente 100 o aproximadamente 110 mg/m^2.

Preferentemente se forma con la composición un revestimiento con un peso de capa que, con respecto sólo a siloxanos/polisiloxanos, se encuentra en el intervalo de 0,2 a 1000 mg/m^2, calculado como el correspondiente polisiloxano en gran parte condensado completamente. De manera especialmente preferente se encuentra este peso de capa en el intervalo de 2 a 200 mg/m^2, de manera muy especialmente preferente en el intervalo de 5 a 150 mg/m^2, en particular en aproximadamente 10, aproximadamente 20, aproximadamente 30, aproximadamente 40, aproximadamente 50, aproximadamente 60, aproximadamente en 70, aproximadamente 80, aproximadamente 90, aproximadamente 100, aproximadamente 110, aproximadamente en 120, aproximadamente 130 o aproximadamente 140 mg/m^2.

Como alternativa al orden de procedimiento propuesto hasta ahora, en el que se basa también el orden de procedimiento de la siguiente tabla 1, es posible por un lado realizar antes del tratamiento previo con silano de acuerdo con la invención también un lavado previo o/y un primer revestimiento con silano con una composición acuosa que contiene al menos un silano, al menos un compuesto seleccionado de compuestos de titanio, hafnio,

zirconio, aluminio y boro libres de fluoruro, al menos una solución alcalina muy diluida tal como NaOH o/y al menos un fluoruro complejo, o/y por otro lado realizar al menos un lavado tras el tratamiento previo con silano de acuerdo con la invención con una composición acuosa que no sólo contiene agua y que contiene eventualmente al menos un tensioactivo para la homogeneización de la película húmeda. Sin embargo se encontró que las propiedades de los revestimientos que se prepararon con un lavado previo de este tipo o/y lavado posterior así como con el tratamiento previo con silano de acuerdo con la invención, cuando se lava previamente, daban como resultado siempre resultados significativamente menos buenos en todas las evaluaciones de corrosión y adherencia de laca, cuando el lavado previo contenía no sólo agua o agua que contiene solución alcalina muy diluida y el lavado posterior contenía más que agua y al menos un tensioactivo.

El revestimiento preparado con la composición acuosa de acuerdo con la invención puede revestirse en caso necesario a continuación con al menos una imprimación, laca, adhesivo o/y con una composición orgánica similar a laca, curándose eventualmente al menos uno de estos otros revestimientos mediante calentamiento o/y radiación.

Los sustratos metálicos revestidos según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse en la industria automovilística, para vehículos sobre carriles, en la industria aeronáutica, en la construcción de aparatos, en la construcción de máquinas, en la industria de la construcción, en la industria de muebles, para la fabricación de guardarraíles, faros, perfiles, revestimientos o piezas pequeñas, para la fabricación de carrocerías o partes de carrocerías, de componentes individuales, elementos previamente montados o bien unidos preferentemente en la industria automovilística o aeronáutica, para la fabricación de aparatos o instalaciones, en particular de electrodomésticos, dispositivos de control, dispositivos de prueba o elementos de construcción.

Las instalaciones existentes para la limpieza y fosfatación de carrocerías antes del lacado presentan con frecuencia las siguientes etapas de proceso descritas en la columna central de la tabla 1. En la columna derecha se reproducen las etapas de proceso que se han recomendado sorprendentemente en un desarrollo del proceso acortado para la limpieza y revestimiento con silano de carrocerías.

Tabla 1: Orden típico de las etapas de proceso en la fosfatación o bien orden recomendado en el revestimiento con silano de carrocerías

	Fosfatación	Revestimiento con silano
Limpieza alcalina 1	caliente	caliente
Limpieza alcalina 2	caliente	caliente
Lavado 1	agua corriente	agua corriente
Lavado 2	agua corriente	agua VE
Activación	muy frecuente, con fosfato de Ti o de Zn	(suprimido)
Lavado 3	opcional, cuando no se ha activado previamente	(suprimido)
Tratamiento previo	fosfatación, caliente	revestimiento con silano
Lavado 4	agua corriente	agua VE
lavado 5	agua VE	agua VE
Solución de lavado posterior	opcional	(suprimido)
Lavado 6	agua VE	(suprimido)
Anillo de lavado	opcional	(suprimido)

Se ha mostrado además sorprendentemente que no sólo es posible preparar, con determinadas soluciones que se basan no sólo en silano, revestimientos que también sin un secado más intenso del revestimiento recién aplicado son no sólo suficientemente resistentes al lavado frente a agua, sino que presentan incluso aún propiedades de capa algo mejores que los revestimientos secados completamente comparables. Evidentemente, los revestimientos no secados de manera más intensa, que se basan en silano son más reactivos en comparación con una laca o una composición similar a laca tal como por ejemplo laca de inmersión catódica y presentan debido a ello una adherencia suficiente. Debido a ello es posible prescindir de la etapa de secado hasta ahora considerada como necesaria y del canal de secado probablemente de más de 10 metros de longitud.

