

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 527**

51 Int. Cl.:

**B05D 7/00** (2006.01)  
**B05D 7/14** (2006.01)  
**B05D 1/18** (2006.01)  
**C09D 5/08** (2006.01)  
**B05D 3/02** (2006.01)  
**C09D 133/08** (2006.01)  
**C09D 163/00** (2006.01)  
**C09D 175/04** (2006.01)  
**C23F 11/173** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2015 PCT/EP2015/054105**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015 WO15128449**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2015 E 15706813 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 3110566**

54 Título: **Procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas de sustratos y objetos revestidos según este procedimiento**

30 Prioridad:

**27.02.2014 DE 102014203515**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**13.04.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 753 527 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 de sustratos y objetos revestidos según este procedimiento

5 La invención se refiere a un procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas. Existen numerosos procedimientos para generar revestimientos homogéneos sobre superficies metálicas por medio de procedimientos de inmersión. Según esto, para la generación de en particular revestimientos de protección frente a la corrosión que están constituidos predominantemente por una matriz orgánica así como componentes de adición orgánicos y/o inorgánicos se usan preferentemente las siguientes técnicas.

10 Los procedimientos clásicos se basan en el aprovechamiento de las propiedades reológicas de las formulaciones usadas para conseguir un revestimiento completo de una pieza de trabajo ensamblada. Aunque mediante rotación continua de la respectiva pieza de trabajo tras el proceso de inmersión puede reducirse una acumulación de material de revestimiento en sitios críticos, no es posible con este procedimiento conseguir un revestimiento completamente homogéneo. Adicionalmente, en los sitios con proporciones de revestimiento más altas pueden producirse durante el proceso de secado y/o de reticulación defectos tales como formación de burbujas y alteraciones de superficie similares a burbujas, que alteran la calidad de todo el revestimiento.

15 Los procedimientos electroforéticos evitan esta problemática, usándose corriente eléctrica para depositar un revestimiento uniforme en la inmersión. Con este procedimiento se logra la generación de revestimientos en gran parte homogéneos sobre piezas de trabajo metálicas. Los revestimientos depositados muestran una adherencia sumamente buena en el estado húmedo a la base metálica, de manera que sin desprendimiento del revestimiento puede tratarse la pieza de trabajo en una etapa de lavado posterior. Esto conduce a que los sitios de difícil acceso mencionados previamente en la pieza de trabajo se liberen de solución de lacado sobrenadante y por consiguiente no puedan producirse defectos durante el proceso de secado. Esta técnica tiene el inconveniente de que además de la cantidad necesaria de energía eléctrica y además de pilas de inmersión adecuadas, que pueden conducir a un aumento de los costes, se producen también las denominadas alienaciones de cantos, dado que los campos electrostáticos se generan de manera no homogénea en cantos macroscópicos y los cantos se revisten de manera no uniforme y eventualmente también de manera no completa. En la construcción de las piezas de trabajo deben evitarse además cavidades, dado que estos sitios se produce un efecto comparable con el fenómeno de la jaula de Faraday. Debido a la reducción intensidades de campo eléctrico necesarias para la deposición no puede aplicarse en tales zonas en la pieza de trabajo ningún revestimiento o sólo un revestimiento muy reducido mediante el procedimiento (problemática de envoltura alrededor), lo que conduce a una alteración de la calidad del revestimiento. Adicionalmente, esta técnica presenta en el caso de un lacado eléctrico por inmersión (ETL), tal como por ejemplo en el caso del lacado por inmersión catódico (KTL), los siguientes inconvenientes: Un correspondiente baño de inmersión está construido de manera muy costosa junto con todos las unidades eléctricas y mecánicas de la conducción de temperatura, suministro de corriente y aislamiento eléctrico, unidad de circulación y unidad de adición hasta la eliminación del ácido de anolito, que se produce en el revestimiento electrolítico, y con una ultrafiltración para el reciclado de la laca así como unidades de control. La conducción del proceso requiere un gasto técnico muy alto también debido a las grandes intensidades de corriente y cantidades de energía así como en el caso de la homogeneización de los parámetros eléctricos a través del volumen de baño y en el caso del ajuste preciso de todos los parámetros de proceso así como en el caso del mantenimiento y limpieza de la instalación.

20 Los procedimientos autoforéticos conocidos se basan en un concepto sin corriente que está constituido por un ataque de corrosión sobre la superficie de sustrato usada, en la que se desprenden iones metálicos de la superficie y debido a la concentración en iones metálicos en la superficie límite producida coagula una emulsión. Aunque estos procedimientos no presentan la limitación mencionada anteriormente de los procedimientos electrolíticos con respecto al efecto de la jaula de Faraday, deben fijarse los revestimientos producidos en el proceso tras la primera etapa de activación en un procedimiento de inmersión de varias etapas costoso. Además conduce el ataque de corrosión a una impurificación inevitable de la zona activa mediante iones metálicos, que deben separarse de las zonas. Además, el procedimiento se basa en un proceso de deposición química, que no es autorregulador y en caso necesario no puede interrumpirse, tal como por ejemplo mediante la desconexión de la corriente eléctrica en los procedimientos electrolíticos. Por consiguiente es inevitable, en el caso de un tiempo de permanencia más largo de los sustratos metálicos en las zonas activas, la formación de un espesor de capa demasiado alto.

Es un deseo seguido desde hace tiempo formar revestimientos homogéneos en un proceso de inmersión de manera eficaz y económica para fabricar a partir de esto revestimientos a ser posible cerrados y esencialmente planos en espesor más grande.

