

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 781 823**

51 Int. Cl.:

C23C 22/36 (2006.01)

C23C 22/34 (2006.01)

C09D 5/12 (2006.01)

C23C 22/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2005 E 10011989 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2020 EP 2309028**

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

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:
08.09.2020

73 Titular/es:

CHEMETALL GMBH (100.0%)

Trakehner Strasse 3

60487 Frankfurt, DE

72 Inventor/es:

KOLBERG, THOMAS;

WALTER, MANFRED y

SCHUBACH, PETER, DR.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 781 823 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, y esa composición

5 La presente invención hace referencia a un procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas con una composición acuosa que contiene al menos un silano y/o un compuesto emparentado con el mismo y otros componentes. Además, la invención hace referencia a composiciones acuosas correspondientes, así como a la utilización de los sustratos revestidos según el procedimiento de acuerdo con la invención.

10 Los procedimientos más utilizados hasta el momento para el tratamiento de superficies metálicas, en particular de piezas, cinta (bobina) o secciones de cintas, de al menos un material metálico, así como para el tratamiento previo de superficies metálicas antes del lacado de superficies metálicas, se basan con frecuencia por una parte en la utilización de compuestos de cromo (VI), eventualmente junto con diversos aditivos o, por otra parte, de fosfatos como por ejemplo fosfatos de cinc - manganeso - níquel, eventualmente junto con diversos aditivos.

15 Debido a los riesgos toxicológicos y ecológicos que implican en particular los procedimientos que contienen cromato o los procedimientos que contienen níquel, desde hace ya varios años se buscan alternativas a esos procedimientos en todas las áreas de la técnica de tratamiento de superficies, pero a pesar de ello se ha observado una y otra vez que en muchas aplicaciones los procedimientos completamente libres de cromato o de níquel no cumplen el 100 % del espectro de potencia o no lo cumplen con la seguridad deseada. Por tanto, se intenta mantener lo más reducidos posible los contenidos de cromato o de níquel, y en lo posible reemplazar Cr^{6+} por Cr^{3+} . En particular en la industria automotriz, por ejemplo para el tratamiento previo de carrocerías, antes del lacado, se utilizan fosfataciones que mantienen en un nivel de calidad elevado la protección contra la corrosión de los automóviles. Para ello habitualmente se utilizan fosfataciones de cinc-manganeso-níquel. A pesar de muchos años de investigación y desarrollo no se ha logrado fosfatar en forma libre de níquel sin marcadas limitaciones en cuanto a la calidad, para aplicaciones multimetálicas, como con frecuencia en el caso de carrocerías, donde en Europa habitualmente, en el mismo baño, se tratan previamente superficies metálicas de acero, de acero recubierto de cinc, y aluminio, así como aleaciones de aluminio. Puesto que ahora, sin embargo, los contenidos de níquel, aun cuando sean comparativamente reducidos, se clasifican actualmente como sustancias que entrañan un riesgo toxicológico, se plantea la cuestión de lograr una protección de calidad contra la corrosión con otros procedimientos químicos.

25 La utilización de por ejemplo silanos/silanoles en composiciones acuosas para producir revestimientos para la protección contra la corrosión ricos en siloxano/polisiloxano, en principio es conocida. Con el fin de una mayor claridad, en el caso de silano/silanol/siloxano/polisiloxano a continuación se hace referencia con frecuencia sólo a silano. Esos revestimientos han dado buenos resultados, pero los procedimientos para el revestimiento con una composición acuosa que contiene mayormente silano junto con disolvente(s) en parte son difíciles de aplicar. No siempre esos revestimientos están realizados con propiedades excelentes. Además, pueden ser problemático poder caracterizar de modo suficiente los revestimientos de silano transparentes muy delgados sobre la estructura inferior, así como sus puntos defectuosos, a simple vista o con medios auxiliares ópticos. La protección contra la corrosión y la adhesión de la laca de los revestimientos formados ricos en siloxano y/o en polisiloxano con frecuencia son elevadas, pero no siempre y, parcialmente también en el caso de una aplicación adecuada, no son suficientemente elevadas para determinadas aplicaciones. Se necesitan otros procedimientos que utilicen al menos un silano, los cuales presenten una seguridad elevada del procedimiento y una calidad elevada de los revestimientos producidos con los mismos, en particular en cuanto a la resistencia frente a la corrosión y a la adhesión de la laca.

30 En la realización de composiciones acuosas que contienen silano, además, ha dado buenos resultados una cantidad agregada reducida o grande de al menos un componente seleccionado del grupo de monómeros orgánicos, oligómeros y polímeros. En las composiciones de esa clase, para el éxito es parcialmente determinante el tipo y la cantidad de la adición de silano. Habitualmente, sin embargo, las cantidades agregadas de silano son relativamente reducidas - mayormente sólo de hasta el 5 % en peso de todos los contenidos sólidos - y actúan como "agentes de acoplamiento", en donde debería predominar el efecto promotor de adhesión en particular entre el sustrato metálico y la laca, y eventualmente entre el pigmento y componentes orgánicos de la laca, pero en un plano secundario, de manera parcial, también puede presentarse un efecto reticulante reducido. Mayormente, adiciones muy reducidas de silano se agregan a sistemas de resina que pueden endurecerse de forma térmica.

35 Por la solicitud EP 1 017 880 B1 es conocido el hecho de utilizar una composición acuosa con un aminosilano parcialmente hidrolizado y con un ácido que contiene flúor, en una proporción de la mezcla de 1 : 2 a 2 : 1. Preferentemente, el ácido es ácido fluorotitánico. Los revestimientos producidos de ese modo son buenos, pero no cumplen con las condiciones previas para revestimientos de alta calidad, resistentes frente a la corrosión, como en el caso de los revestimientos de fosfato de calidad extremadamente elevada, en la construcción de automóviles a base de fosfato de cinc-manganeso-níquel, en particular para aplicaciones multimetálicas. En la publicación no se indica que puede ser ventajosa una combinación de varios ácidos.

En la solicitud DE 101 49 148 A1 se describen procedimientos de revestimiento con composiciones acuosas a base de material filmógeno orgánico, partículas inorgánicas y lubricantes. En la solicitud GB 1 528 715 A se exponen composiciones acuosas que contienen resina de polivinil butiral, silano organo-funcional, al menos un borato o polifosfato, así como ácido fosfórico. En la solicitud EP 1 433 878 A1 se describen agentes de revestimiento de conversión que, junto con Ti/Zr/Hf y flúor, contienen un compuesto epóxido soluble en agua. En la solicitud EP 0 949 353 A1 se describen composiciones acuosas a base de determinados cationes, ácido que contiene flúor/ácido fosfórico/ácido acético, uno o dos reticulantes de silano y polímeros específicos solubles en agua. La solicitud EP 1 146 144 A1 hace referencia a composiciones acuosas a base de iones de Al/Mg y Mn, y resina orgánica soluble en agua y ácido, donde no se mencionan ácidos que contienen Ti o Zr. La solicitud WO 02/24344 A2 hace referencia a procedimientos para el revestimiento de una banda metálica con o sin una aplicación previa de una capa de protección contra la corrosión, donde la banda se recubre con una capa que contiene polímeros, similar a una laca, a base de resina a base de agua que puede reticularse con rayos UV, cera, fotoiniciador e inhibidor de corrosión. En la solicitud EP 1 426 466 A1 se describen composiciones acuosas a base de dos resinas diferentes, así como cationes que eventualmente contienen ácido y/o reticuladores de silano.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención consiste en proponer composiciones acuosas que se basen en una composición química respetuosa con el medio ambiente, y que garanticen una resistencia elevada contra la corrosión, las cuales también sean adecuadas en aplicaciones multimetálicas, en las cuales por ejemplo acero y superficies metálicas ricas en cinc, y eventualmente también superficies metálicas ricas en aluminio, se tratan o se tratan previamente en el mismo baño. Además, se plantea el objeto de proponer composiciones acuosas que sean adecuadas para el revestimiento de carrocerías en la construcción de automóviles.

Se ha observado ahora que la adición de al menos un fluoruro complejo ayuda a reducir al mínimo o evitar daños de la fijación de silano en la superficie metálica, de manera que el lavado no puede actuar de forma perjudicial o sólo puede hacerlo de forma mínima.

Además, se ha observado ahora que una combinación de al menos dos fluoruros complejos, en particular de ácido de fluoro titanio y de ácido fluoro circonio, posibilita un aumento extraordinario de la calidad del revestimiento.

Se ha observado ahora que una combinación de al menos un fluoruro complejo, en particular de ácido fluoro titanio y/o de ácido fluoro circonio, con un silano, con al menos una clase de cationes del grupo principal 2 y/o del grupo secundario 1 a 3, y 5 a 8 del sistema periódico de los elementos, incluyendo lantánidos, y con al menos otra sustancia con al menos un grupo urea, aminoguanidina, así como compuestos de imina/diimina/poliimina y sus derivados, garantiza un marcado aumento de la calidad del revestimiento, y que las últimas sustancias mencionadas posibilitan además otra mejora.

Se ha observado ahora que no sólo es posible lavar revestimientos en base a silano recién aplicados, no secados, y por tanto, aún no condensados en alto grado, sino que esa secuencia del procedimiento incluso es ventajosa, porque los revestimientos producidos y lavados de ese modo, en parte independientemente de la composición química del baño acuoso, presentan incluso una protección contra la corrosión mejorada y una adhesión de la laca mejorada. Esto contradice experiencias anteriores, según las cuales un lavado de un revestimiento a base de silano recién aplicado y aún no seco en alto grado, conduce fácilmente y con frecuencia a un perjuicio de la calidad de la capa, cuando no incluso a una separación parcial, aislada o completa del revestimiento.

Se ha observado ahora además que es posible y ventajoso aplicar una laca, un revestimiento similar a una laca, una base primaria o un adhesivo sobre revestimientos a base de silano recién aplicados y aún no secos por completo y, por tanto, no condensados en alto grado, los cuales eventualmente también se lavan en ese estado. La aplicación de composiciones de esa clase en películas húmedas a base de silano se considera ventajosa porque los revestimientos producidos de ese modo y lavados, en parte independientemente de la composición química del baño acuoso, presentan incluso una protección contra la corrosión mejorada y una adhesión de la laca mejorada.