Debido al desarrollo que dura varias décadas de las fosfataciones con cinc-manganeso-níquel de carrocerías, las capas de fosfato preparadas actualmente, de este tipo son extraordinariamente de alta calidad. Sin embargo, en contra de lo que se esperaba se logra alcanzar las mismas propiedades de alta calidad con los revestimientos que contienen silano. Con el procedimiento de acuerdo con la invención es posible sorprendentemente realizar el tratamiento previo de carrocerías con soluciones que se basan en silano con contenidos relativamente bajos de las composiciones acuosas, sin alterar la calidad de los revestimientos. Sin embargo, cuando se seleccionan contenidos claramente más altos en los componentes del baño, esto eleva los costes, mientras que la calidad de los revestimientos generados con esto ya no puede aumentar en la mayoría de los casos.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención es posible reducir la etapa de tratamiento previo de 3 a 5 minutos durante la fosfatación hasta aprox. 2 minutos durante el revestimiento con revestimientos a base de silano y es posible prescindir del calentamiento como en la fosfatación hasta temperaturas con frecuencia en el intervalo de 50 a 60 ºC. Sin embargo cuando la composición es más baja, se calienta la temperatura del baño preferentemente hasta temperaturas en el intervalo de 15 a 25 ºC.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención es posible realizar el tratamiento previo de carrocerías no sólo en instalaciones más cortas y que van a ponerse en funcionamiento de manera claramente más económica, sino que también es posible accionarlas de manera considerablemente respetuosa con el medioambiente, dado que las cantidades de lodo que contiene metal pesado que ha de eliminarse pueden reducirse hasta un mínimo y dado que puede conducirse en circuito agua de manera aún más intensa y dado que también el caudal de agua puede reducirse claramente. Por tanto pueden reducirse claramente tanto el consumo de productos químicos, como también las aplicaciones en el procesamiento, ya que se produce menos del 1 % de las cantidades de lodo que se producen hasta ahora durante la fosfatación con respecto a la superficie metálica que va a revestirse, de modo que se reduce mucho el gasto de eliminación de residuos químicos.

Una adición de manganeso ha resultado especialmente ventajosa sorprendentemente: aunque evidentemente ninguno o casi ningún compuesto de manganeso se deposita sobre la superficie metálica, la adición favorece mucho la deposición de silano/silanol/siloxano/polisiloxano sobre la superficie metálica. Con una adición de nitroguanidina se determinó sorprendentemente que la óptica de las chapas revestidas es muy uniforme, en particular también en superficies sensibles tal como superficies de hierro o bien de acero tratadas con chorro de arena. Una adición de nitrito ha reducido claramente de manera inesperada la tendencia a la oxidación inicial de sustratos de acero. Sorprendentemente se encontró que cualquier adición con una acción positiva significante, que se menciona en esta solicitud, tiene una acción aditiva para la mejora del revestimiento de acuerdo con la invención: mediante elección de varias adiciones de manera similar a en el caso de un sistema de cajas de construcción pueden optimizarse adicionalmente las distintas propiedades en particular de un sistema de múltiples metales.

Se determinó ahora sorprendentemente que un buen tratamiento de múltiples metales con una única composición acuosa sólo es posible cuando se usó un fluoruro complejo y que un muy buen tratamiento de múltiples metales con una única composición acuosa sólo es posible cuando se usaron al menos dos fluoruros complejos distintos, tal como por ejemplo aquéllos a base de titanio y de zirconio. Los fluoruros complejos usados de manera individual no mostraron en los más diversos ensayos nunca resultados que fueran igual de buenos que para la combinación de estos dos fluoruros complejos, independientemente de qué adiciones se añadían a esto además.