55 Por el documento DE 102014213873 A1 se conoce un procedimiento para el revestimiento de sustratos y objetos revestidos según este procedimiento, en el que se ponen en contacto superficies limpiadas de sustratos con una composición acuosa en forma de dispersión o/y suspensión y se revisten y tras el secado del revestimiento orgánico puede realizarse un revestimiento con una composición de revestimiento del mismo tipo u otra composición de revestimiento antes de un secado o/y secado al horno. La característica esencial de este procedimiento consiste en que antes del revestimiento con una composición acuosa en forma de una dispersión o/y suspensión se recubra el

sustrato con un sol silicático coloidal, que incorpora cationes metálicos polivalentes o un polímero modificado con silano o silicato. Un procedimiento similar se conoce también por el documento DE 102013201966 A1.

5 La invención se refiere a un procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas de sustratos con composiciones acuosas, a continuación denominadas también composiciones de revestimiento, en forma de una dispersión y/o suspensión, que contienen al menos un aglutinante estabilizado y un agente formador de gel y con los cationes desprendidos de la superficie metálica en una etapa de tratamiento previo y/o durante la puesta en contacto forman un revestimiento basado en gel ionógeno, en el que se realiza el revestimiento mediante:

I. facilitación de un sustrato con una superficie metálica, limpiada,

10 II. puesta en contacto y revestimiento de la superficie metálica con una primera composición acuosa en forma de dispersión y/o suspensión,

III. eventualmente lavado del revestimiento orgánico,

IV. eventualmente secado del revestimiento orgánico y

15 V. revestimiento con al menos dos composiciones de revestimiento adicionales antes del secado y reticulación de todas las capas aplicadas, debiendo cumplir los aglutinantes estabilizados la condición de que

a) una mezcla acuosa de agua completamente desalinizada, del 0,2 al 2 % en peso del agente formador de gel y del 5 al 20 % en peso del aglutinante estabilizado

b) se ajusta hasta un valor de pH de 1 a 7;

20 c) un sustrato limpiado se sumerge en la mezcla de acuerdo con b) durante al menos 1 minuto a temperatura ambiente y

d) se comprueba si se ha realizado una deposición de un revestimiento orgánico de al menos 1  $\mu\text{m}$ ,

e) realizándose adicionalmente una comprobación sin agente formador de gel, preparándose una mezcla de agua completamente desalinizada y del 5 al 20 % en peso de la dispersión que va a someter a estudio;

25 f) la mezcla preparada en e) igualmente se ajusta hasta un valor de pH de 1 a 7 y

g) se repite la comprobación descrita en c) y d).

30 Sorprendentemente se encontró que los sustratos con superficies metálicas durante el tratamiento con la composición acuosa de un aglutinante estabilizado y agente formador de gel seleccionados de acuerdo con la invención forman con los cationes desprendidos de la superficie metálica durante la puesta en contacto un revestimiento a base de un gel ionógeno y que la capa de gel ionógeno depositada sobre el sustrato permite el paso por difusión de otros cationes desprendidos de la superficie metálica, de modo que el revestimiento pueda realizarse con otras composiciones de revestimiento de acuerdo con la invención en otros baños/etapas de revestimiento.

Preferentemente se seleccionan aglutinantes estabilizados que cumplen la condición de que

35 a) una mezcla acuosa de agua completamente desalinizada, del 0,3 al 1 % en peso del agente formador de gel y del 7 al 15 % en peso del aglutinante estabilizado

b) se ajusta con ayuda de un ácido mineral hasta un valor de pH de 1,5 a 5;

c) un sustrato limpiado se sumerge durante 2 a 15 minutos a temperatura ambiente en la mezcla de acuerdo con b) y

40 d) se comprueba si se ha realizado una deposición de un revestimiento orgánico de al menos 2  $\mu\text{m}$ ,

e) realizándose adicionalmente una comprobación sin agente formador de gel, preparándose una mezcla de agua completamente desalinizada y del 7 al 15 % en peso de la dispersión que va a someterse a estudio;

f) la mezcla preparada en e) igualmente se ajusta por medio de ácido mineral hasta un valor de pH de 1,5 a 5 y

g) se repite la comprobación descrita en c) y d).

45 Los aglutinantes estabilizados se seleccionan de manera especialmente preferente del grupo que está constituido por: dispersiones de poliepoxi estabilizadas de manera no iónica, dispersiones de poliuretano estabilizadas de manera no iónica y dispersiones de poliacrilato estabilizadas de manera iónica.

50 Preferentemente, las composiciones acuosas contienen dispersiones estabilizadas con un contenido en sólidos del 20 al 90 % en peso, una viscosidad de 100 a 5000 mPas, una densidad de 1,0 a 1,2  $\text{g/cm}^3$  y un valor de pH en el intervalo de 0,5 a 10 en una cantidad del 0,01 al 80,0 % en peso con respecto a la masa total de la mezcla resultante y al menos un agente formador de gel en una cantidad del 0,001 al 20,0 % en peso con respecto a la masa total de la mezcla resultante.