El objeto se soluciona con un procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas con una composición que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano, en donde la composición comprende:

- a) al menos un compuesto a) seleccionado de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos, donde la composición presenta un contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano en el rango de 0,02 a 2 g/L, calculado en base a los silanoles correspondientes,
- b) al menos un compuesto que contiene titanio, hafnio, circonio, aluminio y/o boro, de los cuales al menos uno es un fluoruro complejo, donde la composición presenta un contenido de compuestos b) en el rango de 0,1 a 5 g/L, calculado como la suma de los metales correspondientes,

ES 2 781 823 T3

c) cationes de manganeso y/o al menos un compuesto correspondiente c), donde la composición presenta un contenido de cationes de manganeso y/o de compuesto correspondiente c) en el rango de 0,08 a 0,3 g/L, calculado como manganeso,

así como al menos una sustancia d) seleccionada de:

- 5 d₁) aminoguanidina,
- d₂) aniones de nitrito y/o compuestos con al menos un grupo nitro,
- d₃) compuestos a base de peróxido, y
- d₄) compuestos que contienen fósforo, aniones de al menos un fosfato y/o aniones de al menos un fosfonato, así como además
- 10 e) contiene agua,

donde el contenido de todas las clases de sustancias d) se ubica en el rango de 0,01 a 25 g/L,

donde la composición presenta un contenido de nitrato en el rango de 0,1 a 5 g/L.

El objeto se soluciona además con una composición acuosa para el revestimiento de superficies metálicas, que comprende:

- 15 a) al menos un compuesto a) seleccionado de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos, donde la composición presenta un contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano en el rango de 0,02 a 2 g/L, calculado en base a los silanoles correspondientes,
- b) al menos un compuesto que contiene titanio, hafnio, circonio, aluminio y/o boro, de los cuales al menos uno es un fluoruro complejo, donde la composición presenta un contenido de compuestos b) en el rango de 0,1 a 5 g/L, calculado como la suma de los metales correspondientes,
- 20 c) cationes de manganeso y/o al menos un compuesto correspondiente c), donde la composición presenta un contenido de cationes de manganeso y/o de compuesto correspondiente c) en el rango de 0,08 a 0,3 g/L, calculado como manganeso,

así como al menos una sustancia d) seleccionada de:

- 25 d₁) aminoguanidina,
- d₂) aniones de nitrito y/o compuestos con al menos un grupo nitro,
- d₃) compuestos a base de peróxido, y
- d₄) compuestos que contienen fósforo, aniones de al menos un fosfato y/o aniones de al menos un fosfonato, así como además
- 30 e) contiene agua,

donde el contenido de todas las clases de sustancias d) se ubica en el rango de 0,01 a 25 g/L,

donde la composición presenta un contenido de nitrato en el rango de 0,1 a 5 g/L.

- 35 El término "silano" se utiliza aquí para silanos, silanoles, siloxanos, polisiloxanos y sus productos de reacción o derivados, los cuales también con frecuencia son mezclas de "silano". El término "condensar", en el sentido de esta solicitud, denomina todas las formas de la reticulación, de la reticulación posterior y de las otras reacciones químicas de los silanos/silanoles/siloxanos/polisiloxanos. El término "revestimiento", en el sentido de esta solicitud, se refiere al revestimiento conformado con la composición acuosa, incluyendo la película húmeda, la película seca, la película completamente seca, la película secada a temperatura aumentada y la película reticulada de forma posterior eventualmente de forma térmica y/o mediante irradiación.

ES 2 781 823 T3

La composición acuosa es una solución acuosa, una dispersión acuosa y/o una emulsión. Preferentemente, el valor pH de la composición acuosa es mayor que 1,5 y menor que 9, de modo especialmente preferente en el rango de 2 a 7, de modo completamente preferente en el rango de 2,5 a 6,5, en particular en el rango de 3 a 6.

5 De manera especialmente preferente, a la composición acuosa se agrega al menos un silano y/o al menos un compuesto correspondiente con al menos un grupo amino, con al menos un grupo urea y/o con al menos un grupo ureido, puesto que los revestimientos producidos de este modo con frecuencia muestran una adhesión de la laca más elevada y/o una afinidad más elevada con respecto a la siguiente capa de laca. En particular en el caso de la utilización de al menos un silano y/o de al menos un compuesto correspondiente con al menos un grupo de esa clase, debe prestarse atención a que la condensación se desarrolla a valores pH inferiores a 2, eventualmente muy rápido. Preferentemente, la parte de aminosilanos, ureidosilanos y/o silanos con al menos un grupo urea y/o de silanoles correspondientes, siloxanos y polisiloxanos en la suma de todas las clases de compuestos seleccionados de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos, puede ser aumentada, de manera especialmente preferente puede ubicarse por encima de 20, por encima de 30 ó por encima de 40 % en peso, calculado como los silanoles correspondientes, de modo especialmente preferente puede ubicarse por encima de 50, por encima de 60, por encima de 70 ó por encima de 80 % en peso, y eventualmente incluso puede ascender hasta a 90, hasta a 95 o hasta a 100 % en peso.

20 La composición acuosa presenta un contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano a) en el rango de 0,02 a 2 g/L, calculado como la base de los silanoles correspondientes. De manera preferente, ese contenido se ubica en el rango de 0,05 a 2 g/L o en el rango de 0,08 a 1 g/L. Esos rangos de contenido se refieren en particular a composiciones del baño.

25 Si embargo, cuando se utiliza un concentrado para producir una composición de baño correspondiente, en particular mediante la dilución con agua y eventualmente mediante la adición de al menos otra sustancia, se recomienda por ejemplo mantener un concentrado A con un contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano a) separado de un concentrado B con un contenido de todos o de casi todos los componentes restantes, reuniendo esos componentes en el baño. En ese caso, eventualmente puede estar presente también respectivamente al menos un silano, silanol, siloxano y/o polisiloxano también parcialmente o completamente en el estado sólido, agregarse en el estado sólido y/o agregarse como dispersión o solución. El contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano a) en el concentrado A, de manera preferente, se ubica en el rango de 0,01 a 1000 g/L, calculado en base a los silanoles correspondientes. De manera especialmente preferente se ubica en el rango de 0,02 a 200 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 0,05 a 120 g/L, en particular en el rango de 0,1 a 60 g/L. Los rangos de concentración del concentrado A, así como del baño, sin embargo, dependiendo de la aplicación, pueden presentar diferentes prioridades en cuanto al contenido.

35 De manera especialmente preferente, la composición contiene un contenido de respectivamente al menos un silano, silanol, siloxano y/o polisiloxano a) con respectivamente al menos un grupo seleccionado de grupos acrilato, grupos alquilo aminoalquilo, grupos alquilamino, grupos amino grupos aminoalquilo, grupos anhídrido del ácido succínico, grupos carboxilo, grupos epoxi, grupos glicidoxi, grupos hidroxilo, grupos ureido, grupos isocianato, grupos metacrilato y/o grupos ureido (grupos urea).

40 Los silanos, silanoles, siloxanos y/o polisiloxanos en la composición acuosa o al menos sus compuestos agregados a la composición acuosa son solubles en agua o al menos una parte de los mismos preferentemente es soluble en agua. Los silanos, en el sentido de esta solicitud, se consideran como solubles en agua cuando los mismos en la composición que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano, de forma breve, a temperatura ambiente, presentan 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 implica que cada uno de esos silanos separados deba presentar esa solubilidad mínima, sino que esos valores mínimos deben alcanzarse en promedio.

45 Preferentemente, en la composición acuosa se encuentra contenido al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano seleccionado de silanos libres de flúor, y los silanoles/siloxanos/polisiloxanos correspondientes, de respectivamente al menos un aciloxisilano, de un alcoxisilano, de un silano con al menos un grupo amino, como de un amino alquilsilano, de un silano con al menos un grupo del ácido succínico y/o un grupo anhídrido del ácido succínico, de un bis-silil-silano, de un silano con al menos un grupo epoxi con un glicidoxisilano, de un (met)acrilato-silano, de un multi-silil-silano, de un ureidosilano, de un vinilsilano y/o de al menos un silanol y/o de al menos un siloxano, así como polisiloxano de composición químicamente correspondiente, como los silanos antes mencionados. La misma contiene al menos un silano y/o (respectivamente) al menos un silanol monomérico, dimérico, oligomérico y/o polimérico y/o (respectivamente) al menos un siloxano monomérico, dimérico, oligomérico y/o polimérico, donde a continuación, los oligómeros pueden comprender también dímeros y trímeros. De manera especialmente preferente, al menos un silano o el silanol/siloxano/polisiloxano correspondiente poseen respectivamente al menos un grupo amino, un grupo urea y/o un grupo ureido.

En este caso, en particular se encuentra contenido al menos un silano y/o al menos un silanol/siloxano/polisiloxano correspondiente seleccionado del grupo de, o en base a

- (3,4-epoxialquil)trialcoxisilano,
- (3,4-epoxicicloalquil)alquiltrialcoxisilano,
- 5 3-acriloxialquiltrialcoxisilano,
- 3-glicidoxialquiltrialcoxisilano,
- 3-metacriloxialquiltrialcoxisilano,
- 3-(trialcoxisilil)alquil ácido succínico silano,
- 4-amino-dialquilalquiltrialcoxisilano,
- 10 4-amino-dialquilalquilalquildialcoxisilano,
- aminoalquilaminoalquiltrialcoxisilano,
- aminoalquilaminoalquilalquildialcoxisilano,
- aminoalquiltrialcoxisilano,
- bis-(trialcoxisililalquil)amina,
- 15 bis-(trialcoxisilil)etano,
- gamma-acriloxialquiltrialcoxisilano,
- gamma-aminoalquiltrialcoxisilano,
- gamma-metacriloxialquiltrialcoxisilano,
- (gamma-trialcoxisililalquil)dialquilentriamina,
- 20 gamma-Ureidoal quiltrialcoxisilano,
- N-2-aminoalquil-3-aminopropiltrialcoxisilano,
- N-(3-trialcoxisililalquil)alquilendiamina,
- N-alquilaminoisoalquiltrialcoxisilano,
- N-(aminoalquil)aminoalquilalquildialcoxisilano,
- 25 N-beta-(aminoalquil)-gamma-aminoalquiltrialcoxisilano,
- N-(gamma-trialcoxisililalquil)dialquilentriamina,
- N-fenil-aminoalquiltrialcoxisilano,
- poli(aminoalquil)alquildialcoxisilano,
- tris(3-trialcoxisilil)alquilisocianurato,
- 30 ureidoalquiltrialcoxisilano y
- vinilcetoxisilano.