No era previsible que fuera posible un fuerte aumento de la calidad de esta manera de composiciones acuosas con un contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano. Sin embargo también partiendo de composiciones acuosas a base de un silano y sólo un fluoruro complejo a base de titanio o de zirconio daba como resultado de manera sorprendente un claro aumento del nivel de calidad en todos los ensayos.

Además era sorprendente que en la prueba de la adherencia de laca se obtenían como resultado incluso sobre acero notas de caída de piedras de 1 o 2, cuando se aplica según el procedimiento de acuerdo con la invención una composición que contiene al menos un silano y al menos un fluoruro complejo: el acero ha resultado el material problemático para composiciones acuosas a base de un silano y sólo un fluoruro complejo a base de titanio o de zirconio, en particular en la estabilidad frente a la corrosión (véase por ejemplo B 5).

En el caso de aluminio y aleaciones de aluminio es problemático es problemático de acuerdo con la invención el ensayo CASS, que sin embargo ha resultado claramente mejor de lo esperado también con las composiciones de acuerdo con la invención.

Ejemplos y ejemplos de comparación:

Los ejemplos (B) de acuerdo con la invención descritos a continuación y los ejemplos de comparación (VB) explicaran en más detalle el objeto de la invención. La indicación “a” en los ejemplos y ejemplos de comparación ilustra la aplicación del procedimiento húmedo-húmedo, mientras que las chapas revestidas con el tratamiento previo con silano de los ejemplos y ejemplos de comparación sin la indicación “a” se secaron antes de la aplicación de una

laca de electroinmersión (*e-coat*).

Las composiciones de baño acuosas se preparan como mezclas de manera correspondiente a la tabla 2 con el uso de silanos ya hidrolizados previamente. Éstas contienen en cada caso predominantemente un silano y eventualmente también bajos contenidos en al menos otro silano similar, hablándose también en este caso de manera simplificada de silano y no de silano/silanol/siloxano/polisiloxano y extendiéndose por regla general esta diversidad de compuestos, parcialmente en mayor número de compuestos similares, también hasta en la formación del revestimiento, de modo que también en el revestimiento se encuentran con frecuencia varios compuestos similares. La hidrólisis previa puede durar, dependiendo del silano, también durante varios días a temperatura ambiente con fuerte agitación, en tanto que los silanos que van a usarse no se encuentren ya previamente hidrolizados. Para la hidrólisis previa del silano se proporciona el silano en agua en exceso y eventualmente se cataliza con ácido acético. Únicamente debido al ajuste del valor de pH se añadió ácido acético sólo en variantes de realización individuales. En algunas variantes de realización está contenido ya ácido acético como catalizador para la hidrólisis. Durante la hidrólisis se produce etanol, sin embargo no se añade. La mezcla acabada se usa de manera reciente.

Entonces, en cada caso por ensayo al menos 3 chapas de acero laminado en frío (CRS), aleación de aluminio Al6016 o bien de acero galvanizado al fuego por los dos lados o galvanizado de manera electrolítica o bien de Galvaneal® (capa de ZnFe sobre acero), limpiadas previamente con un agente limpiador alcalino acuoso y lavadas con agua para uso industrial así como después con agua VE, se llevan a contacto con el correspondientemente líquido de tratamiento en ambos lados a 25 ºC mediante inyección, inmersión o tratamiento *rollcoater*. Inmediatamente después se lavan brevemente las chapas tratadas previamente de esta manera con agua VE. Las chapas de los ejemplos de comparación se secan a 90 ºC de PMT y a continuación se lacan con una laca de inmersión de automóviles catódica (KTL). Las chapas de los ejemplos de acuerdo con la invención se lavan sin embargo directamente tras el tratamiento previo con silano e inmediatamente tras el lavado se sumerge en el baño de KTL. Después se dotaron estas chapas de una estructura de laca de automóvil completa, usada comercialmente (relleno, laca de cubrición, laca transparente; en total incluyendo KTL aprox. 105 μm de espesor del paquete de capas) y se sometieron a prueba para determinar su protección frente a la corrosión y su adherencia de laca. Las composiciones y propiedades de los baños de tratamiento así como las propiedades de los revestimientos se recopilan en la tabla 2.

El silano organofuncional A es un trialcoxisilano con funcionalidad amino y tiene un grupo amino por molécula. Éste se encuentra, como todos los silanos usados en este caso, en la solución acuosa hidrolizado en gran parte o aproximadamente de manera completa. El silano organofuncional B tiene en cada caso un grupo amino terminal así como en cada caso un grupo imino por molécula. El silano C no funcional es un bis-trialcoxisilano; la molécula hidrolizada correspondiente presenta en dos átomos de silicio hasta 6 grupos OH.

