



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0517301-9 B1

(22) Data do Depósito: 09/11/2005

(45) Data de Concessão: 29/05/2018



(54) Título: PROCESSO PARA O REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS COM UMA COMPOSIÇÃO AQUOSA A PARTIR DE VÁRIOS COMPONENTES.

(51) Int.Cl.: C23C 22/36; C23C 22/34; C09D 5/12; C23C 22/68

(30) Prioridade Unionista: 04/04/2005 DE 10 2005 015 573.1, 04/04/2005 DE 10 2005 015 576.6, 04/04/2005 DE 10 2005 015 575.8, 10/11/2004 US 10/985,652

(73) Titular(es): CHEMETALL GMBH

(72) Inventor(es): THOMAS KOLBERG; MANFRED WALTER; PETER SCHUBACH

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO AQUOSA, BEM COMO PROCESSO PARA O REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES METÁLICAS COM A MESMA E USO**".

5 A presente invenção refere-se a um processo para o revestimento de superfícies metálicas com uma composição aquosa, que contém pelo menos um silano e/ou um composto a ele aparentado e pelo menos um outro componente. Além disso, a invenção refere-se a composições aquosas correspondentes, assim como à aplicação dos substratos revestidos de acordo com o processo de acordo com a invenção.

10 Os processos mais freqüentemente utilizados até agora, para o tratamento de superfícies metálicas, especialmente de peças, fita (espiral) ou cortes de fita a partir de pelo menos um material metálico, ou para o pré-tratamento de superfícies metálicas para o laqueamento de superfícies metálicas, se baseiam, muitas vezes, por um lado, na aplicação de compostos
15 de cromo (IV), eventualmente em conjunto com diversos aditivos ou, por outro lado, em fosfatos, tais como, por exemplo, fosfatos de zinco, manganês e níquel, eventualmente em conjunto com diversos aditivos.

Com base nos riscos toxicológicos e ecológicos, que trazem consigo especialmente os processos contendo cromato ou processos contendo níquel, procura-se, já desde muitos anos, por alternativas a estes processos em todos os campos da técnica de superfícies para substratos metálicos, apesar disso, contudo, constatou-se novamente que, no caso de muitas aplicações, processos completamente livres de cromato ou processos completamente livres de níquel não preenchem completamente 100% do
25 espectro de desempenho ou não atendem à segurança desejada. Então, tenta-se manter os teores de cromato ou teores de níquel os mais baixos possíveis e substituir Cr^{6+} por Cr^{3+} tão amplamente quanto possível. São aplicadas fosfatizações de elevada qualidade, especialmente na indústria automobilística, por exemplo, para o pré-tratamento de carrocerias antes do
30 laqueamento, que mantiveram a proteção contra a corrosão dos automóveis em um elevado nível de qualidade. Para isso, são empregadas, usualmente, fosfatizações com zinco, manganês e níquel. Apesar de muitos anos de

pesquisa e desenvolvimento, não se conseguiu fosfatizar de maneira livre de níquel, para aplicações multimetal, tal como freqüentemente no caso de carrocerias, onde, na Europa, tipicamente no mesmo banho, são previamente tratadas superfícies metálicas de aço, de aço galvanizado e de alumínio ou de ligas de alumínio, sem nítidas reduções de qualidade. Já que, agora, contudo, teores de níquel, mesmo se eles forem comparativamente baixos, em determinado momento, são classificados como toxicologicamente danosos, impõe-se a questão de se, com outros processos químicos, pode ser alcançada uma proteção contra a corrosão de igual qualidade.