En este caso, de manera especialmente preferente se encuentra contenido al menos un silano y/o al menos un silanol/siloxano/polisiloxano correspondiente seleccionado del grupo de, o en base a

- (3,4-epoxibutil)trietoxisilano,
- (3,4-epoxibutil)trimetoxisilano,
- 5 (3,4-epoxiciclohexil)propiltriethoxisilano,
- (3,4-epoxiciclohexil)propiltrimetoxisilano,
- 3-acriloxipropiltriethoxisilano,
- 3-acriloxipropiltrimetoxisilano,
- 3-aminopropilsilanetriol,
- 10 3-glicidoxipropiltriethoxisilano,
- 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano,
- 3-metacriloxipropiltriethoxisilano,
- 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano,
- 3-(triethoxisilil)propil ácido succínico silano,
- 15 aminoetilaminopropilmetildietoxisilano,
- aminoetilaminopropilmetildimetoxisilano,
- aminopropiltrialcoxisilano,
- beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriethoxisilano,
- beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano,
- 20 beta-(3,4-epoxiciclohexil)metiltriethoxisilano,
- beta-(3,4-epoxiciclohexil)metiltrimetoxisilano,
- bis-1,2-(triethoxisilil)etano,
- bis-1,2-(trimetoxisilil)etano,
- bis(triethoxisililpropil)amina,
- 25 bis(trimetoxisililpropil)amina,
- gamma-(3,4-epoxiciclohexil)propiltriethoxisilano,
- gamma-(3,4-epoxiciclohexil)propiltrimetoxisilano,
- gamma-acriloxipropiltriethoxisilano,
- gamma-acriloxipropiltrimetoxisilano,
- 30 gamma-aminopropiltriethoxisilano,
- gamma-aminopropiltrimetoxisilano,

- gamma-metacriloxipropiltriatoxisilano,
- gamma-metacriloxipropiltrimetatoxisilano,
- gamma-ureidopropiltrialcoxisilano,
- N-2-aminoetil-3-aminopropiltriatoxisilano,
- 5 N-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetatoxisilano,
- N-2-aminometil-3-aminopropiltriatoxisilano,
- N-2-aminometil-3-aminopropiltrimetatoxisilano,
- N-(3-(trimetatoxisilil)propil)etilendiamina,
- N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltriatoxisilano,
- 10 N-beta-(aminoetil)-gamma-aminopropiltrimetatoxisilano,
- N-(gamma-triatoxisililpropil)diethylentriamina,
- N-(gamma-trimetoxisililpropil)diethylentriamina,
- N-(gamma-triatoxisililpropil)dimethylentriamina,
- N-(gamma-trimetoxisililpropil)dimethylentriamina,
- 15 poli(aminoalquil)etil dialcoxisilano,
- poli(aminoalquil)metil dialcoxisilano,
- tris(3-(triatoxisilil)propil)isocianurato,
- tris(3-(trimetoxisilil)propil)isocianurato,
- ureidopropiltrialcoxisilano y
- 20 viniltriatoxisilano.

Eventualmente, en variantes de ejecución individuales, en la composición acuosa, al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano se encuentra contenido con un grupo que contiene flúor. Dependiendo de la selección del (de los) compuesto(s) de silano, también la hidrofília/hidrofobia puede regularse conforme a lo previsto.

- 25 De manera preferente, en algunas formas de ejecución, a la composición acuosa se agrega al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano al menos parcialmente hidrolizado y/o al menos parcialmente condensado. En particular durante el mezclado de la composición acuosa puede agregarse eventualmente de manera respectiva al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano ya previamente hidrolizado y/o previamente condensado. Una adición de esa clase se considera especialmente preferente.

- 30 En algunas formas de ejecución, a la composición acuosa se puede agregar al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano al menos ampliamente y/o completamente hidrolizado y/o al menos un silano/silanol/siloxano/polisiloxano ampliamente y/o completamente condensado. Un silano no hidrolizado, en muchas variantes de ejecución, se fija peor en la superficie metálica que un silano/silanol al menos hidrolizado de forma parcial. Un silano/silanol/siloxano ampliamente hidrolizado y no condensado o sólo poco condensado, en muchas variantes de ejecución, se fija marcadamente mejor en la superficie metálica que un
- 35 silano/silanol/siloxano/polisiloxano al menos parcialmente hidrolizado y ampliamente condensado. Un silano/siloxano/polisiloxano completamente hidrolizado y ampliamente condensado, en muchas variantes de ejecución, muestra tan sólo una tendencia reducida a fijarse químicamente sobre la superficie metálica.

En algunas formas de ejecución, a la composición acuosa, de manera adicional y/o alternativa con respecto a silano(s)/silanol(es), se puede agregar al menos un siloxano y/o un polisiloxano que no presenta un contenido, o sólo

5 presenta un contenido reducido - por ejemplo de menos de 20 o de menos de 40 % en peso de la suma de silano/silanol/siloxano/polisiloxano - de silanos/silanoles. El siloxano o el polisiloxano es preferentemente de cadena corta y preferentemente se aplica mediante tratamiento de revestimiento mediante rodillos. De este modo, esto repercute sobre el revestimiento eventualmente mediante una hidrofobia más intensa y una protección contra la corrosión más elevada.

10 Preferentemente, la composición acuosa presenta al menos dos o incluso al menos tres compuestos de titanio, hafnio, circonio, aluminio y boro. De este modo, esos compuestos pueden diferenciarse en sus cationes y/o en sus aniones. La composición acuosa, en particular la composición del baño, presenta un contenido de al menos un fluoruro complejo b), de manera especialmente preferente de al menos dos fluoruros complejos, seleccionado de fluoruros complejos de titanio, hafnio, circonio, aluminio y boro. Preferentemente, su diferencia reside tan sólo en el tipo de complejo. En este caso, la composición acuosa, en particular la composición del baño, presenta un contenido de compuestos b) seleccionado de compuestos de titanio, hafnio, circonio, aluminio y boro en un rango de 0,1 a 5 g/L, calculado como suma de los metales correspondientes. De manera especialmente preferente, ese contenido se ubica en el rango de 0,3 a 5 g/L, en particular en el rango de 0,5 a 5 g/L. En cambio, el contenido de compuestos de titanio, hafnio, circonio, aluminio y boro en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B libre de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede ubicarse preferentemente en el rango de 1 a 300 g/L, calculado como la suma de los metales correspondientes. De manera especialmente preferente el mismo se ubica en el rango de 2 a 250 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 3 a 200 g/L, en particular en el rango de 5 a 150 g/L.

20 En este caso, la composición contiene al menos un fluoruro complejo, donde el contenido de fluoruro(s) complejo(s) se ubica en particular en el rango de 0,01 a 100 g/L, calculado como la suma de los fluoruros complejos de metal MeF_6 correspondientes. Preferentemente, el contenido se ubica en el rango de 0,03 a 70 g/L, de modo especialmente preferente en el rango de 0,06 a 40 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 1 a 10 g/L. El fluoruro complejo puede estar presente en particular como MeF_4 y/o como MeF_6 , pero en particular también en otras etapas o etapas intermedias. De manera ventajosa, en muchas variantes de ejecución, al mismo tiempo, se encuentra presente al menos un fluoruro complejo de titanio y al menos un fluoruro complejo de circonio. De este modo, en muchos casos puede ser ventajoso que se encuentre presente al mismo tiempo al menos un complejo MeF_4 y al menos un complejo MeF_6 en la composición, en particular al mismo tiempo un complejo TiF_6 y un complejo ZrF_4 . De este modo, puede ser ventajoso regular ya en el concentrado esas proporciones del fluoruro complejo, incorporándolo de ese modo en el baño. En cambio, el contenido de esos compuestos en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B libre de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede ubicarse preferentemente en el rango de 0,05 a 500 g/L, calculado como suma MeF_6 . De manera especialmente preferente el mismo se ubica en el rango de 0,05 a 300 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 0,05 a 150 g/L, en particular en el rango de 0,05 a 50 g/L.

35 De manera llamativa, los fluoruros complejos individuales no se influyen de forma negativa en su combinación, sino que muestran un efecto de refuerzo positivo imprevisto. Esos aditivos a base de fluoruro complejo, de manera evidente, actúan de modo similar o del mismo modo. Cuando se utilizó una combinación de fluoruros complejos a base de titanio y circonio, y no sólo un fluoruro complejo a base de titanio o sólo uno a base de circonio, de manera llamativa se obtuvieron resultados cada vez más mejorados, en comparación con uno de esos aditivos individuales. Sobre la superficie se deposita un fluoruro complejo a base de titanio o de circonio, probablemente como óxido y/o como hidróxido.

40 De manera llamativa, se ha comprobado ahora que un buen tratamiento- multimetal con una única composición acuosa sólo es posible cuando se ha utilizado un fluoruro complejo, y que un muy buen tratamiento-multimetal con una única composición acuosa sólo es posible cuando se utilizan al menos dos fluoruros complejos diferentes, como por ejemplo aquellos a base de titanio y de circonio. Los fluoruros complejos utilizados de forma individual, en los más diversos ensayos, nunca han dado resultados tan buenos como para la combinación de esos dos fluoruros complejos, independientemente de qué aditivos se hayan agregado de forma adicional.

45 De manera alternativa con respecto a por lo menos un fluoruro complejo o adicionalmente con respecto a ello, también puede agregarse un compuesto de otra clase, de titanio, hafnio, circonio, aluminio y/o boro, por ejemplo al menos un hidroxicarbonato y/o al menos otro compuesto soluble en agua o poco soluble en agua, como por ejemplo al menos un nitrato y/o al menos un carboxilato.

50 Sin embargo, se ha observado ahora que una adición de hexafluoruro de silicio, como único fluoruro complejo agregado a una composición acuosa, actúa de otro modo que los aditivos en otros fluoruros complejos, parcialmente de manera marcadamente empeorada.

55 Preferentemente, como cationes y/o compuestos c) correspondientes se consideran sólo clases de cationes o compuestos correspondientes seleccionados del grupo de magnesio, calcio, itrio, lantano, cerio, vanadio, niobio, tantalio, molibdeno, wolframio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, plata y cinc, de manera especialmente preferente del grupo de magnesio, calcio, itrio, lantano, cerio, vanadio, molibdeno, wolframio, manganeso, hierro,

5 cobalto, cobre y cinc, exceptuando contenidos de trazas. Por otra parte, de manera llamativa, se ha observado que los cationes de hierro y cinc y, por tanto, la presencia de compuestos correspondientes en el baño, los cuales precisamente en composiciones ácidas pueden contribuir en alto grado a la separación de aquellos iones de la superficie metálica, en rangos del contenido amplios no repercuten negativamente sobre el comportamiento del baño, la conformación de la capa y las propiedades de la capa.