Los fluoruros complejos de titanio o bien zirconio se usan en gran parte a base de un complejo de MeF_6. El manganeso se añade como manganeso metálico a la respectiva solución de fluoruro complejo y se disuelve en ésta. Esta solución se añade a la composición acuosa. En el caso de que no se use ningún fluoruro complejo, se añade nitrato de manganeso. El polímero de epoxi sililado tiene un bajo contenido en grupos OH y en grupos isocianato y por tanto puede reticularse químicamente también posteriormente a temperaturas por encima de 100 ºC.

Los silanos contenidos en la composición acuosa – concentrado o/y baño – son monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros o/y productos de reacción con otros componentes debido a reacciones de hidrólisis, reacciones de condensación o/y otras reacciones. Las reacciones se realizan sobre todo en la solución, durante el secado o bien eventualmente también durante el curado del revestimiento, en particular a temperaturas por encima de 70 ºC. todos los concentrados y baños resultaban estables durante una semana y sin modificaciones y sin precipitaciones. No se añadió etanol. Los contenidos en etanol en las composiciones proceden sólo de reacciones químicas.

El valor de pH se ajusta en la mayoría de los ejemplos y ejemplos de comparación, en presencia de al menos un fluoruro complejo con amoníaco, en otros casos con un ácido. Todos los baños muestran una buena calidad de la solución y casi siempre una buena estabilidad de baño. No hay precipitaciones en los baños. Tras el revestimiento con la solución que contiene silano se lava en los ejemplos de acuerdo con la invención así como en los ejemplos de comparación inmediatamente a continuación del tratamiento previo que contiene silano en primer lugar con agua VE una vez brevemente. La película húmeda recién aplicada no pudo secarse inicialmente de manera más intensa, dado que se lavó en el intervalo de 5 segundos tras la aplicación del revestimiento que contiene silano. Tanto el sustrato recién revestido, como también el agua de lavado presentaban temperatura ambiente. Para evitar la entrada de sustancias de la solución de tratamiento previo en el baño de laca posterior, era necesario un lavado. El sustrato revestido recién lavado se sumergió en los ejemplos y ejemplos de comparación con la indicación “a” a continuación directamente en la laca de inmersión catódica, de modo que no pudo producirse ningún secado adicional. Las chapas revestidas de los ejemplos de comparación sin la indicación “a” se secaron, por el contrario, directamente tras el lavado a 120 ºC en un armario de secado durante 5 minutos, las de los ejemplos y ejemplos de comparación con aplicación del procedimiento húmedo-húmedo se revistieron sin embargo sin secado intermedio directamente tras esto con una laca de inmersión catódica mediante inmersión

La comprobación visual de los revestimientos puede realizarse de manera significativa sólo en los revestimientos sobre acero debido a los colores de interferencia y puede evaluarse la homogeneidad del revestimiento. Los revestimientos sin ningún contenido en fluoruro complejo son bastante irregulares. Un revestimiento con fluoruro complejo de titanio y con fluoruro complejo de zirconio ha resultado claramente más homogéneo sorprendentemente que cuando se había aplicado sólo uno de estos fluoruros complejos. Una adición de nitroguanidina, nitrato o nitrito mejora igualmente la homogeneidad del revestimiento. Parcialmente se eleva el espesor de capa con la concentración de estas sustancias.

Tabla 2: Composiciones de baños en g/l con respecto a contenidos en sólidos, en el caso de silanos con respecto al peso de los silanos hidrolizados; contenido residual: agua y en la mayoría de los casos una cantidad muy baja de etanol; datos de proceso y propiedades de los revestimientos