De manera especialmente preferente contienen las composiciones acuosas uno o varios representantes seleccionados de los siguientes grupos:

55 a) un agente reticulador seleccionado del grupo constituido por silanos, siloxanos, tipos de resina fenólica o aminas en una cantidad de 0,01 g/l a 50 g/l,

b) fluoruros de titanio y/o de zirconio complejos en una cantidad de 0,01 g/l a 50 g/l,

c) un contenido en al menos un agente desespumante y

d) al menos un aditivo seleccionado del grupo que está constituido por pigmentos, biozidas, coadyuvantes de dispersión, coadyuvantes de formación de película, coadyuvantes para el ajuste del valor de pH, espesantes y agentes de nivelación.

5 Preferentemente contiene o existe el agente formador de gel seleccionado de: a) al menos un polisacárido a base de glicógeno, amilosas, amilopectinas, calosas, agar agar, alginas, alginatos, pectinas, carragenanos, celulosas, quitinas, quitosanos, curdlanos, dextranos, fructanos, colágenos, goma gellan, goma arábica, almidón, xantanos, goma tragacanto, goma Karaya, harinas de semilla de tara y glucomananos; b) al menos un polielectrolito aniónico de origen natural a base de poliaminoácidos, colágenos, polipéptidos, ligninas o c) al menos un polielectrolito aniónico sintético a base de poliaminoácidos, poli(ácidos acrílicos), copolímeros de poli(ácidos acrílicos),  
10 copolímeros de acrilamida, ligninas, poli(ácido vinilsulfónico), ácidos policarboxílicos, ácidos polifosfóricos o poliestirenos.

De manera especialmente preferente contienen las composiciones acuosas y los revestimientos orgánicos preparados a partir de las mismas al menos un polisacárido aniónico seleccionado de aquéllos con un grado de esterificación de la función carboxi en el intervalo del 5 al 75 % con respecto al número total de los grupos alcohol y carboxi.  
15

De manera muy especialmente preferente contienen las composiciones acuosas y los revestimientos orgánicos preparados a partir de las mismas al menos un polisacárido aniónico o al menos un polielectrolito aniónico seleccionado de aquéllos con un peso molecular en el intervalo de 500 bis 1000000 g/mol<sup>-1</sup>.

20 Las composiciones acuosas y los revestimientos orgánicos preparados a partir de las mismas contienen al menos un polisacárido aniónico o al menos un polielectrolito aniónico seleccionado de aquéllos con un grado de amidación de las funciones carboxi en el intervalo de del 1 al 50 % o un grado de epoxidación de las funciones carboxi de hasta el 80 %.

Preferentemente, los polielectrolitos aniónicos están modificados con grupos adherentes seleccionados del grupo que está constituido por grupos químicos de epóxidos multifuncionales, isocianatos, aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, aminas cuaternarias, amidas, imidas, imidazoles, formamidas, productos de reacción de Michael, carbodiimidas, carbenos, carbenos cíclicos, ciclocarbonatos, ácidos carboxílicos multifuncionales, aminoácidos, ácidos nucleicos, metacrilamidas, poli(ácidos acrílicos), derivados de poli(ácido acrílico), poli(alcoholes vinílicos), polifenoles, polioles con al menos un resto alquilo y/o arilo, caprolactama, ácidos fosfóricos, ésteres de ácido fosfórico, ésteres epoxídicos, ácidos sulfónicos, ésteres de ácido sulfónico, ácidos vinilsulfónicos, ácidos vinilfosfónicos, catecol, silanos así como los silanoles y/o siloxanos formados a partir de los mismos, triazinas, tiazoles, tiiazinas, ditiiazinas, acetales, semiacetales, quinonas, ácidos grasos saturados, ácidos grasos insaturados, alquidos, ésteres, poliésteres, éteres, glicoles, éteres cíclicos, éteres corona, anhídridos, así como de acetilacetonas y de grupos beta-diceto, grupos carbonilo y grupos hidroxilo.  
25  
30

De manera especialmente preferente, las composiciones acuosas y los revestimientos orgánicos preparados a partir de las mismas presentan un contenido en al menos un agente formador de complejo para cationes metálicos o un polímero, que está modificado de manera que compleja cationes metálicos.  
35

De manera muy especialmente preferente, las composiciones acuosas y los revestimientos orgánicos preparados a partir de las mismas presentan un contenido en al menos un agente formador de complejo seleccionado de aquéllos a base de ácido maleico, ácido alendrónico, ácido itacónico, ácido citracónico o ácido mesacónico o los anhídridos o semiésteres de estos ácidos carboxílicos.  
40

Las composiciones acuosas y los revestimientos orgánicos preparados a partir de las mismas contienen al menos un tipo de cationes, seleccionados de aquéllos a base de sales de acción catiónica seleccionadas del grupo que está constituido por sales de melamina, sales de nitroso, sales de oxonio, sales de amonio, sales con cationes de nitrógeno cuaternario, sales de derivados de amonio y sales de metal de Ag, Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn y/o Zr.  
45

Preferentemente contienen las composiciones acuosas un agente reticulador seleccionado del grupo que está constituido por: silanos, siloxanos, tipos de resina fenólica o aminas en una cantidad de 0,01 g/l a 50 g/l.

De manera especialmente preferente contienen las composiciones acuosas fluoruros de titanio y/o zirconio complejos en una cantidad de 0,01 g/l a 50 g/l.

50 De manera especialmente preferente contienen las composiciones acuosas fluoruros de titanio y/o zirconio complejos en una cantidad de 0,1 g/l a 30 g/l.

Las composiciones acuosas presentan un contenido en al menos un agente desespumante.