10 La composición acuosa, en particular la composición del baño, presenta un contenido de cationes y/o de compuestos c) correspondientes en el rango de 0,1 a 6 g/L, calculado como la suma de los metales. En cambio, el contenido de esos compuestos en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B libre de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede ubicarse preferentemente en el rango de 1 a 240 g/L, calculado como la suma de los compuestos correspondientes. De manera especialmente preferente, el mismo se ubica en el rango de 2 a 180 g/L, de manera especialmente preferente en el rango de 3 a 140 g/L, en particular en el rango de 5 a 100 g/L. El contenido de manganeso se ubica al menos en 0,08 g/L. Preferentemente, el contenido de manganeso es más elevado que el contenido de cinc, en caso de que se agregue tanto manganeso, como también cinc.

15 Preferentemente, la composición contiene al menos una clase de cationes seleccionada de cationes de cerio, cromo, hierro, calcio, cobalto, cobre, magnesio, manganeso, molibdeno, níquel, niobio, tantalio, itrio, cinc, estaño y otros lantánidos y/o al menos un compuesto correspondiente. Preferentemente, no todos los cationes que están contenidos en la composición acuosa están separados de la superficie metálica sólo mediante la composición acuosa, sino que también, al menos de forma parcial o incluso en alto grado, han sido agregados a la composición acuosa. Por lo tanto, un baño recientemente aplicado puede estar libre de determinados cationes o compuestos, los cuales se liberan o producen sólo a partir de reacciones con materiales metálicos, o de las reacciones en el baño.

20 De manera llamativa, la adición de iones de manganeso, así como de al menos un compuesto de manganeso, ha resultado especialmente ventajosa. Si bien evidentemente ningún o casi ningún compuesto de manganeso se deposita sobre la superficie metálica, esa adición evidentemente favorece la deposición de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, mejorando así significativamente las propiedades del revestimiento. De manera imprevista, también una adición de iones de manganeso, así como de al menos un compuesto de manganeso, ha resultado ventajosa, ya que esa adición favorece la deposición de compuestos de titanio y/o de circonio, probablemente como óxido y/o como hidróxido, sobre la superficie metálica, mejorando con ello marcadamente las propiedades del revestimiento. Una adición combinada de magnesio y de manganeso conduce parcialmente a revestimientos aún más mejorados. En cambio, una adición de solamente 0,02 g/L de iones de cobre no ha mostrado una influencia significativa. En el caso de un contenido más elevado de iones de calcio, debe prestarse atención a que no se produzca una desestabilización de un fluoruro complejo mediante la formación de fluoruro de calcio.

25 De manera ventajosa, la composición contiene un contenido de al menos una clase de cationes y/o de compuestos correspondientes, seleccionados de iones de metales alcalinotérreos en el rango de 0,01 a 50 g/L, calculado como compuestos correspondientes, de manera especialmente preferente en el rango de 0,03 a 35 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 0,06 a 20 g/L, en particular en el rango de 0,1 a 8 g/L. Los iones de metales alcalinotérreos, así como los compuestos correspondientes, pueden ayudar a intensificar la deposición de compuestos en base a titanio y/o circonio, lo cual con frecuencia se considera ventajoso en particular para el aumento de la resistencia contra la corrosión. En cambio, el contenido de esos compuestos en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B libre de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede ubicarse en el rango de 0,1 a 100 g/L, calculado como la suma de los compuestos correspondientes, de modo especialmente preferente en el rango de 0,3 a 80 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 0,6 a 60 g/L, en particular en el rango de 0,5 a 30 g/L.

30 Preferentemente, la composición contiene un contenido de al menos una clase de cationes seleccionados de cationes de hierro, cobalto, magnesio, manganeso, níquel, itrio, cinc y lantánidos, y/o de al menos un compuesto c) correspondiente, en particular en el rango de 0,01 a 20 g/L, calculado como la suma de los metales. De manera especialmente preferente, el mismo se ubica en el rango de 0,03 a 15 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 0,06 a 10 g/L, en particular en el rango de 0,1 a 6 g/L. En cambio, el contenido de esos compuestos en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B libre de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede ubicarse preferentemente en el rango de 1 a 240 g/L, calculado como la suma de los metales. De manera especialmente preferente el mismo se ubica en el rango de 2 a 180 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 3 a 140 g/L, en particular en el rango de 5 a 100 g/L.

35 La composición contiene un contenido de todas las clases de las sustancias d) en el rango de 0,01 a 25 g/L, calculado como la suma de los compuestos correspondientes, preferentemente en el rango de 0,1 a 25 g/L. En cambio el contenido de esos compuestos en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B libre de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede ubicarse preferentemente en el rango de 0,1 a 500 g/L, calculado como la suma de los compuestos correspondientes. De manera especialmente preferente el mismo se ubica en el rango de 0,3 a 420 g/L de modo completamente preferente en el rango de 0,6 a 360 g/L, en particular en el rango de 1 a 300 g/L.

Preferentemente, la composición contiene un contenido de la sustancia d₁) aminoguanidina en el rango de 0,01 a 25 g/L, calculado como la suma de los compuestos correspondientes. De manera especialmente preferente, el contenido se ubica en el rango de 0,03 a 22 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 0,06 a 15 g/L, en particular en el rango de 0,1 a 10 g/L. En cambio, el contenido de ese compuesto en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B libre de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede ubicarse preferentemente en el rango de 0,1 a 150 g/L, calculado como la suma de los compuestos correspondientes. De manera especialmente preferente el mismo se ubica en el rango de 0,3 a 120 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 0,6 a 80 g/L, en particular en el rango de 1 a 50 g/L. Una adición de aminoguanidina mejora las propiedades de los revestimientos según la invención.

Preferentemente, la composición contiene un contenido de todas las clases de las sustancias d₂) - aniones de nitrito y compuestos con un grupo nitro - en el rango de 0,01 a 10 g/L, calculado como la suma de los compuestos correspondientes. De manera especialmente preferente, el contenido se ubica en el rango de 0,02 a 7,5 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 0,03 a 5 g/L, en particular en el rango de 0,05 a 1 g/L. En cambio, el contenido de esos compuestos en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B libre de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede ubicarse preferentemente en el rango de 0,05 a 30 g/L, calculado como la suma de los compuestos correspondientes. De manera especialmente preferente, el mismo se ubica en el rango de 0,06 a 20 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 0,08 a 10 g/L, en particular en el rango de 0,1 a 3 g/L. Preferentemente, la sustancia d₂) se agrega como ácido nitroso HNO₂, como nitrito alcalino, como nitrito de amonio, como nitroguanidina y/o como ácido para-nitro-tolueno-sulfónico, en particular como nitrito de sodio y/o como nitroguanidina.

De manera llamativa se ha comprobado ahora que una adición, en particular de nitroguanidina, a la composición acuosa, otorga una apariencia muy uniforme a los revestimientos según la invención, aumentando visiblemente la calidad del revestimiento. Lo mencionado, en particular en superficies metálicas "sensibles", como superficies de hierro o de acero granalladas, tiene un efecto muy positivo. Una adición de nitroguanidina mejora considerablemente las propiedades de los revestimientos según la invención.

De manera llamativa se ha comprobado ahora que una adición de nitrito puede reducir marcadamente la tendencia a la oxidación, ante todo en las superficies de hierro y de acero.

Preferentemente, la composición contiene un contenido de todas las clases de las sustancias d₃) - compuestos a base de peróxido, como por ejemplo peróxido de hidrógeno y/o al menos un peróxido orgánico - en el rango de 0,005 a 5 g/L, calculado como H₂O₂. De manera especialmente preferente, el contenido se ubica en el rango de 0,006 a 3 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 0,008 a 2 g/L, en particular en el rango de 0,01 a 1 g/L. En cambio, el contenido de esos compuestos en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B libre de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede ubicarse preferentemente en el rango de 0,01 a 30 g/L, calculado como la suma de los compuestos correspondientes. De manera especialmente preferente, el mismo se ubica en el rango de 0,03 a 20 g/L, de modo especialmente preferente en el rango de 0,05 a 15 g/L, en particular en el rango de 0,1 a 10 g/L. En el caso de la presencia de titanio, con frecuencia se produce en el baño un complejo peroxo de titanio, que otorga un color naranja a la solución o dispersión. Esa coloración, sin embargo, no se encuentra habitualmente en el revestimiento, ya que ese complejo evidentemente no se incorpora como tal en el revestimiento. Por lo tanto, mediante el color del baño puede estimarse el contenido de titanio o el contenido de peróxido. Preferentemente, la sustancia d₃) se agrega como peróxido de hidrógeno.

De manera imprevista, se ha comprobado ahora que una adición de peróxido de hidrógeno a la composición acuosa según la invención mejora la calidad óptica de los sustratos revestidos.

Preferentemente, la composición contiene un contenido de todas las clases de las sustancias d₄) - compuestos que contienen fósforo- en el rango de 0,01 a 20 g/L, calculado como la suma de los compuestos que contienen fósforo. Preferentemente, esos compuestos contienen fósforo y oxígeno, en particular como oxoaniones y como compuestos correspondientes. De manera especialmente preferente, el contenido se ubica en el rango de 0,05 a 18 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 0,1 a 15 g/L, en particular en el rango de 0,2 a 12 g/L. En cambio, el contenido de esos compuestos en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B libre de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede ubicarse preferentemente en el rango de 0,1 a 100 g/L, calculado como la suma de los compuestos correspondientes. De manera especialmente preferente, el mismo se ubica en el rango de 0,3 a 80 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 0,6 a 60 g/L, en particular en el rango de 1 a 50 g/L. Preferentemente, como sustancia d₄) se agrega al menos respectivamente un ortofosfato, un fosfato oligomérico y/o polimérico y/o un fosfonato. Al menos un ortofosfato y/o sus sales y/o sus ésteres puede/pueden ser por ejemplo respectivamente al menos un fosfato alcalino, un ortofosfato que contiene hierro, manganeso y/o cinc y/o al menos una de sus sales y/o ésteres. En lugar de ello o de manera adicional también respectivamente puede agregarse al menos un metafosfato, polifosfato, pirofosfato, trifosfato y/o sus sales y/o sus ésteres. Como fosfonato puede agregarse por ejemplo respectivamente al menos un ácido fosfónico, como por ejemplo al menos un ácido alquildifosfónico y/o sus sales y/o sus ésteres. Los compuestos d₄) que contienen fósforo no son agentes tensioactivos.

De manera llamativa se ha comprobado ahora que una adición de ortofosfato a la composición acuosa según la invención mejora marcadamente la calidad de los revestimientos, en particular sobre sustratos galvanizados de forma electrolítica.