Ejemplos de comparación VB	VB 1	VB 1a	VB 2	VB2a	VB 3	VB3a	VB 4	VB4a	VB 5	VB5a	VB 6	VB6a	VB 7	VB7a	VB 8	VB8 a	VB 9	VB9a
Silano organofuncional A	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
H_2TiF_6 como Ti	-	-	0,2	0,2	-	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
H_2ZrF_6 como Zr	-	-	-	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2	0,2
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,3	-	-	-	-	0,3	0,3	-	-
Polímero de epoxi sililado	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	1,0
Valor de pH	10,5	10,5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Peso de capa mg/m^2 de silanol y metal	10 - 20	10 - 20	20 - 50	20 - 50	20 - 50	20 - 50	20 - 50	20 - 50	20 - 60	20 - 60	10 - 40	10 - 40	30 - 80	30 - 80	30 - 80	30 - 80	50 - 100	50 - 100
Corte reticular BMW: nota																		
Acero	4	3	5	5	3	2	2	1	1	0	2	1	1	1	1	0	1	1
Acero galvanizado de manera electrolítica	3	3	4	3	4	3	1 - 2	1	1	0	1	1	1	1	1	1	0	0
Acero galvanizado al fuego	2	2	4	3	4	3	1	0	0	0	1	0	0-1	0-1	0-1	0	0	0
Al 6016	2	2	2	2	2	2	1	1	1	0	2	1	1	1	1	0	1	1
Galvaneal®	1	1	1	1	2	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
10 ciclos VDA, mm de infiltración:																		
Acero	8	6	7	5	4	3	3	2,5	2	1	3,5	2	1,5	1,5	1,5	< 1	2,5	2

Ejemplos de comparación VB	VB 1	VB 1a	VB 2	VB2a	VB 3	VB3a	VB 4	VB4a	VB 5	VB5a	VB 6	VB6a	VB 7	VB7a	VB 8	VB8 a	VB 9	VB9a
Acero galvanizado de manera electrolítica	5	4	3	2,5	4	4	2	1	1	< 1	3	1,5	1,5	1	1	< 1	1	< 1
Acero galvanizado al fuego	4	4	2,5	2	3,5	3	< 1	< 1	< 1	< 1	1,5	1	1	1	1	< 1	< 1	< 1
Galvaneal®	2	2	2	1	1,5	1,5	< 1	0	< 1	< 1	1	1	< 1	< 1	< 1	< 1	0	0
Caída de piedra tras carga de VDA, nota																		
Acero	5	5	4	4	4	3	2 - 3	1	1	1	2	2	2	1	1 - 2	1	1	0 – 1
Acero galvanizado de manera electrolítica	5	4	3	2	4	3	2	1	1	1	2	1	1 - 2	0	1	0	1	0 – 1
Acero galvanizado al fuego	5	4	3	2	4	3	1	0	1	0	1	1	1	0	1	0	0	0
Galvaneal®	4	4	2	2	3	2	1 - 2	0	1	0	1	0 - 1	0	0	0	0	0	0
Ensayo de pulverización salina 1008 h:																		
Acero	7	6	4	4	3,5	3	2	1,5	1,5	< 1	2,5	2	1,5	< 1	1,5	< 1	1	1
Ensayo CASS, mm de infiltración																		
Al 6016	6	6	3,5	3	3,5	3	2,5	2,5	1,5	1	2,5	2	1,5	1	1,5	1	1,5	1

Todos los ejemplos de comparación VB 1 a VB 9 y VB 1a a VB 9a muestran – cuando se consideran en total las distintas superficies metálicas que se revistieron – una mejora significativa en comparación con el respectivo ejemplo de comparación, aplicándose en cada caso la misma composición de baño una vez con secado posterior (como ejemplo de comparación VB X) y una vez sin secado posterior (como ejemplo de comparación VB Xa).

Fue sorprendente que esta mejora, que precisamente lleva con resultados de revestimiento ya buenos sólo una mejora limitada, se mejora sistemáticamente mediante el no-secado tras la aplicación de la composición acuosa. Por tanto es posible sorprendentemente conseguir mediante el no-secado una mejora significativa, que es casi independiente en general de la composición química del baño acuoso. Era demás sorprendente que esta mejora se producía tanto en las soluciones que contienen sólo silano, como también en las soluciones que contienen silano y fluoruro complejo o bien eventualmente también aún iones manganeso. Por tanto se supone que una mejora constante de este tipo del secado con respecto al no-secado se produce también en soluciones compuestas de manera similar o en soluciones que contienen algunas sustancias distintas a base de silano o a base de silano y fluoruro complejo. Cuantas más sustancias distintas estén contenidas y cuanto más altos sean sus contenidos en sí bajos, mejor pueden ser la estabilidad frente a la corrosión y la adherencia de laca, en tanto que no se sobrepase un valor óptimo que se produce eventualmente.

El peso de capa varía no sólo según los contenidos de las partes constituyentes individuales de las soluciones acuosas, sino también según el tipo de la respectiva superficie metálica que se reviste. Mediante la elección de los componentes de baño y sus contenidos puede conseguirse en total una mejora muy clara de la estabilidad frente a la corrosión y la adherencia de laca.