Las composiciones acuosas pueden contener además al menos un aditivo seleccionado del grupo que está constituido por: pigmentos, biozidas, coadyuvantes de dispersión, coadyuvantes de formación de película, coadyuvantes para el ajuste del valor de pH, espesantes y agentes de nivelación.  
55

Preferentemente, antes de la puesta en contacto y el revestimiento de las superficies metálicas con una composición acuosa en etapa de procedimiento II. se limpian, se decapan o se tratan previamente las superficies metálicas.

5 Preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención forma cada una de las composiciones acuosas un revestimiento a base de un gel ionógeno, en el que el espesor de capa de todos los revestimientos depositados tras el secado y la reticulación de todas las capas aplicadas se encuentra en el intervalo de 3 a 500  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 5 a 300  $\mu\text{m}$  y de manera especialmente preferente de 8 a 100  $\mu\text{m}$  y se depositan de 2 a 10, preferentemente de 3 a 5 capas.

10 Los revestimientos orgánicos individuales se forman en de 0,05 a 20 minutos en el baño de inmersión y presentan tras el secado en cada caso un espesor de película seca en el intervalo de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 3 a 60  $\mu\text{m}$  y de manera especialmente preferente de 5 a 30  $\mu\text{m}$ .

15 Se describen también composiciones acuosas para su uso en el procedimiento de acuerdo con la invención que están constituidas en cada caso por una mezcla al menos de una dispersión estabilizada con un contenido en sólidos del 30 al 90 % en peso, una viscosidad de 100 a 5000 mPas y una densidad de 1,0 a 1,2  $\text{g}/\text{cm}^3$  en una cantidad del 0,01 al 80,0 % en peso con respecto a la masa total de la mezcla resultante con un agente formador de gel en una cantidad del 0,001 al 20,0 % en peso con respecto a la masa total de la mezcla resultante, presentando las composiciones acuosas un valor de pH en el intervalo de 1 a 7.

Preferentemente contienen las composiciones acuosas además uno o varios representantes seleccionados de los siguientes grupos:

- 20 a) un agente reticulador seleccionado del grupo constituido por silanos, siloxanos, tipos de resina fenólica o aminas en una cantidad de 0,01 g/l a 50 g/l,  
 b) fluoruros de titanio y/o de zirconio complejos en una cantidad de 0,01 g/l a 50 g/l,  
 c) un contenido en al menos un agente desespumante y  
 25 d) al menos un aditivo seleccionado del grupo que está constituido por pigmentos, biozidas, coadyuvantes de dispersión, coadyuvantes de formación de película, coadyuvantes para el ajuste del valor de pH, espesantes y agentes de nivelación.

30 El revestimiento de acuerdo con la invención puede usarse preferentemente para sustratos revestidos como alambre, trenza de alambre, banda, chapa, perfil, revestimiento, parte de un vehículo u objeto volante, elemento para un electrodoméstico, elemento en la construcción, bastidor, elemento de vallas protectoras, de radiadores o de cercas, pieza moldeada de geometría complicada o pieza pequeña tal como por ejemplo tornillo, tuerca, brida o resorte. De manera especialmente preferente se usa éste en el sector automovilístico, en la construcción, para la construcción de aparatos, para electrodomésticos o en la construcción de calefacción. El uso del procedimiento de acuerdo con la invención es especialmente preferente para el revestimiento de sustratos, que causan problemas en el revestimiento con una laca de electroinmersión.

35 A continuación se describe en más detalle la invención por medio de ejemplos, sin que debido a ello deba limitarse la enseñanza general de acuerdo con la reivindicación 1 de la invención.

### Ejemplos

Se antepone una descripción general de los materiales usados y de la realización del procedimiento.

#### A. Sustratos:

- 40 1: Chapa de acero galvanizada de manera electrolítica con una base de capa de cinc de 5  $\mu\text{m}$ , espesor de chapa de 0,81 mm,  
 2: Acero laminado en frío, espesor de chapa de aprox. 0,8 mm,  
 3: aleación de aluminio de la clase de calidad AC 170, espesor de chapa de aprox. 1,0 mm

#### B. Limpieza alcalina:

- 45 1: se aplican 30 g/l de Gardoclean® S 5176 y 4 g/l de Gardobond® Additiv H 7406 de Chemetall GmbH en agua corriente. Las chapas se limpiaron durante 180 s en el baño de pulverización a 60 °C y a continuación se lavaron durante 120 s con agua corriente y durante 120 s con agua desionizada en el baño de inmersión.

#### C. Tratamiento previo:

- 50 1: tratamiento previo a base de fosfato de cinc (Gardobond 26S de la empresa Chemetall GmbH)  
 2: tratamiento previo a base de silano (Oxsilan 9810/2 de la empresa Chemetall GmbH)  
 Revestimiento de las superficies con formulaciones de acuerdo con la invención para la formación del revestimiento orgánico:

Todas las mezclas se aplicaron por medio del baño de inmersión a temperatura ambiente en el intervalo de 5 minutos sobre el respectivo sustrato.

D. Partes constituyentes de las formulaciones

5 Todas las indicaciones en la tabla citada posteriormente designan la proporción en peso porcentual en forma de suministro de los respectivos componentes. La proporción porcentual del agua completamente desalinizada contenida corresponde a la diferencia de la suma de los contenidos indicados en la tabla hasta dar el 100 por ciento en peso.

a) Aglutinantes usados (dispersiones/suspensiones de polímero)

1: Dispersión A

10 Dispersión de poliepoxi estabilizada de manera no iónica con un contenido en sólidos del 45-49 %, un valor de pH de 5,0-6,0, una viscosidad de 1000-2000 mPas, un equivalente de epoxi de 2300-2800 y una densidad de 1,1 g/cm<sup>3</sup>.