10 É fundamentalmente conhecida a aplicação de, por exemplo, silanos/silanóis em composições aquosas, para a preparação de revestimentos protetores contra a corrosão ricos em siloxano/polissiloxano. Por simplicidade, no caso de silano/silanol/siloxano/polissiloxano, a seguir, fala-se freqüentemente de silano. Esses revestimentos deram bons resultados, contudo, os processos para o revestimento com uma composição aquosa contendo preponderantemente silano além de solvente(s) são parcialmente difíceis de se aplicar. Nem sempre esses revestimentos são desenvolvidos com propriedades proeminentes. Além disso, podem ocorrer problemas aqui, que podem caracterizar, de maneira suficiente, revestimentos de silano transparentes muito finos, sobre o substrato metálico, assim como seus locais de falhas, à olho nu ou com auxiliares ópticos. A proteção contra a corrosão e a adesão de laca dos revestimentos formados, ricos em siloxano e/ou em polissiloxano, são, freqüentemente, mas, nem sempre, elevadas e parcialmente, não são suficientemente elevadas, mesmo no caso de aplicação adequada, para determinadas aplicações. São necessários outros processos sob aplicação de pelo menos um silano, que apresentem uma elevada segurança de processo e uma elevada qualidade dos revestimentos com eles preparados, especialmente com respeito à resistência contra a corrosão e à adesão de laca.

30 No caso da concepção de composições aquosas contendo silano, além disso, deu bons resultados uma pequena ou grande quantidade de adição de pelo menos um componente escolhido a partir do grupo de monô-

91

meros, oligômeros e polímeros orgânicos. No caso de composições desse tipo, a espécie e a quantidade da adição de silano são de importância parcialmente decisiva para o sucesso. Usualmente, contudo, aqui, as quantidades de adição em silano são, com relação a isto, comparativamente pequenas - na maioria das vezes de somente até 5% em peso de todos os teores em sólidos - e atuam, então, como "agente de acoplamento", sendo que a ação promotora de adesão, especialmente entre o substrato metálico e a laca e, eventualmente, pigmento e componentes de laca orgânicos, deve predominar, mas, pode ocorrer, de maneira secundária, também, uma pequena ação reticulante. De maneira preponderante, são adicionados muito poucos aditivos de silano, a sistemas de resina endurecíveis termicamente.

Os dois outros pedidos de patente, que foram depositados no mesmo dia, na mesma repartição de patentes, com relação a um objeto de invenção similar, são aqui, com isso, expressamente incorporados, especialmente com relação às composições aquosas, aos aditivos às composições aquosas, às etapas antes, durante e depois do revestimento, ao comportamento de banho, à formação de camada, às propriedades de camada e aos efeitos detectados, sobretudo no caso dos exemplos de concretização e dos exemplos de comparação. Da mesma maneira, são incorporados, de maneira expressa, também os pedidos fundamentadores da prioridade, aos pedidos posteriores.

A partir do documento EP 1 017 880 B1 é conhecido se utilizar uma composição aquosa com um aminossilano parcialmente hidrolisado e com um ácido contendo flúor, na proporção de mistura de 1 : 2 até 2 : 1. Esse ácido é, de preferência, ácido fluorotitânico. Os revestimentos preparados com ela são bons, porém, não atendem às prescrições para revestimentos resistentes contra a corrosão de elevada qualidade, tal como no caso dos revestimentos com fosfato de qualidade extraordinariamente elevada na construção de automóveis, à base de fosfato de zinco, manganês e níquel, especialmente para aplicações multimetal. A publicação não dá qualquer indicação de que uma combinação de vários ácidos possa ser vantajosa.

Portanto, consistia a tarefa em se sugerir composições aquosas,



que se baseiem em uma composição química compatível com o meio-ambiente e que garantissem uma elevada resistência contra a corrosão, e que fossem adequadas também em aplicações multimetal, nas quais, por exemplo, fossem tratados ou previamente tratados no mesmo banho, aço e

5 superfícies metálicas ricas em zinco e, eventualmente, também, superfícies metálicas ricas em alumínio. Além disso, a tarefa consistia em se sugerir composições aquosas, que se adequassem ao revestimento de carrocerias na construção de automóveis.