Las composiciones del baño se muestran todas en el tiempo de uso corto como estables y que pueden aplicarse bien. No existen diferencias en el comportamiento, en el aspecto visual y en los resultados de ensayo entre los distintos ejemplos y ejemplos de comparación, que puedan atribuirse a las condiciones de tratamiento tal como por ejemplo aplicación mediante inyección, inmersión o tratamiento *rollcoater*.

Las películas producidas a este respecto son transparentes y casi todas en gran parte homogéneas. No muestran ninguna coloración del revestimiento. La estructura, el brillo y el color de las superficies metálicas aparecen sólo poco modificadas mediante el revestimiento. Con un contenido en fluoruro complejo de titanio o/y de zirconio se producen capas iridiscentes en particular sobre superficies de acero. La combinación de varios silanos no ha dado como resultado hasta ahora ninguna mejora significativa de la protección frente a la corrosión, sin embargo no puede excluirse. Además se determinó sobre superficies metálicas ricas en aluminio un contenido en H_3AlF_6 debido a correspondientes reacciones en la composición acuosa. Sin embargo, la combinación de dos o tres fluoruros complejos en la composición acuosa ha dado sorprendentemente buen resultado de manera extraordinaria.

El espesor de capa de los revestimientos preparados de esta manera se encontraba – también dependiendo del tipo de aplicación que se varió al inicio en ensayos separados – en el intervalo de 0,01 a 0,16 μm, en la mayoría de los casos en el intervalo de 0,02 a 0,12 μm, con frecuencia en hasta 0,08 μm, siendo claramente mayor en el caso de la adición de polímero orgánico.

Debido al desarrollo que dura varias décadas de las fosfataciones con cinc-manganeso-níquel de carrocerías, las capas de fosfato preparadas actualmente, de este tipo son extraordinariamente de alta calidad. Sin embargo, en contra de lo que se esperaba se logra alcanzar, también en las composiciones acuosas que contienen silano usadas por primera vez desde hace pocos años, las mismas propiedades de alta calidad también con los revestimientos que contienen silano, aunque para ello serían necesarios mayores esfuerzos.

Las notas de protección frente a la corrosión van en la prueba de corte reticular de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2409 tras almacenamiento durante 40 horas en solución al 5 % de NaCl de manera correspondiente a la especificación de BMW GS 90011 de 0 a 5, reproduciendo 0 los mejores valores. En el ensayo alternante de pulverización salina-agua de condensación durante 10 ciclos de acuerdo con la hoja de prueba de VDA 621-415 con carga de corrosión alterna entre el ensayo de pulverización salina, ensayo de agua de condensación y pausa de secado se mide la infiltración en un lado de la ranura y se indica en mm, debiendo ser lo más pequeña posible la infiltración. En el ensayo de caída de piedra de acuerdo con la norma DIN 55996-1 se tirotean las chapas revestidas a continuación del ensayo alternante de VDA mencionado anteriormente durante 10 ciclos con granalla de acero. El cuadro de daños se caracteriza con valores característicos de 0 a 5, reproduciendo 0 los mejores valores. En el ensayo de pulverización salina de acuerdo con la norma DIN 50021 SS se exponen las chapas revestidas en hasta 1008 horas a una solución de cloruro de sodio mediante pulverización; después se mide la infiltración en mm desde la ranura, produciéndose la ranura con un buril normalizado hasta la superficie metálica y debiendo ser la infiltración lo más pequeña posible. En el ensayo CASS de acuerdo con la norma DIN 50021 CASS se exponen las chapas revestidas, que están constituidas por una aleación de aluminio durante 504 horas a una atmósfera corrosiva especial mediante pulverización; después se mide la infiltración en mm desde la ranura, que debe ser lo más pequeña posible.