2: Dispersión B

Dispersión de poliuretano estabilizada de manera no iónica con un contenido en sólidos del 30 %, un valor de pH de 3,0-6,0, una viscosidad de 300 - 2000 mPas y una densidad de 1,1 g/cm<sup>3</sup>.

15 3: Dispersión C

Dispersión de poliacrilato estabilizada de manera iónica con un contenido en sólidos del 50 %, un valor de pH de 7,5-8,5, una viscosidad de 200 mPas, una densidad de 1,05 g/cm<sup>3</sup>.

b) Agentes formadores de gel usados

1: Agente formador de gel A

20 Como agente formador de gel se usó una mezcla 1:1 de un polisacárido con un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, un grado de amidación del 11 %, un grado de esterificación del 10 %, un grado de epoxidación del 0 %, un contenido en ácido galacturónico del 88 % y un polisacárido con un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, un grado de amidación del 0 %, un grado de esterificación del 38 %, un grado de epoxidación del 0 %, un contenido en ácido galacturónico del 85 %. Para la creación de la formulación se usó una solución acuosa al 2 % del polisacárido.

25

2: Agente formador de gel B

Como agente formador de gel se usó un polisacárido con un peso molecular de aproximadamente 70.000 g/mol, un grado de amidación del 0 %, un grado de esterificación del 15 %, un grado de epoxidación del 0 %, un contenido en ácido galacturónico del 85 %. Para la creación de la formulación se usó una solución acuosa al 2 % del polisacárido.

30 c) Pigmentos

1: Pasta de pigmentos Gasruss-RCC a base de una resina de dispersión para aplicaciones en sistemas de revestimiento acuosos con valores de pH en el intervalo ácido con un contenido en pigmento del 4 %, un contenido en carga del 50 %, un contenido del 10 % en aditivos de dispersión con un contenido en sólidos resultante de aprox. el 60 %

35 2: Pigmento blanco micronizado a base de un rutilo de dióxido de titanio, revestido de manera inorgánica y orgánica

3: Rojo de óxido de hierro, de cubrición, en dispersión acuosa con índice de color de pigmento rojo 101 / 77 491 con un valor de pH de 7-10 y una densidad de 1,7 a 1,9 g / cm<sup>3</sup>

40 4: Ftalocianina de Cu, alfa, en dispersión acuosa, un índice de color de pigmento azul 15:2 / 74 160 con un valor de pH de 7-10 y una densidad de 1,1 a 1,3

5: Amarillo de quinoftalon, pasta que fluye bien con un índice color de pigmento amarillo 138 / 56 300, un valor de pH de 7-10 y una densidad de 1,3-1,4

d) Aditivos

45 1: Soluciones de tratamiento previo acuosas que contienen fluoruro – no se usaron cuando se usaron sustratos con tratamientos previos (véase el punto II). Sirvió preferentemente para la deposición sobre sustratos de aluminio

2: Ácido fosfórico como solución acuosa (20 %)

50 3: Agente desespumante a base de aceites naturales, emulsionantes y un contenido del 1 % en peso de la forma de suministro en agua. Las indicaciones de la tabla se refieren a la cantidad de la solución por litro de formulación.

## ES 2 753 527 T3

Los aditivos se usaron preferentemente cuando las formulaciones debían adaptarse en el valor de pH o se formaba espuma.

Resumen de las formulaciones usadas a modo de ejemplo

*Tabla 1: Ejemplos de formulación para el revestimiento de acuerdo con la invención y orden de revestimiento*