5 Además, de manera llamativa, se ha comprobado ahora que una adición de fosfonato a la composición acuosa según la invención mejora marcadamente la resistencia a la corrosión de superficies ricas en aluminio, en particular

Preferentemente, la composición acuosa contiene un contenido de al menos una clase de aniones seleccionados de carboxilatos, como por ejemplo acetato, butirato, citrato, formiato, fumarato, glicolato, hidroxiacetato, lactato, laurato, maleato, malonato, oxalato, propionato, estearato, tartrato y/o de al menos un compuesto correspondiente, no disociado y/o diisociado sólo de forma parcial.

10 Preferentemente, la composición contiene un contenido de aniones de carboxilato y/o compuestos de carboxilato en el rango de 0,01 a 30 g/L, calculado como la suma de los compuestos correspondientes. De manera especialmente preferente, el contenido se ubica en el rango de 0,05 a 15 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 0,1 a 8 g/L, en particular en el rango de 0,3 a 3 g/L. Como carboxilato, de manera especialmente preferente, puede agregarse respectivamente al menos un citrato, lactato, oxalato y/o tartrato. En cambio, el contenido de esos compuestos en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B libre de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede ubicarse preferentemente en el rango de 0,05 a 100 g/L, calculado como la suma de los compuestos correspondientes. De manera especialmente preferente, el mismo se ubica en el rango de 0,06 a 80 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 0,08 a 60 g/L, en particular en el rango de 1 a g/L. La adición de al menos un carboxilato puede ayudar a complejizar un catión y mantenerlo más fácilmente en la solución, debido a lo cual puede alcanzarse una estabilidad del baño más elevada y una capacidad de control del baño. De manera llamativa se ha observado que mediante un contenido de carboxilato puede facilitarse parcialmente la fijación de un silano a la superficie metálica, y dicha fijación puede mejorarse.

25 La composición contiene también un contenido de nitrato. La misma contiene un contenido de nitrato en el rango de 0,01 a 5 g/L, calculado como la suma de los compuestos correspondientes. El nitrato puede ayudar a homogeneizar la conformación del revestimiento, en particular en acero. Eventualmente, el nitrito puede transformarse en nitrato, la mayoría de las veces sólo de forma parcial. El nitrato puede agregarse en particular como nitrato de metal alcalino, nitrato de amonio, nitrato de metales pesados, como ácido nítrico y/o como un compuesto orgánico correspondiente. El nitrato puede reducir marcadamente la tendencia a la oxidación, en particular en superficies de acero y hierro. El nitrato eventualmente puede contribuir a conformar un revestimiento sin defectos y/o un revestimiento extremadamente plano, el cual eventualmente está libre de marcas que pueden detectarse de forma óptica. En cambio, el contenido de nitrato y de compuestos correspondientes en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B libre de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede ubicarse preferentemente en el rango de 0,1 a 500 g/L, calculado como la suma de los compuestos correspondientes. De manera especialmente preferente el contenido se ubica en el rango de 0,3 a 420 g/L de modo completamente preferente en el rango de 0,6 a 360 g/L, en particular en el rango de 1 a 300 g/L.

35 Preferentemente, la composición contiene un contenido de al menos un compuesto orgánico seleccionado de monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y copolímeros en bloque, en particular al menos un compuesto a base de acrílico, epóxido y/o uretano. En este caso, de manera adicional o alternativa también puede utilizarse un compuesto orgánico con al menos un grupo sililo. En algunas formas de ejecución se considera preferente utilizar aquellos compuestos orgánicos con un contenido o con un contenido elevado de grupos OH, de grupos amino, de grupos carboxilato, de grupos isocianato y/o de grupos isocianurato.

40 Preferentemente, la composición contiene un contenido de al menos un compuesto orgánico seleccionado de monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y copolímeros en bloque, en el rango de 0,01 a 200 g/L, calculado como adición de sólidos. De manera especialmente preferente, el contenido se ubica en el rango de 0,03 a 120 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 0,06 a 60 g/L, en particular en el rango de 0,1 a 20 g/L. Los compuestos orgánicos de esa clase, en algunas variantes de ejecución, pueden ayudar a homogeneizar la conformación del revestimiento. Esos compuestos pueden ayudar en la conformación de un revestimiento más compacto, más denso, químicamente más resistente y/o más resistente al agua, en comparación con revestimientos a base de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, etc., sin esos compuestos. Dependiendo de la selección del (de los) compuesto(s) orgánicos, también la hidrofobia puede regularse conforme a lo previsto. Un revestimiento altamente hidrófobo, sin embargo, es problemático en algunas aplicaciones debido a la fijación requerida de lacas, en particular a base de agua. En particular en las lacas en polvo, sin embargo, puede regularse una hidrofobia de mayor grado. En el caso de la utilización de una adición de al menos un compuesto orgánico puede resultar especialmente ventajosa una combinación con compuestos con una cierta funcionalidad, como por ejemplo compuestos a base de aminas/diaminas/poliaminas/urea/iminas/diiminas/poliiminas o sus derivados, compuestos a base de compuestos de isocianatos/isocianuratos/de melamina, en particular encapsulados, compuestos con grupos carboxilo y/o hidroxilo, como por ejemplo carboxilatos, compuestos sacaroides de cadena larga, como por ejemplo almidón (sintético), celulosa, sacáridos, alcoholes de cadena larga y/o sus derivados. Entre los alcoholes de cadena larga se agregan en particular aquellos con 4 a 20 átomos de carbono, como un butanodiol, un butilglicol, un

5 butildiglicol, un etilenglicol éter, como etilenglicol monobutil éter, etilenglicol monoetil éter, etilenglicol monometil éter, etilglicol propil éter, etilenglicol hexil éter, dietilenglicol metil éter, dietilenglicol etil éter, dietilenglicol butil éter, dietilenglicol hexil éter o un propilenglicol éter como propilenglicol monometil éter, dipropilenglicol monometil éter, tripropilenglicol monometil éter, propilenglicol monobutil éter, dipropilenglicol monobuti éter, tripropilenglicol monobutil éter, propilenglicol monopropil éter, dipropilenglicol monopropil éter, tripropilenglicol monopropil éter, propilenglicol fenil éter, trimetilpentanodiol diisobutirato, un politetrahidrofurano, un poliéter poliol y/o un poliéster poliol.

10 En cambio, el contenido de esos compuestos en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B libre de silano/silanol/siloxano/polisiloxano y/o en el concentrado A que contiene silano, puede ubicarse en 0,1 a 500 g/L, calculado como la suma de los compuestos correspondientes, y como adición de sólidos. De manera especialmente se ubica en el rango de 0,3 a 420 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 0,6 a 360 g/L, en particular en el rango de 1 a 100 g/L. La relación, referida al peso, de compuestos a base de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, calculado en base de los silanoles correspondientes, con respecto a compuestos a base de polímeros orgánicos, calculado como adición de sólidos en la composición, se ubica preferentemente en el rango de 1 : 0,05 a 1 : 3 , de modo especialmente preferente en el rango de 1 : 0,1 a 1 : 2 , de modo completamente preferente en el rango de 1 : 0,2 a 1 : 1. Esa relación, en algunas variantes de ejecución, se ubica preferentemente en el rango de 1 : 0,05 a 1 : 30 , de modo especialmente preferente en el rango de 1 : 0,1 a 1 : 2 , de modo completamente preferente en el rango de 1 : 0,2 a 1 : 20, en particular en el rango de 1 : 0,25 a 1 : 12, en particular en el rango de 1 : 0,3 a 1 : 8, o en particular en el rango de 1 : 0,35 a 1 : 5.

20 Preferentemente, la composición contiene un contenido de al menos una clase de cationes seleccionados de iones de metales alcalinos, iones de amonio y compuestos correspondientes, en particular de iones de potasio y/o de sodio, así como de al menos un compuesto correspondiente.

25 Preferentemente, la composición contiene un contenido de fluoruro libre en el rango de 0,001 a 3 g/L, calculado como F⁻. Preferentemente, el contenido se ubica en el rango de 0,01 a 1 g/L, de modo especialmente preferente en el rango de 0,02 a 0,5 g/L, de modo completamente preferente en el rango de hasta 0,1 g/L. Se ha determinado que en muchas variantes de ejecución es ventajoso tener en el baño un contenido reducido de fluoruro libre, porque el baño puede estabilizarse entonces en muchas formas de ejecución. Un contenido de fluoruro libre demasiado elevado, en ocasiones, puede influenciar negativamente la tasa de deposición de cationes. Además, en muchos casos, también fluoruro no disociado y/o no fijado como complejo puede presentarse en el rango de 0,001 a 0,3 g/L. 30 En cambio, el contenido de esos compuestos en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B libre de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede ubicarse preferentemente en el rango de 0,05 a 5 g/L, calculado como suma MeF₆. De manera especialmente preferente, el mismo se ubica en el rango de 0,02 a 3 g/L, de modo completamente preferente en el rango de 0,01 a 2 g/L, en particular en el rango de 0,005 a 1 g/L. Una adición de esa clase se agrega preferentemente en forma de ácido fluorhídrico y/o de sus sales.

35 Preferentemente, la composición contiene un contenido de al menos un compuesto que contiene fluoruro y/o aniones de fluoruro, calculado como F⁻ y sin la inclusión de fluoruros complejos, en particular al menos un fluoruro de fluoruro(s) alcalinos, fluoruro de amonio y/o ácido fluorhídrico, de manera especialmente preferente en el rango 0,001 a 12 g/L, de manera completamente preferente en el rango de 0,005 a 8 g/L, en particular en el rango de 0,01 a 3 g/L. Los iones de fluoruro, así como compuestos correspondientes, pueden ayudar a controlar o regular la deposición de iones de metal sobre la superficie metálica, de manera que por ejemplo la deposición de al menos un compuesto de circonio puede intensificarse o reducirse en caso necesario. En cambio, el contenido de esos compuestos en el concentrado, por ejemplo en el concentrado B libre de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, puede ubicarse preferentemente en el rango de 0,1 a 100 g/L, calculado como la suma de los compuestos correspondientes. De manera especialmente preferente, el mismo se ubica en el rango de 0,3 a 80 g/L, de modo especialmente preferente en el rango de 0,6 a 60 g/L, en particular en el rango de 1 a 30 g/L. Preferentemente, la relación en peso de la suma de los fluoruros complejos, calculado como la suma de los respectivos metales, con respecto a la suma de los fluoruros libres, calculado como F⁻, es mayor que 1 : 1, de manera especialmente preferente mayor que 3 : 1, de manera completamente preferente mayor que 5 : 1, de manera especialmente preferente mayor que 10 : 1.

50 En el procedimiento según la invención, la composición puede presentar un contenido de al menos un compuesto seleccionado de alcóxidos, carbonatos, quelatos, agentes tensioactivos y aditivos, como por ejemplo biocidas y/o antiespumantes.