Constatou-se, agora, que a adição de pelo menos um fluoreto

10 complexo auxilia a minimizar ou a evitar estorvos à ancoragem de silano à superfície metálica, de modo que os enxágües não possam atuar de maneira prejudicial ou o façam de maneira desprezível.

Constatou-se, agora, que uma combinação de pelo menos dois fluoretos complexos, especialmente de ácido fluorotitânico e de ácido fluoro-

15 zircônico, possibilita um extraordinário aumento de qualidade do revestimento.

Constatou-se, agora, que uma combinação de pelo menos um fluoreto complexo, especialmente de ácido fluorotitânico e de ácido fluorozircônico, com um silano, com pelo menos um tipo de cátions do grupo principal 2. e/ou do subgrupo 1. até 3. e 5. até 8., do Sistema Periódico dos Ele-

20 mentos, inclusive lantanídeos, e com pelo menos uma outra substância, por exemplo, com um grupo amino, com um nitrito, com um peróxido e/ou com um fosfato, garante uma elevação de qualidade muito nítida do revestimento, e que estas substâncias mencionadas por último, possibilitam ainda um a-

25 perfeiçoamento adicional.

Constatou-se, agora, que não é somente possível se enxagüar revestimentos recém aplicados e ainda não persegados e, portanto, ainda não fortemente condensados, à base de silano, mas, também, que esta seqüência temporal de processo é até mesmo vantajosa, porque os revestimentos preparados e enxagüados desta maneira, parcialmente, de maneira

30 independente da composição química do banho aquoso, apresentam até mesmo uma melhor proteção contra a corrosão e uma melhor adesão de

laca. Isso contradiz experiências prévias, segundo as quais um enxágüe de um revestimento recém aplicado e ainda não fortemente seco, à base de silano, conduz, facilmente e freqüentemente, a um prejuízo da qualidade de camada, se não, até mesmo, à remoção parcial ou, esporadicamente, à remoção completa do revestimento.

Também constatou-se agora que é possível e vantajoso se aplicar uma laca, um revestimento semelhante à laca, uma camada de base ou um adesivo, sobre revestimentos recém aplicados e ainda não persegados e, portanto, ainda não fortemente condensados, à base de silano, que, eventualmente, foram enxagüados também neste estado. A aplicação de composições desse tipo, sobre filmes úmidos com base em silano é vantajosa, porque revestimentos preparados e enxagüados dessa maneira apresentam, parcialmente de maneira independente da composição química do banho aquoso, apresentam até mesmo uma melhor proteção contra a corrosão e uma melhor adesão a lacas.

A tarefa é solucionada com um processo para o revestimento de superfícies metálicas com uma composição contendo silano/silanol/siloxano/polissiloxano, sendo que a composição contém, além de

a) pelo menos um composto escolhido a partir de silanos, silanóis, siloxanos e polissiloxanos,

b) pelo menos um composto contendo titânio, háfnio, zircônio, alumínio e/ou boro,

c) pelo menos um tipo de cátions escolhido a partir de cátions de metais do subgrupo 1. até 3. e 5. até 8., inclusive lantanídeos, assim como do grupo principal 2. do Sistema Periódico dos Elementos e/ou pelo menos um composto correspondente, pelo menos uma substância d), escolhida a partir de:

d₁) compostos livres de silício com, em cada caso, pelo menos um grupo amino, grupo uréia e/ou grupo ureído (grupo imino),

d₂) ânions de nitrito e/ou compostos com pelo menos um grupo nitro,

d₃) compostos à base peróxido e

d₄) compostos contendo fósforo, ânions de pelo menos um fosfato e/ou ânions de pelo menos um fosfonato, assim como contém, além disso,

e) água e

f) eventualmente, também, pelo menos um solvente orgânico.