| N.º | Aglutinante |      |      | Agente formador de gel |      | Pigmento |     |     |     |   | pH  |
|-----|-------------|------|------|------------------------|------|----------|-----|-----|-----|---|-----|
|     | 1           | 2    | 3    | 1                      | 2    | 1        | 2   | 3   | 4   | 5 |     |
|     |             |      |      |                        |      |          |     |     |     |   |     |
| 1   | 43,0        |      |      | 25,0                   |      | 7,0      |     |     |     |   | 5,0 |
| 2   |             | 67,0 |      | 25,0                   |      | 7,0      |     |     |     |   | 5,5 |
| 3   |             |      | 40,0 | 25,0                   |      | 7,0      |     |     |     |   | 6,5 |
| 4   | 43,0        |      |      |                        | 25,0 | 7,0      |     |     |     |   | 4,0 |
| 5   |             | 67,0 |      |                        | 25,0 | 7,0      |     |     |     |   | 4,5 |
| 6   |             |      | 40,0 |                        | 25,0 | 7,0      |     |     |     |   | 5,5 |
| 7   | 14,3        | 22,3 | 13,3 | 25,0                   |      | 7,0      |     |     |     |   | 5,5 |
| 8   | 14,3        | 22,3 | 13,3 |                        | 25,0 | 7,0      |     |     |     |   | 4,5 |
| 9   | 43,0        |      |      | 25,0                   |      |          | 5,0 |     |     |   | 5,5 |
| 10  |             | 67,0 |      | 25,0                   |      |          | 5,0 |     |     |   | 6,0 |
| 11  |             |      | 40,0 | 25,0                   |      |          | 5,0 |     |     |   | 6,5 |
| 12  | 43,0        |      |      |                        | 25,0 |          | 5,0 |     |     |   | 5,0 |
| 13  |             | 67,0 |      |                        | 25,0 |          | 5,0 |     |     |   | 5,5 |
| 14  |             |      | 40,0 |                        | 25,0 |          | 5,0 |     |     |   | 6,0 |
| 15  | 14,3        | 22,3 | 13,3 | 25,0                   |      |          | 5,0 |     |     |   | 6,0 |
| 16  | 14,3        | 22,3 | 13,3 |                        | 25,0 |          | 5,0 |     |     |   | 6,0 |
| 17  | 43,0        |      |      | 25,0                   |      |          |     | 1,0 |     |   | 5,2 |
| 18  |             | 67,0 |      | 25,0                   |      |          |     | 1,0 |     |   | 5,7 |
| 19  |             |      | 40,0 | 25,0                   |      |          |     | 1,0 |     |   | 6,7 |
| 20  | 43,0        |      |      |                        | 25,0 |          |     | 1,0 |     |   | 4,2 |
| 21  |             | 67,0 |      |                        | 25,0 |          |     | 1,0 |     |   | 4,7 |
| 22  |             |      | 40,0 |                        | 25,0 |          |     | 1,0 |     |   | 5,7 |
| 23  | 14,3        | 22,3 | 13,3 | 25,0                   |      |          |     | 1,0 |     |   | 5,7 |
| 24  | 14,3        | 22,3 | 13,3 |                        | 25,0 |          |     | 1,0 |     |   | 4,7 |
| 25  | 43,0        |      |      | 25,0                   |      |          |     |     | 2,0 |   | 5,2 |
| 26  |             | 67,0 |      | 25,0                   |      |          |     |     | 2,0 |   | 5,7 |
| 27  |             |      | 40,0 | 25,0                   |      |          |     |     | 2,0 |   | 6,7 |
| 28  | 43,0        |      |      |                        | 25,0 |          |     |     | 2,0 |   | 4,2 |

| N.º | Aglutinante |      |      | Agente formador de gel |      | Pigmento |  |  |     | pH  |     |
|-----|-------------|------|------|------------------------|------|----------|--|--|-----|-----|-----|
| 29  |             | 67,0 |      |                        | 25,0 |          |  |  | 2,0 |     | 4,7 |
| 30  |             |      | 40,0 |                        | 25,0 |          |  |  | 2,0 |     | 5,7 |
| 31  | 14,3        | 22,3 | 13,3 | 25,0                   |      |          |  |  | 2,0 |     | 5,7 |
| 32  | 14,3        | 22,3 | 13,3 |                        | 25,0 |          |  |  | 2,0 |     | 4,7 |
| 33  | 43,0        |      |      | 25,0                   |      |          |  |  |     | 3,0 | 5,2 |
| 34  |             | 67,0 |      | 25,0                   |      |          |  |  |     | 3,0 | 5,7 |
| 35  |             |      | 40,0 | 25,0                   |      |          |  |  |     | 3,0 | 6,7 |
| 36  | 43,0        |      |      |                        | 25,0 |          |  |  |     | 3,0 | 4,2 |
| 37  |             | 67,0 |      |                        | 25,0 |          |  |  |     | 3,0 | 4,7 |
| 38  |             |      | 40,0 |                        | 25,0 |          |  |  |     | 3,0 | 5,7 |
| 39  | 14,3        | 22,3 | 13,3 | 25,0                   |      |          |  |  |     | 3,0 | 5,7 |
| 40  | 14,3        | 22,3 | 13,3 |                        | 25,0 |          |  |  |     | 3,0 | 4,7 |

E: Lavado del revestimiento orgánico:

El lavado tras el revestimiento orgánico sirve para separar partes constituyentes no adherentes de la formulación y acumulaciones de la formulación y permitir el ciclo de procedimiento, tal como es habitual para aplicaciones industriales, de la manera más próxima a la realidad posible.

F: Secado y reticulación del revestimiento:

El secado o el secado con formación de película, entendiéndose por formación de película en el sentido de la presente invención también secado al horno o reticulación del revestimiento, en particular de las partes constituyentes poliméricas orgánicas:

1: 200 °C durante 20 minutos

### Ejemplos con respecto al orden de revestimiento

A modo de ejemplo se enumerarán en este caso sin limitación a estos ejemplos los siguientes ordenes de revestimiento sobre el sustrato 2:

#### Ejemplo 1

etapa I

etapa II durante 120 s con n.º de formulación 9 (15 µm de espesor de película seca)

etapa III durante 15 s

etapa II durante 60 s con n.º de formulación 1 (5 µm de espesor de película seca)

etapa III durante 15 s

etapa II durante 80 s con n.º de formulación 10 (10 µm de espesor de película seca)

etapa III durante 15 s

etapa II durante 60 s con n.º de formulación 4 (5 µm de espesor de película seca)

etapa III durante 15 s

etapa II durante 60 s con n.º de formulación 11 (5 µm de espesor de película seca)

etapa III durante 15 s

Secado y formación de película del revestimiento a 170 °C durante 10 minutos. Se obtiene un revestimiento de cinco capas, claramente distinguible de manera óptica mediante las adiciones de pigmentos usando los tres aglutinantes usados a modo de ejemplo en las distintas capas.