55 Como catalizador para la hidrólisis de un silano puede agregarse por ejemplo ácido acético La graduación del valor pH del baño puede tener lugar por ejemplo con amoniaco/hidróxido de amonio, con un hidróxido alcalino y/o con un compuesto a base de amina, como por ejemplo monoetanolamina, mientras que el valor pH del baño preferentemente se reduce con ácido acético, ácido hidroxiaacético y/o con ácido nítrico. Los contenidos de esa clase pertenecen a las sustancias que influyen sobre el valor pH.

Las sustancias antes mencionadas habitualmente actúan en las composiciones acuosas según la invención de forma provechosa, ayudando a mejorar aún más las buenas propiedades de la composición base acuosa según la invención, a partir de los componentes a) a d) y disolvente(s). Dichas adiciones habitualmente actúan del mismo modo cuando sólo se utiliza un compuesto de titanio o sólo un compuesto de circonio, o una combinación de los mismos. De manera llamativa se ha observado que la combinación de respectivamente al menos un compuesto de titanio y de al menos un compuesto de circonio, en particular como fluoruros complejos, mejoran de manera significativa las propiedades, ante todo de los revestimientos producidos con los mismos. Los distintos aditivos, de manera llamativa, actúan como un sistema modular, contribuyendo de manera esencial a la optimización del respectivo revestimiento. Precisamente en el caso de la utilización de una así llamada mezcla multimetálica, tal como se presenta a menudo en el tratamiento previo de carrocerías y en el tratamiento o el tratamiento previo de distintas piezas reducidas o piezas de montaje, la composición acuosa según la invención ha dado buenos resultados, ya que la composición, con los distintos aditivos, puede optimizarse específicamente en cuanto a la respectiva mezcla multimetálica, y a sus particularidades y exigencias.

En el procedimiento según la invención, con el revestimiento acuoso, en el mismo baño, puede revestirse una mezcla de diferentes materiales metálicos, como por ejemplo en el caso de carrocerías o de diferentes piezas reducidas. En ese caso, por ejemplo, pueden revestirse según la invención sustratos con superficies metálicas seleccionadas de arrabio, acero, aluminio, aleaciones de aluminio, aleaciones de magnesio, cinc y aleaciones de cinc, en cualquier mezcla, de forma simultánea o consecutiva, donde los sustratos pueden estar revestidos al menos parcialmente de forma metálica y/o pueden componerse al menos parcialmente de al menos un material metálico.

En tanto no estén contenidos al menos otro componente y/o trazas de otras sustancias, el resto de 1000 g/L se compone de agua, o de agua y al menos un disolvente orgánico, como por ejemplo etanol, metano, isopropanol o dimetilformamida (DMF). Preferentemente, el contenido de disolvente orgánico, en la mayoría de las formas de ejecución en particular es reducido o nulo. Debido a la hidrólisis de al menos un silano contenido, puede estar presente un contenido en particular de al menos un alcohol, como por ejemplo etanol y/o metanol. Se considera especialmente preferente no agregar ningún disolvente orgánico.

Preferentemente, la composición se encuentra libre o esencialmente libre de todas las clases de partículas o de partículas con un diámetro medio superior a 0,02 μm , las cuales eventualmente por ejemplo podrían agregarse a base de óxidos, como por ejemplo SiO_2 , de manera especialmente preferente se encuentra libre de SiO_2 coloidal, en particular libre de SiO_2 coloidal en el caso de contenidos en la composición en el rango de 0,45 a 2,1 g/L.

Preferentemente, la composición presenta pocos, se encuentra esencialmente libre, o se encuentra libre de contenidos elevados o de contenidos de formadores de dureza de agua, como por ejemplo contenidos de calcio superiores a 1 g/L. Preferentemente, la composición acuosa se encuentra libre de, o presenta poco, plomo, cadmio, cromo, cobalto, níquel y/u otros metales pesados tóxicos. Preferentemente, esas sustancias no se agregan de forma intencional, en donde sin embargo se separa disolviéndose al menos un metal pesado de una superficie metálica, por ejemplo puede introducirse desde otro baño y/o puede presentarse como impureza. Preferentemente, la composición presenta poco, se encuentra esencialmente libre o completamente libre de, bromuro, cloruro y yoduro, ya que éstos eventualmente pueden contribuir a la corrosión.

El grosor de la capa de los revestimientos producidos según la invención preferentemente se ubica en el rango de 0,005 a 0,3 μm , de modo especialmente preferente en el rango de 0,01 a 0,25 μm , de modo completamente preferente en el rango de 0,02 a 0,2 μm , con frecuencia aproximadamente en 0,04 μm , aproximadamente en 0,06 μm , aproximadamente en 0,08 μm , aproximadamente en 0,1 μm , aproximadamente en 0,12 μm , aproximadamente en 0,14 μm , aproximadamente en 0,16 μm o aproximadamente en 0,18 μm .

Preferentemente, con la composición se forma un revestimiento con un peso de la capa que, referido sólo al contenido de titanio y/o de circonio, se ubica en el rango de 1 a 200 mg/m^2 , calculado como titanio elemental. De manera especialmente preferente, ese peso de la capa se ubica en el rango de 5 a 150 mg/m^2 , de manera completamente preferente en el rango de 8 a 120 mg/m^2 , en particular aproximadamente en 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, con la composición se conforma un revestimiento con un peso de la capa que, referido sólo a siloxano/polisiloxano, se ubica en el rango de 0,2 a 1000 mg/m^2 , calculado como el polisiloxano correspondiente, esencialmente condensado por completo. De manera especialmente preferente, ese peso de la capa se ubica en el rango 2 a 200 mg/m^2 , de modo completamente preferente en el rango de 5 a 150 mg/m^2 , en particular aproximadamente en 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 .

El revestimiento producido con la composición acuosa según la invención, en caso necesario, puede revestirse a continuación con al menos una base primaria, laca, adhesivo y/o con una composición orgánica similar a una laca, donde eventualmente al menos uno de esos otros revestimientos se endurece mediante calentamiento y/o irradiación.

5 Los sustratos metálicos revestidos según el procedimiento conforme a la invención pueden utilizarse en la industria automotriz, para vehículos ferroviarios, en la industria aeronáutica y astronáutica, en la construcción de aparatos, en la construcción de máquinas, en la industria de la construcción, en la industria dedicada a la fabricación de muebles, para la fabricación de barreras de seguridad, lámparas, perfiles, revestimientos o piezas pequeñas, para la fabricación de carrocerías o partes de carrocerías, de componentes individuales, elementos premontados o
10 ensamblados, para la fabricación de aparatos o instalaciones, en particular de aparatos domésticos, dispositivos de control, dispositivos de prueba o elementos de construcción.

Una adición de manganeso, de manera llamativa, ha resultado especialmente ventajosa: Si bien evidentemente ninguno o casi ningún compuesto de manganeso se deposita sobre la superficie metálica, la adición favorece en alto grado la deposición de silano/silanol/siloxano/polisiloxano sobre la superficie metálica. En el caso de una adición de
15 nitroguanidina, de manera llamativa, se ha comprobado que la impresión óptica de las chapas revestidas es muy uniforme, en particular también en superficies sensibles como superficies de hierro o de acero granalladas. Una adición de nitrito, de manera imprevista, ha reducido marcadamente la tendencia a la oxidación de los sustratos de acero. De manera llamativa se ha observado que cada adición con un efecto positivo significativo, que se menciona en esta solicitud, posee un efecto aditivo para mejorar el revestimiento según la invención: seleccionando varios
20 aditivos, a modo de un sistema modular, pueden optimizarse aún más las diferentes propiedades, en particular de un sistema multimetalico.

De manera llamativa, se ha comprobado ahora que un buen tratamiento- multimetal con una única composición acuosa sólo es posible cuando se ha utilizado un fluoruro complejo, y que un muy buen tratamiento-multimetal con una única composición acuosa sólo es posible cuando se utilizan al menos dos fluoruros complejos diferentes, como
25 por ejemplo aquellos a base de titanio y de circonio. Los fluoruros complejos utilizados de forma individual, en los más diversos ensayos, nunca han dado resultados tan buenos como para la combinación de esos dos fluoruros complejos, independientemente de qué aditivos se hayan agregado de forma adicional.

No era previsible que un aumento de la calidad en un grado tal, de las composiciones acuosas, fuera posible con un contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano. Pero también partiendo de composiciones acuosas a base de un
30 silano y sólo un fluoruro complejo a base de titanio o de circonio (partiendo de los ejemplos de comparación VB 3 a VB 5), de manera llamativa, resultó un marcado aumento del nivel de calidad en todos los ensayos.

Asimismo, llamó la atención el hecho de que durante la prueba de la adhesión de laca, incluso en acero, resultaron puntuaciones por daños de piedra de 1 ó 2: El acero ha resultado como el material más problemático para
35 composiciones acuosas a base de un silano y sólo un fluoruro complejo a base de titanio o de circonio, en particular en cuanto a la resistencia a la corrosión (véase por ejemplo VB1).

En el caso del aluminio y las aleaciones de aluminio, según la invención, es problemática la prueba CASS, la cual sin embargo, con las composiciones según la invención, ha resultado marcadamente mejor que lo previsto.

Ejemplos y ejemplos de comparación:

40 Los ejemplos según la invención (B) y los ejemplos de comparación (VB) descritos a continuación deben explicar con mayor detalle el objeto de la invención.

Las composiciones de baño acuosas se producen como mezclas en correspondencia con la Tabla 1, mediante la utilización de silanos ya hidrolizados de forma previa. Las mismas contienen respectivamente en su mayoría un silano y eventualmente también contenidos reducidos de al menos otro silano similar, donde también aquí, para simplificar, se habla de silano y no de silano/silanol/siloxano/polisiloxano, y donde en general esa variedad de
45 compuestos se mantiene, parcialmente en una mayor cantidad de compuestos similares, también hasta conformarse el revestimiento, de manera que también en el revestimiento con frecuencia se encuentran presentes varios compuestos similares. Dependiendo del silano, la hidrolización previa puede continuar también varios días a temperatura ambiente mediante una agitación enérgica, en tanto los silanos que deben utilizarse no se encuentren presentes ya previamente hidrolizados. Para la hidrolización previa del silano, el silano se coloca en exceso en agua, y eventualmente cataliza con ácido acético. Solamente debido a la regulación del valor pH, ácido acético se agregó
50 sólo en variantes de ejecución individuales. En algunas variantes de ejecución, ácido acético ya está contenido como catalizador para la hidrólisis. Etanol se produce durante la hidrólisis, pero no se agrega. La mezcla terminada se utiliza en el momento.