5 A tarefa é também solucionada com uma composição aquosa para o revestimento de superfícies metálicas, que contém

a) pelo menos um composto escolhido a partir de silanos, silanóis, siloxanos e polissiloxanos,

10 b) pelo menos um composto contendo titânio, háfnio, zircônio, alumínio e/ou boro,

c) pelo menos um tipo de cátions escolhido a partir de cátions de metais do subgrupo 1. até 3. e 5. até 8., inclusive lantanídeos, assim como do grupo principal 2. do Sistema Periódico dos Elementos e/ou pelo menos um composto correspondente, assim como

15 pelo menos uma substância d), escolhida a partir de:

d₁) compostos livres de silício com, em cada caso, pelo menos um grupo amino, grupo uréia e/ou grupo ureído (grupo imino),

d₂) ânions de nitrito e/ou compostos correspondentes com pelo menos um grupo nitro,

20 d₃) compostos à base peróxido e

d₄) compostos contendo fósforo, ânions de pelo menos um fosfato e/ou ânions de pelo menos um fosfonato, assim como contém, além disso,

e) água e

f) eventualmente, também, pelo menos um solvente orgânico.

25 O conceito "silano" é, aqui, utilizado para silanos, silanóis, siloxanos, polissiloxanos e seus produtos de reação ou derivados, que, nesse caso, freqüentemente, também, são misturas de "silanos". O conceito "condensação", no sentido deste pedido, designa todas as formas da reticulação, da reticulação ulterior e das outras reações químicas dos silanos/silanóis/siloxanos/polissiloxanos. O conceito "revestimento", no sentido
30 deste pedido, refere-se ao revestimento formado com a composição aquosa, inclusive do filme úmido, do filme seco, do filme persegado, do filme seco em

temperatura elevada e do filme ulteriormente reticulado eventualmente termicamente e/ou por irradiação.

O conteúdo do pedido que fundamenta a prioridade com relação à presente invenção, DE 102005015573.1, assim como o conteúdo dos outros pedidos parentais, que fundamentam a prioridade, DE 102005015575.8, DE 102005015576.6 e pedido U. S. de número de série 10/985.652, assim como o conteúdo dos pedidos PCT paralelos, os quais provêm dos três pedidos que fundamentam a prioridade, mencionados em primeiro lugar, devem ser incorporados expressamente nesse pedido, especialmente com respeito às diferentes composições ali mencionadas, aos diferentes compostos adicionados, às diferentes etapas de processo, aos diferentes revestimentos obtidos, aos exemplos, aos exemplos de comparação, assim como aos efeitos, propriedades e resultados de laboratório.

A composição aquosa é uma solução aquosa, uma dispersão aquosa e/ou uma emulsão. De preferência, o valor de pH da composição aquosa é maior do que 1,5 e menor do que 9, especialmente de preferência, está na faixa de 2 até 7, muitíssimo especialmente de preferência, está na faixa de 2,5 até 6,5, especialmente, na faixa de 3 até 6.

Especialmente de preferência, adiciona-se à composição aquosa pelo menos um silano e/ou pelo menos um composto correspondente com pelo menos um grupo amino, com pelo menos um grupo uréia e/ou com pelo menos um grupo ureído, uma vez que os revestimentos preparados por meio disso exibem freqüentemente uma adesão à laca mais elevada e/ou uma afinidade mais elevada à camada de laca subsequente. Especialmente no caso da utilização de pelo menos um silano e/ou de pelo menos um composto correspondente com pelo menos um grupo desse tipo, deve-se chamar a atenção para o fato de que a condensação decorre eventualmente muito rapidamente, em valores de pH abaixo de 2. De preferência, pode ser elevada a fração em aminossilanos, ureidossilanos e/ou silanos com pelo menos um grupo uréia e/ou em silanóis, siloxanos e polissiloxanos correspondentes, na soma de todos os tipos de compostos escolhidos a partir de silanos, silanóis, siloxanos e polissiloxanos, especialmente de preferência, se situam

acima de 20, acima de 30 ou acima de 40% em peso, calculada como os silanóis correspondentes, muitíssimo especialmente de preferência, se situam acima de 50, acima de 60, acima de 70 ou acima de 80% em peso, e, eventualmente, até mesmo importam em até 90, em até 95 ou em até 100% em peso.