**Ejemplo 2**

etapa I

etapa II durante 180 s con n.º de formulación 15 (20 µm de espesor de película seca)

etapa III durante 15 s

etapa II durante 60 s con n.º de formulación 7 (20 µm de espesor de película seca)

etapa III durante 15 s

5 etapa II durante 80 s con n.º de formulación 16 (20 µm de espesor de película seca)

etapa III durante 15 s

Secado y formación de película del revestimiento a 170 °C durante 10 minutos. Se obtiene un revestimiento de tres capas, claramente distinguibles de manera óptica mediante las adiciones de pigmentos.

**Ejemplo 3**

10 etapa I

etapa II durante 180 s con n.º de formulación 3 (20 µm de espesor de película seca)

etapa III durante 15 s

etapa II durante 60 s con n.º de formulación 11 (20 µm de espesor de película seca)

etapa III durante 15 s

15 etapa II durante 80 s con n.º de formulación 3 (20 µm de espesor de película seca)

etapa III durante 15 s

Secado y formación de película del revestimiento a 170 °C durante 10 minutos. Se obtiene un revestimiento de tres capas, claramente distinguibles de manera óptica mediante las adiciones de pigmentos de aproximadamente 60 µm.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas de sustratos con composiciones acuosas en forma de una dispersión y/o suspensión, que contienen al menos un aglutinante estabilizado y un agente formador de gel y con los cationes desprendidos de la superficie metálica en una etapa de tratamiento previo y/o durante la puesta en contacto forman un revestimiento a base de un gel ionógeno, en el que se realiza el revestimiento mediante:
- 10 I. facilitación de un sustrato con una superficie metálica, limpiada,  
 II. puesta en contacto y revestimiento de superficies metálicas con una primera composición acuosa en forma de dispersión y/o suspensión,  
 III. eventualmente lavado del revestimiento orgánico,  
 10 IV. eventualmente secado del revestimiento orgánico y  
 V. revestimiento con al menos dos composiciones de revestimiento adicionales antes del secado y reticulación de todas las capas aplicadas, debiendo cumplir los aglutinantes estabilizados la condición de que
- 15 a) una mezcla acuosa de agua completamente desalinizada, del 0,2 al 2 % en peso del agente formador de gel y del 5 al 20 % en peso del aglutinante estabilizado  
 b) se ajusta hasta un valor de pH de 1 a 7;  
 c) un sustrato limpiado se sumerge en la mezcla de acuerdo con b) durante al menos 1 minuto a temperatura ambiente y  
 d) se comprueba si se ha realizado una deposición de un revestimiento orgánico de al menos 1 µm,  
 20 e) realizándose adicionalmente una comprobación sin agente formador de gel, preparándose una mezcla de agua completamente desalinizada y del 5 al 20 % en peso de la dispersión que va a someterse a estudio;  
 f) la mezcla preparada en e) igualmente se ajusta hasta un valor de pH de 1 a 7 y  
 g) se repite la comprobación descrita en c) y d).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque deben cumplir los aglutinantes estabilizados la condición de que
- 25 a) una mezcla acuosa de agua completamente desalinizada, del 0,3 al 1 % en peso del agente formador de gel y del 7 al 15 % en peso del aglutinante estabilizado  
 b) se ajusta con ayuda de un ácido mineral hasta un valor de pH de 1,5 a 5;  
 c) un sustrato limpiado se sumerge durante 2 a 15 minutos a temperatura ambiente en la mezcla de acuerdo con b) y  
 30 d) se comprueba si se ha realizado una deposición de un revestimiento orgánico de al menos 2 µm,  
 e) realizándose adicionalmente una comprobación sin agente formador de gel, preparándose una mezcla de agua completamente desalinizada y del 7 al 15 % en peso de la dispersión que va a someterse a estudio;  
 f) la mezcla preparada en e) se ajusta igualmente por medio de ácido mineral hasta un valor de pH de 1,5 a 5 y  
 g) se repite la comprobación descrita en c) y d).
- 35 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque los aglutinantes estabilizados se seleccionan del grupo que está constituido por: dispersiones de poliepoxi estabilizadas de manera no iónica, dispersiones de poliuretano estabilizadas de manera no iónica y dispersiones de poliacrilato estabilizadas de manera iónica.
- 40 4. Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque las composiciones acuosas contienen una dispersión estabilizada con un contenido en sólidos del 20 al 90 % en peso, una viscosidad de 100 a 5000 mPas, una densidad de 1,0 a 1,2 g/cm<sup>3</sup> y un valor de pH en el intervalo de 0,5 a 10 en una cantidad del 0,01 al 80,0 % en peso con respecto a la masa total de la mezcla resultante así como al menos un agente formador de gel en una cantidad del 0,001 al 20,0 % en peso con respecto a la masa total de la mezcla resultante.
5. Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, **caracterizado porque** las composiciones acuosas contienen además uno o varios representantes seleccionados de los siguientes grupos:
- 45 a) un agente reticulador seleccionado del grupo constituido por silanos, siloxanos, tipos de resina fenólica o aminas en una cantidad de 0,01 g/l a 50 g/l,  
 b) fluoruros de titanio y/o de zirconio complejos en una cantidad de 0,01 g/l a 50 g/l,  
 c) un contenido en al menos un agente desespumante y  
 50 d) al menos un aditivo seleccionado del grupo que está constituido por pigmentos, biozidas, coadyuvantes de dispersión, coadyuvantes de formación de película, coadyuvantes ácidos o/y básicos para el ajuste del valor de pH y espesantes y agentes de nivelación.
- 55 6. Procedimiento según la reivindicación 1 a 5, caracterizado porque el agente formador de gel se selecciona del grupo que está constituido por: a) al menos un polisacárido a base de glicógenos, amilosas, amilopectinas, calosas, agar, alginas, alginatos, pectinas, carragenanos, celulosas, quitinas, quitosanos, curdlanos, dextranos, fructanos, colágenos, goma gellan, goma arábiga, almidón, xantanos, goma tragacanto, goma Karaya, harinas de semilla de tara y glucomananos; b) al menos un polielectrolito aniónico de origen natural a base de poliaminoácidos, colágenos, polipéptidos, ligninas o c) al menos un polielectrolito aniónico sintético a base de poliaminoácidos, poli(ácidos