A continuación, respectivamente por ensayo, al menos 3 chapas de acero laminado en frío (CRS), aleación de aluminio Al6016, así como de acero galvanizado en caliente de ambos lados o galvanizado de forma electrolítica o de Galvaneal® (capa de ZnFe en acero), limpiadas con un limpiador alcalino acuoso y enjuagadas con agua industrial, así como después con agua desmineralizada, se ponen en contacto con el líquido de tratamiento previo correspondiente de la Tabla 1, de ambos lados, a 25 °C, mediante pulverización, inmersión o tratamiento de revestimiento mediante rodillos. Seguidamente, las chapas tratadas de ese modo se secan a 90 °C PMT y a continuación se laquean con una laca de inmersión catódica para automóviles (KTL). Después, esas chapas son provistas de un recubrimiento de laca de automóvil completo, usado en el comercio (agente de carga, laca de cobertura, barniz; en conjunto incluyendo KTL aproximadamente un grosor de 105 µm del conjunto de capas), y se controla en cuanto a su protección contra la corrosión y su adhesión de la laca. Las composiciones y las propiedades de los baños de tratamiento, así como las propiedades de los revestimientos, se indican en la Tabla 1.

El silano A organo-funcional es un trialcóxisilano amino-funcional y posee un grupo amino por molécula. Como todos los silanos utilizados en este caso, el mismo se encuentra presente en la solución acuosa hidrolizado en alto grado o prácticamente hidrolizado por completo. El silano B organo-funcional posee respectivamente un grupo amino terminal, así como respectivamente un grupo ureido por molécula. El silano C no funcional es un bis-trialcoxisilano; la molécula hidrolizada correspondiente, en dos átomos de silicio, presenta hasta 6 grupos OH.

Los fluoruros complejos de aluminio, silicio, titanio, así como circonio, se utilizan en gran parte en base a un complejo MeF₆, pero el fluoruro complejo de boro se utiliza en gran parte en base a un complejo MeF₄. El manganeso se agrega como manganeso metálico a la respectiva solución de fluoruro complejo, y se disuelve en la misma. Esa solución se mezcla con la composición acuosa. En caso de que no se utilice ningún fluoruro complejo se agrega nitrato de manganeso. El cobre se agrega como nitrato de cobre II y el magnesio como nitrato de magnesio. El hierro y el manganeso se mezclan como nitratos. El peróxido se utilizó como peróxido de hidrógeno diluido. El nitrito se agrega como nitrito de sodio, el resto del nitrato como nitrato de sodio o como ácido nítrico. El fosfato se utiliza como ortofosfato - hidrato trisódico, el fosfonato como ácido difosfónico con una cadena alquilo de longitud media, en el centro de la molécula.

Los silanos contenidos en la composición acuosa - concentrado y/o baño son monómeros, oligómeros, polímeros, copolímeros y/o productos de reacción con otros componentes debido a reacciones de hidrólisis, reacciones de condensación y/u otras reacciones. Las reacciones tienen lugar ante todo en la solución, durante el secado o eventualmente también durante el endurecimiento del revestimiento, en particular a temperaturas superiores a 70 °C. Todos los concentrados y baños han resultado estables durante una semana, y sin modificaciones ni precipitaciones. No se agregó etanol. Los contenidos de etanol en las composiciones se deben solamente a reacciones químicas.

El valor pH, en la mayoría de los ejemplos y ejemplos de comparación, se regula 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 del baño. La estabilidad del baño sólo ha resultado limitada temporalmente en el caso de VB 16. No existen precipitaciones en los baños. Después del revestimiento con la solución que contiene silano, el revestimiento que contiene silano, sin un secado más intenso, se lava brevemente primero una vez con agua desmineralizada. A continuación, las chapas revestidas se secan a 120 °C en el armario de secado, durante 5 minutos. El control visual del revestimiento puede realizarse de forma significativa sólo en el caso de los revestimientos sobre acero, debido a los colores de interferencia, y puede valorarse la uniformidad del revestimiento. Los revestimientos sin ningún contenido de fluoruro complejo son muy irregulares. De manera llamativa, un revestimiento con fluoruro complejo de titanio y fluoruro complejo de circonio resultó marcadamente más uniforme que cuando solamente había sido aplicado uno de esos fluoruros complejos. Una adición de nitroguanidina, nitrato o nitrito mejora igualmente la uniformidad del revestimiento. El grosor de la capa se incrementa parcialmente con la concentración de esas sustancias.

Tabla 1: Composiciones de baños en g/L referido a contenidos de sólidos, en el caso de silanos referido al peso del silano hidrolizado; contenido residual: agua y mayormente una cantidad muy reducida de etanol; datos del proceso y propiedades de los revestimientos

Ejemplos / VB	VB1	VB 2	VB 3	VB 4	VB 5	VB 6	VB 7	VB 8	VB 9	VB 10	VB 11	VB 11a	VB 12	VB 12a	VB 13	VB 14	VB 15
Silano A organof.	0,2	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Silano C no funcional	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	0,1
H ₂ TiF ₆ como Ti	-	-	0,2	-	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
H ₂ ZrF ₆ como Zr	-	-	-	0,2	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Mn	-	-	-	-	0,3	-	0,1	0,3	0,5	0,5	-	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
H ₂ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	0,03	-	-	-	-	-
Nitrito	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	0,06	0,06
Nitrato	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5	-	0,5	0,5

ES 2 781 823 T3

Na ₃ PO ₄ como PO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-
Ácido acético	-	0,02	-	-	0,35	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-	-	-	0,01
Valor pH	10,5	5	4	4	4,5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Reticulación BMW: Puntuación																		
Acero	4	3	5	3	2-3	2	2	1	1	3	1	0	1	0	0	0	0	0
E-cinc de acero	3	4	4	4	3	1-2	2	1	1	2	1	0	1	0	0	0	0	0
Galvanización en caliente sobre acero	2	5	4	4	2	1	1	0	0	0	1	0	1	1	0	0	0	0
Al 6016	2	3	2	2	3	1	1	1	1	0	1	1	1	0	0	0	0	0
Galvaneal®	1	2	2	2	1-2	1	1	1	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0

Ejemplos / VB	VB1	VB2	VB3	VB4	VB5	VB6	VB7	VB8	VB9	VB10	VB11	VB11a	VB12	VB12a	VB13	VB14	VB15	
10 ciclos VDA mm infiltración:																		
Acero	8	7	7	4	7	3	2	2	1,5	1,5	2	1,5	2	1	2	1,5	1,5	
E-cinc de acero	5	5	3	4	5	2	1	1	1	1,5	1,5	1	1,5	0,5	1	1	1	
Galvanización en caliente sobre acero	4	5	2,5	3,5	4	<1	1	<1	<1	<1	1,5	<1	1	<1	<1	<1	<1	
Galvaneal®	2	3	2	1,5	3	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	1	<1	1	1	0	
Daños de piedras después de carga VDA: Puntuación																		
Acero	5	5	4	4	5	2-3	2	1	1	1	2-3	2	2	1	2-3	2	1-2	
E-cinc de acero	5	5	3	4	4	2	1-2	1	1	2	2-3	2	1-2	1	1-2	1-2	1	
Galvanización en caliente sobre acero	5	5	3	4	4	1	1	1	0-1	1	1-2	1	1-2	1	1	1	1	
Galvaneal®	4	4	2	3	4	1-2	1	1	1	2	1-2	1	1-2	1	1	1	1	
Prueba de pulverización salina 1008 h:																		
Acero	7	8	4	3,5	7	2	2	1,5	1	2,5	2-5	2	2,5	1,5	2	1,5	1,5	
Ejemplos / VB	VB1	VB2	VB3	VB4	VB5	VB6	VB7	VB8	VB9	VB10	VB11	VB11a	VB12	B2	VB3a	VB4a	VB5a	
Prueba CASS mm infiltración:																		
Al 6016	6	5	3,5	3,5	6	2,5	2	1,5	1,5	1	2,5	2	2,5	2	2	2	2	

Ejemplos / VB	VB16	VB17	VB18	VB19	VB20	VB21	VB22	VB23	VB24	VB25	VB26	B1	VB27	VB28	VB29	
Silano A organof.	0,2	0,2	0-2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
Silano B organofunc.	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-	
H ₂ TiF ₆ como Ti	0,2	0,2	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	0,2	0,2	0,2	-	
H ₂ ZrF ₆ como Zr	0,2	0,2	-	0,2	0,2	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	-	0,2	0,2	0,2	-	
TiZr carbonato	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,4	
Mn	0,3	0,3	-	-	0,3	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	-	0,3	-	0,3	0,3	
Nitrato	0,06	0,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Nitrato	-	0,5	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	
Nitroguanidina	-	-	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-	-	
Aminoguanidina	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,2	-	-	-	
Na ₃ PO ₄ como PO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	
Fosfonato	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	0,05	0,05
Ácido acético	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8
Valor pH	4	4	7	4	4	4	4	4	4	4	4	11	4	4	4	7

Ejemplos / VB	VB16	VB17	VB18	VB19	VB20	VB21	VB22	VB23	VB24	VB25	VB26	B1	VB27	VB28	VB29
Reticulación BMW:															

ES 2 781 823 T3

Puntuación															
Acero	1	0-1	2	1	1	0	0	1	0-1	0-1	2	1	2	2	1
E-cinc de acero	1	1	1	2	1	1	0	1	1	1	1	1	1-2	1	0-1
Galvanización en caliente sobre acero	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	2	0	1-2	1	1
Al 6016	1	1	2	1	1	1	0	1	1	1	2	1	2	1	0-1
Galvaneal®	1	1	1	1	1	0	0	1	1	1	1	1	1	1	0-1
10 ciclos VDA mm infiltración:															
Acero	2	1,5	8	2,5	2,5	2	1,5	2	1,5	1,5	8	2,5	2,5	2	5
E-cinc de acero	1	1	5	1,5	1,8	1,5	1	1	1	1	5	1	2	1,5	3
Galvanización en caliente sobre acero	1	1	4	<1	1	<1	<1	<1	1	1	4	<1	1	<1	2
Galvaneal®	<1	<1	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	<1	1	1	1

Ejemplos / VB	VB16	VB17	VB18	VB19	VB20	VB21	VB22	VB23	VB24	VB25	VB26	B1	VB27	VB28	VB29
Daño de piedras después de carga VDA, puntuación															
Acero	1	0-1	5	2	1-2	1	1	1	0-1	0-1	5	1	3	1-2	3
E-cinc de acero	1	1	5	1-2	1-2	1-2	1	1	1	1	5	1	2	1	3
Galvanización en caliente sobre acero	1	1	5	1	1	1	1	1	1	1	5	1	2	1	2
Galvaneal®	1	1	4	1	1	1	0	1	1	1	4	1	1	1	2
Prueba de pulverización salina 1008 h															
Acero	1,5	1	7	2,5	2	1	1	1,5	1	1	7	1,5	2,5	1,8	4
Prueba CASS mm infiltración															
Al 6016	1,5	1,5	6	3	1,5	1,5	1	1,5	1,5	1,5	6	1,5	2	1	3