De preferência, a composição aquosa apresenta um teor em silano/silanol/siloxano/polissiloxano a) na faixa de 0,005 até 80 g/L, calculado com base nos silanóis correspondentes. Especialmente de preferência, esse teor se situa na faixa de 0,01 até 30 g/L, muitíssimo especialmente de preferência na faixa de 0,02 até 12 g/L, até 8 g/L ou até 5 g/L, especialmente na faixa de 0,05 até 3 g/L ou na faixa de 0,08 até 2 g/L ou até 1 g/L. Essas faixas de teores se referem, especialmente, às composições de banho.

Se, entretanto, for utilizado um concentrado, a fim de se preparar uma composição de banho correspondente, especialmente por diluição com água e, eventualmente, por adição de pelo menos uma outra substância, aconselha-se manter, por exemplo, um concentrado A com um teor em silano/silanol/siloxano/polissiloxano a) em separado de um concentrado B com um teor em todos ou em quase todos os demais componentes, e somente se adicionar esses componentes em conjunto ao banho. Nesse caso, pode estar presente eventualmente também, em cada caso, pelo menos um silano, silanol, siloxano e/ou polissiloxano, também parcialmente ou completamente no estado sólido, ser adicionado no estado sólido e/ou ser adicionado como dispersão ou solução. O teor em silano/silanol/siloxano/polissiloxano a), no concentrado A, se situa, de preferência, na faixa de 0,01 até 1.000 g/L, calculado com base nos silanóis. Especialmente de preferência, ele se situa na faixa de 0,02 até 200 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,05 até 120 g/L, especialmente na faixa de 0,1 até 60 g/L. As faixas de concentração do concentrado A ou do banho, contudo, de acordo com a aplicação, podem apresentar diferentes centróides de teores.

Especialmente de preferência, a composição contém um teor em, em cada caso, pelo menos um silano, silanol, siloxano e/ou polissiloxano a) com, em cada caso, pelo menos um grupo escolhido a partir de grupos

acrilato, grupos alquilaminoalquila, grupos alquilamino, grupos amino, grupos aminoalquila, grupos anidrido de ácido succínico, grupos carboxila, grupos epóxi, grupos glicidóxi, grupos hidróxi, grupos ureído, grupos isocianato, grupos metacrilato e/ou grupos ureído (grupos uréia).

5 Os silanos, silanóis, siloxanos e/ou polissiloxanos na composição aquosa ou pelo menos seus compostos adicionados à composição aquosa, são solúveis em água ou pelo menos uma parte deles é, de preferência, solúvel em água. Os silanos, no sentido desta invenção, são considerados como solúveis em água, se eles, sumariamente, à temperatura ambiente, apresentarem uma solubilidade em água, na composição contendo silano/silanol/siloxano/polissiloxano, de pelo menos 0,05 g/L, de preferência, de pelo menos 0,1 g/L, especialmente de preferência, de pelo menos 0,2 g/L ou de pelo menos 0,3 g/L. Isso não obriga que, cada um desses silanos individuais tenha que apresentar essa solubilidade mínima, mas, sim, que, em
10 média, sejam alcançados esses valores mínimos.

De preferência, na composição aquosa, está contido pelo menos um silano/silanol/siloxano/polissiloxano, escolhido a partir de silanos livres de flúor e dos silanóis/siloxanos/polissiloxanos correspondentes, a partir de, em cada caso, pelo menos um aciloxissilano, um alcoxissilano, um silano
20 com pelo menos um grupo amino, tal como um aminoalquilsilano, um silano com pelo menos um grupo de ácido succínico e/ou um grupo de anidrido de ácido succínico, um bis-silil-silano, um silano com pelo menos um grupo epóxi, tal como um glicidoxissilano, um (met)acrilato-silano, um multi-silil-silano, um ureidossilano, um vinilsilano e/ou pelo menos um silanol e/ou pelo
25 menos um siloxano ou polissiloxano de composição quimicamente correspondente, tais como os silanos mencionados previamente. Ela contém pelo menos um silano e/ou (em cada caso) pelo menos um silanol monômero, dímero, oligômero e/ou polímero e/ou (em cada caso) pelo menos um siloxano monômero, dímero, oligômero e/ou polímero, sendo que, a seguir, aqui, oligômeros também já devem englobar dímeros e trímeros. Especialmente de preferência, o pelo menos um silano ou o silanol/siloxano/polissiloxano correspondente tem, em cada caso, pelo menos
30