Otros ensayos en elementos de carrocería han mostrado que eventualmente las condiciones electroquímicas del baño de KTL podrían adaptarse levemente al distinto revestimiento, sin embargo por el contrario las propiedades excelentes, que se obtuvieron en ensayos de laboratorio, pueden transferirse también a elementos de carrocería.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas con una composición que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano, en el que la composición contiene además de agua y eventualmente además de al menos un disolvente orgánico o/y al menos una sustancia que influye en el valor de pH
al menos un compuesto a) seleccionado de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos, de los que al menos uno de estos compuestos puede condensarse aún,
al menos dos fluoruros complejos b) seleccionados de fluoruros complejos de titanio, hafnio y zirconio, y eventualmente también
al menos un tipo de cationes c) seleccionados de cationes de metales del 1º al 3º y del 5º al 8º grupo secundario incluyendo lantánidos así como del 2º grupo principal del sistema periódico de los elementos o/y al menos un correspondiente compuesto o/y
al menos un compuesto orgánico d) seleccionado de monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y copolímeros de bloque,
en el que el revestimiento recién aplicado con esta composición se lava con un fluido acuoso que contiene tensioactivo y hasta este lavado no se seca completamente, de modo que el al menos un compuesto a) que puede condensarse no se condensa de manera intensa hasta el lavado.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el revestimiento recién aplicado con la composición no se seca completamente hasta la aplicación de un revestimiento siguiente, de modo que el al menos un compuesto a) que puede condensarse no se condensa de manera intensa hasta la aplicación del revestimiento siguiente.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado por que** el revestimiento siguiente es una segunda capa de conversión, un revestimiento como consecuencia de la aplicación de una solución de lavado posterior o un revestimiento a base de una laca, de una composición similar a laca, de una imprimación o de un adhesivo.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el valor de pH de la composición es mayor de 1,5 y menor de 9.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición presenta un contenido en silano/silanol/siloxano/polisiloxano a) en el intervalo de 0,005 a 80 g/l, calculado a base de los correspondientes silanoles.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición contiene al menos un silano o/y el correspondiente silanol/siloxano/polisiloxano con en cada caso al menos un grupo amino, grupo urea o/y grupo ureido.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición presenta un contenido en fluoruros complejos en el intervalo de 0,01 a 100 g/l, calculado como suma de los correspondientes fluoruros complejos de metal calculado como MeF_6.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición contiene al menos un tipo de cationes c) seleccionados de cationes de cerio, cromo, hierro, calcio, cobalto, cobre, magnesio, manganeso, molibdeno, níquel, niobio, tántalo, ytrio, cinc, estaño y otros lantánidos.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición presenta un contenido en cationes y correspondientes compuestos c) en el intervalo de 0,01 a 20 g/l, calculado como suma de los metales.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición presenta un contenido en compuestos orgánicos d) en el intervalo de 0,01 a 200 g/l, calculado como suma de los correspondientes compuestos.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** con el revestimiento acuoso en el mismo baño se reviste una mezcla de distintos materiales metálicos.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** con la composición se forma un revestimiento, que con respecto sólo a titanio o/y zirconio se encuentra en el intervalo de 1 a 200 mg/m^2, calculado como titanio.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** con la composición se forma un revestimiento con un peso de capa, que con respecto sólo a siloxanos/polisiloxanos se encuentra en el intervalo de 0,2 a 1000 mg/m^2, calculado como el correspondiente polisiloxano en gran parte condensado

completamente.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** antes del tratamiento previo con silano de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores se realiza también un lavado previo o/y un primer revestimiento con silano con una composición acuosa que contiene al menos un silano, al menos un compuesto seleccionado de compuestos de titanio, hafnio y zirconio libres de fluoruro, al menos una solución alcalina fuertemente diluida o/y al menos un fluoruro complejo.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** tras el tratamiento previo con silano se realiza al menos un lavado con una composición acuosa que contiene no sólo agua y que contiene al menos un tensioactivo para la homogeneización de la película húmeda.

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el revestimiento preparado con una composición acuosa se reviste a continuación con al menos una imprimación, laca, adhesivo o/y con una composición orgánica similar a laca, en el que se cura eventualmente al menos uno de estos otros revestimientos mediante calentamiento o/y radiación.

17. Uso de los sustratos metálicos revestidos según el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16 en la industria automovilística, para vehículos sobre carriles, en la industria aeronáutica, en la construcción de aparatos, en la construcción de máquinas, en la industria de la construcción, en la industria de muebles, para la fabricación de guardarraíles, faros, perfiles, revestimientos o piezas pequeñas, para la fabricación de carrocerías o partes de carrocerías, de componentes individuales, elementos previamente montados o bien unidos preferentemente en la industria automovilística o aeronáutica, para la fabricación de aparatos o instalaciones, en particular de electrodomésticos, dispositivos de control, dispositivos de prueba o elementos de construcción.