Ejemplos / VB	VB30	VB31	VB32	VB33	VB34	VB35	VB36	VB37	VB38	VB39
Silano A organof.	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-
H ₂ TiF ₆ como Ti	-	-	-	-	-	-	0,2	-	0,2	0,2
H ₂ ZrF ₆ como Zr	-	-	-	-	-	0,2	-	0,2	-	-
H ₃ AlF ₆ como Al	0,2	-	-	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	-
H ₂ BF ₄ como B	-	0,2	-	0,2	0,2	-	-	0,2	0,2	-
H ₂ SiF ₆ como Si	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-
Mn	0,3	0,3	0,3	-	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	-
Nitrato	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nitroguanidina	0,2	0,2	0,2	-	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-
Valor pH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	11

- 5 Las composiciones del baño, en el breve tiempo de utilización, resultaron todas estables y bien aplicables. No se presentaron precipitaciones ni variaciones del color, exceptuando el caso de las composiciones con un contenido de peróxido y fluoruro complejo de titanio. No hubo diferencias en el comportamiento, en la impresión visual y en los resultados de la prueba entre los distintos ejemplos y ejemplos de comparación, las cuales se puedan atribuir a las condiciones del tratamiento, como por ejemplo a la aplicación mediante pulverización, inmersión o tratamiento de revestimiento con rodillos. Las películas producidas son transparentes y casi todas son muy uniformes. Las mismas no muestran una coloración del revestimiento. La estructura, el brillo y el color de la superficie metálica, debido al revestimiento, sólo aparecieron poco modificados. En el caso de un contenido de fluoruro complejo de titanio y/o de circonio se produjeron capas iridiscentes en particular sobre superficies de acero. La combinación de varios silanos,

hasta el momento, no produjo ninguna mejora significativa de la protección contra la corrosión, pero no puede excluirse. Además, en superficies metálicas ricas en aluminio se determinó un contenido de H_3AlF_6 debido a reacciones correspondientes en la composición acuosa. La combinación de dos o tres fluoruros complejos en la composición acuosa, sin embargo, de manera llamativa, ha dado resultados extremadamente buenos.

5 El grosor de la capa del revestimiento producido de ese modo - dependiendo también del tipo de aplicación, que se modificó al principio en intentos separados - se ubicó en el rango de 0,01 a 0,16 μm , mayormente en el rango de 0,02 a 0,12 μm , con frecuencia hasta en 0,08 μm , donde el mismo fue marcadamente mayor en el caso de la adición de polímero orgánico.

10 Las puntuaciones de la protección contra la corrosión, en la prueba de reticulación según DIN EN ISO 2409, después de un almacenamiento durante 40 horas en una solución de NaCl al 5 % en peso, en correspondencia con la especificación BMW GS 90011, alcanzan de 0 a 5, donde 0 representa los mejores valores. En la prueba cíclica de pulverización salina - agua de condensación, durante 10 ciclos, según la ficha de pruebas VDA 621-415, con carga de corrosión variable entre prueba de pulverización salina, prueba de exposición a la humedad y pausa de secado, se mide la infiltración de un lado, desde un rayado, y se indica en mm, donde la infiltración debe ser lo más reducida posible. En la prueba por daños de piedra según DIN 55996-1, a continuación, a las chapas revestidas se arroja chatarra de acero durante 10 ciclos, en la prueba cíclica VDA antes mencionada: El daño se caracteriza con valores característicos de 0 a 5, donde 0 representa los mejores resultados. En la prueba de pulverización salina según DIN 50021 SS, las chapas revestidas, durante hasta 1008 horas, se exponen a una solución corrosiva de cloruro de sodio, mediante pulverización; a continuación se mide la infiltración en mm desde un rayado, donde el rayado se produce con un punzón estandarizado, hasta la superficie metálica, y donde la infiltración debe ser lo más reducida posible. En la prueba CASS según DIN 50021 las chapas revestidas, compuestas por aleación de aluminio, durante 504 horas, se exponen a una atmósfera especialmente corrosiva, mediante pulverización, a continuación se mide la infiltración en mm desde un rayado, la cual debe ser lo más reducida posible.

25 Debido al desarrollo que ha tenido lugar durante varias décadas, de la fosfatación de cinc-manganeso-níquel de carrocerías, las capas de fosfato producidas actualmente, de ese modo, son de una calidad extremadamente elevada. Sin embargo, en contra de lo esperado, también en las composiciones acuosas que contienen silano, utilizadas desde hace pocos años, se logra alcanzar las mismas propiedades de elevada calidad también con los revestimientos que contienen silano, si bien para ello se requirieron mayores esfuerzos.

30 Otros ensayos en elementos de carrocería han demostrado que eventualmente las condiciones electroquímicas del baño KTL podrían adaptarse de forma mínima al revestimiento de otra clase, pero por lo demás las propiedades excelentes que se obtuvieron en ensayos de laboratorio pueden transmitirse también a elementos de carrocería.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el revestimiento de superficies metálicas con una composición que contiene silano/silanol/siloxano/polisiloxano, caracterizado porque la composición comprende
- 5 a) al menos un compuesto a) seleccionado de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos, donde la composición presenta un contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano en el rango de 0,02 a 2 g/L, calculado en base a los silanoles correspondientes,
- b) al menos un compuesto que contiene titanio, hafnio, circonio, aluminio y/o boro, de los cuales al menos uno es un fluoruro complejo, donde la composición presenta un contenido de compuestos b) en el rango de 0,1 a 5 g/L, calculado como la suma de los metales correspondientes,
- 10 c) cationes de manganeso y/o al menos un compuesto correspondiente c), donde la composición presenta un contenido de cationes de manganeso y/o de compuesto correspondiente c) en el rango de 0,08 a 0,3 g/L, calculado como manganeso,
- así como al menos una sustancia d) seleccionada de:
- d₁) aminoguanidina,
- 15 d₂) aniones de nitrito y/o compuestos con al menos un grupo nitro,
- d₃) compuestos a base de peróxido, y
- d₄) compuestos que contienen fósforo, aniones de al menos un fosfato y/o aniones de al menos un fosfonato, así como además
- e) contiene agua,
- 20 donde el contenido de todas las clases de sustancias d) se ubica en el rango de 0,01 a 25 g/L, donde la composición presenta un contenido de nitrato en el rango de 0,1 a 5 g/L.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el valor pH de la composición es mayor que 1,5 y menor que 9.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la composición contiene al menos un silano, y/o el silanol/siloxano/polisiloxano correspondiente contiene respectivamente al menos un grupo amino, un grupo urea y/o un grupo ureido.
- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición presenta un contenido de al menos un fluoruro complejo b), seleccionado de fluoruros complejos de titanio, hafnio, circonio, aluminio y boro.
- 30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición presenta un contenido de fluoruro libre en el rango de 0,001 a 3 g/L, calculado como F⁻.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición contiene un contenido de al menos una clase de aniones seleccionada de carboxilatos y/o de al menos un compuesto correspondiente, no disociado y/o disociado sólo de forma parcial.
- 35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición contiene un contenido de al menos una clase de cationes seleccionada de iones de metales alcalinos e iones de amonio y/o al menos un compuesto correspondiente.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición presenta un contenido de al menos un compuesto seleccionado de alcóxidos, carbonatos, quelatos, agentes tensioactivos y aditivos, como por ejemplo biocidas y/o antiespumantes.
- 40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque con el revestimiento acuoso, en el mismo baño, se reviste una mezcla de diferentes materiales metálicos.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque con la composición se conforma un revestimiento que, referido sólo al titanio y/o al circonio, se ubica en el rango de 1 a 200 mg/m², calculado como titanio.
- 5 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque con la composición se conforma un revestimiento con un peso de la capa que, referido sólo a siloxanos/polisiloxanos, se ubica en el rango de 0,2 a 1000 mg/m², calculado como el polisiloxano correspondiente, esencialmente condensado por completo.
- 10 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el revestimiento producido con la composición acuosa se reviste a continuación con al menos una base primaria, laca, adhesivo y/o con una composición orgánica similar a una laca, donde eventualmente al menos uno de esos otros revestimientos se endurece mediante calentamiento y/o irradiación.
13. Composición acuosa para el revestimiento de superficies metálicas, caracterizada porque la misma contiene:
- a) al menos un compuesto a) seleccionado de silanos, silanoles, siloxanos y polisiloxanos, donde la composición presenta un contenido de silano/silanol/siloxano/polisiloxano en el rango de 0,02 a 2 g/L, calculado en base a los silanoles correspondientes,
- 15 b) al menos un compuesto que contiene titanio, hafnio, circonio, aluminio y/o boro, de los cuales al menos uno es un fluoruro complejo, donde la composición presenta un contenido de compuestos b) en el rango de 0,1 a 5 g/L, calculado como la suma de los metales correspondientes,
- 20 c) cationes de manganeso y/o al menos un compuesto correspondiente c), donde la composición presenta un contenido de cationes de manganeso y/o de compuesto correspondiente c) en el rango de 0,08 a 0,3 g/L, calculado como manganeso,
- así como al menos una sustancia d) seleccionada de:
- d₁) aminoguanidina,
- d₂) aniones de nitrito y/o compuestos con al menos un grupo nitro,
- d₃) compuestos a base de peróxido, y
- 25 d₄) compuestos que contienen fósforo, aniones de al menos un fosfato y/o aniones de al menos un fosfonato, así como además
- e) contiene agua,
- donde el contenido de todas las clases de sustancias d) se ubica en el rango de 0,01 a 25 g/L,
- donde la composición presenta un contenido de nitrato en el rango de 0,1 a 5 g/L.
- 30 14. Utilización de los sustratos metálicos revestidos según el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12 en la industria automotriz, para vehículos ferroviarios, en la industria aeronáutica y astronáutica, en la construcción de aparatos, en la construcción de máquinas, en la industria de la construcción, en la industria dedicada a la fabricación de muebles, para la fabricación de barreras de seguridad, lámparas, perfiles, revestimientos o piezas pequeñas, para la fabricación de carrocerías o partes de carrocerías, de componentes individuales, elementos premontados o ensamblados, para la fabricación de aparatos o instalaciones, en particular de aparatos domésticos,
- 35 dispositivos de control, dispositivos de prueba o elementos de construcción.