acrílicos), copolímeros de poli(ácidos acrílicos), copolímeros de acrilamida, ligninas, poli(ácido vinilsulfónico), ácidos policarboxílicos, ácidos polifosfóricos o poliestirenos.

- 5 7. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las composiciones acuosas y los revestimientos orgánicos preparados a partir de las mismas contienen al menos un polisacárido aniónico seleccionado de aquéllos con un grado de esterificación de la función carboxi en el intervalo del 5 al 75 % con respecto al número total de los grupos alcohol y carboxi.
- 10 8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las composiciones acuosas y los revestimientos orgánicos preparados a partir de las mismas contienen al menos un polisacárido aniónico y/o al menos un polielectrolito aniónico seleccionado de aquéllos con un peso molecular en el intervalo de 500 a 1000000 g/mol<sup>-1</sup>.
- 15 9. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las composiciones acuosas y los revestimientos orgánicos preparados a partir de las mismas contienen al menos un polisacárido aniónico o al menos un polielectrolito aniónico seleccionado de aquéllos con un grado de amidación de las funciones carboxi en el intervalo de del 1 al 50 % o un grado de epoxidación de las funciones carboxi de hasta el 80 %.
- 20 10. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los polielectrolitos aniónicos están modificados con grupos adherentes seleccionados del grupo que está constituido por grupos químicos de epóxidos multifuncionales, isocianatos, aminas primarias, aminas secundarias, aminas terciarias, aminas cuaternarias, amidas, imidas, imidazoles, formamidas, productos de reacción de Michael, carbodiimidas, carbenos, carbenos cíclicos, ciclocarbonatos, ácidos carboxílicos multifuncionales, aminoácidos, ácidos nucleicos, metacrilamidas, poli(ácidos acrílicos), derivados de poli(ácido acrílico), poli(alcoholes vinílicos), polifenoles, polioles con al menos un resto alquilo y/o arilo, caprolactama, ácidos fosfóricos, ésteres de ácido fosfórico, ésteres epoxídicos, ácidos sulfónicos, ésteres de ácido sulfónico, ácidos vinilsulfónicos, ácidos vinilfosfónicos, catecol, silanos así como los silanoles y/o siloxanos formados a partir de los mismos, triazinas, tiazoles, tiazinas, ditiiazinas, acetales, semiacetales, quinonas, ácidos grasos saturados, ácidos grasos insaturados, alquidos, ésteres, poliésteres, éteres, glicoles, éteres cíclicos, éteres corona, anhídridos, así como de acetilacetonas y de grupos beta-diceto, grupos carbonilo y grupos hidroxilo.
- 25 11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las composiciones acuosas y los revestimientos orgánicos preparados a partir de las mismas presentan un contenido en al menos un agente formador de complejo para cationes metálicos o un polímero, que está modificado de manera que compleja cationes metálicos.
- 30 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque las composiciones acuosas y los revestimientos orgánicos preparados a partir de las mismas presentan un contenido en al menos un agente formador de complejo seleccionado de aquéllos a base de ácido maleico, ácido alendrónico, ácido itacónico, ácido citracónico o ácido mesacónico o los anhídridos o semiésteres de estos ácidos carboxílicos.
- 35 13. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las composiciones acuosas y los revestimientos orgánicos preparados a partir de las mismas contienen al menos un tipo de cationes seleccionados de aquéllos a base de sales de acción catiónica seleccionadas del grupo que está constituido por sales de melamina, sales nitrosas, sales de oxonio, sales de amonio, sales con cationes de nitrógeno cuaternario, sales de derivados de amonio y sales de metal de Ag, Al, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, In, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ta, Ti, V, W, Zn o/y Zr.
- 40 14. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las composiciones acuosas contienen fluoruros de titanio y/o de zirconio complejos en una cantidad de 0,1 g/l a 30 g/l.
- 45 15. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque antes de la puesta en contacto y revestimiento de las superficies metálicas con una composición acuosa en la etapa de procedimiento II, se limpian, se decapan o se tratan previamente las superficies metálicas.
- 50 16. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque cada una de las composiciones acuosas forma un revestimiento a base de un gel ionógeno, en el que el espesor de capa de todos los revestimientos depositados tras el secado y la reticulación de todas las capas aplicadas se encuentra en el intervalo de 3 a 500 μm, preferentemente de 5 a 300 μm y de manera especialmente preferente de 8 a 100 μm y se depositan de 2 a 10, preferentemente de 3 a 5 capas.
17. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los revestimientos orgánicos individuales se forman en de 0,05 a 20 minutos en el baño de inmersión y tras el secado presentan en cada caso un espesor de película seca en el intervalo de 1 a 100 μm, preferentemente de 3 a 60 μm y de manera especialmente preferente de 5 a 30 μm.