um grupo amino, grupo uréia e/ou grupo ureído.

Especialmente, está contido aqui pelo menos um silano e/ou pelo menos um silanol/siloxano/polissiloxano correspondente, escolhido a partir do grupo de ou a base de

- 5 (3,4-Epoخالquil) trialcoxissilano,
(3,4-Epoxicicloalquil) alquiltrialcoxissilano,
3-Acrlloxialquiltrialcoxissilano,
3-Glicldoxialquiltrialcoxissilano,
3-Metacrlloxialquiltrialcoxissilano,
- 10 3-(Trialcoxissilil) alquilsuccinatossilano,
4-Amino-dialquilalquiltrialcoxissilano,
4-Amino-dialquilalquilalquildialcoxissilano,
Aminoalquilaminoalquiltrialcoxissilano,
Aminoalquilaminoalquilalquildialcoxissilano,
- 15 Aminoalquiltrialcoxissilano,
Bis-(trialcoxissililalquil) amina,
Bis-(trialcoxissilil) etano,
Gama-acrlloxialquiltrialcoxissilano,
Gama-aminoalquiltrialcoxissilano,
- 20 Gama-metacrlloxialquiltrialcoxissilano,
(Gama-trialcoxissililalquil) dialquilenotriamina,
Gama-ureldoalquiltrialcoxissilano,
N-2-Aminoalquil-3-aminopropiltrialcoxissilano,
N-(3-trialcoxissililalquil) alquilenodiamina,
- 25 N-Alquilaminoalquiltrialcoxissilano,
N-(Aminoalquil) aminoalquilalquildialcoxissilano,
N-beta-(aminoalquil)-Gama-aminoalquiltrialcoxissilano,
N-(Gama-trialcoxissililalquil) dialquilenotriamino,
N-Fenil-aminoalquiltrialcoxissilano,
- 30 Poli(aminoalquil) alquildialcoxissilano,
Tris(3-trialcoxissilil) alquilisocianurato,
Ureldoalquiltrialcoxissilano e

Vinilacetoxissilano.

Especialmente de preferência, está contido aqui pelo menos um silano e/ou pelo menos um silanol/siloxano/polissiloxano correspondente, escolhido a partir do grupo de ou à base de

- 5 (3,4-Epoxibutil) trietoxissilano,
(3,4-Epoxibutil) trimetoxissilano,
(3,4-Epoxiciclo-hexil) propiltriethoxissilano,
(3,4-Epoxiciclo-hexil) propiltrimetoxissilano,
3-Acrlloxipropiltriethoxissilano,
- 10 3-Acrlloxipropiltrimetoxissilano,
3-Aminopropilssilanotriol,
3-Glicidoxipropiltriethoxissilano,
3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano,
3-Metacrlloxipropiltriethoxissilano,
- 15 3-Metacrlloxipropiltrimetoxissilano,
3-(Triethoxissilil) propilsuccinatossilano,
Aminoetilaminopropilmetildietoxissilano,
Aminoetilaminopropilmetildimetoxissilano,
Aminopropiltrialcoxissilano,
- 20 Beta-(3,4-epoxiciclo-hexil) etiltriethoxissilano,
Beta-(3,4-epoxiciclo-hexil) etiltrimetoxissilano,
Beta-(3,4-epoxiciclo-hexil) metiltriethoxissilano,
Beta-(3,4-epoxiciclo-hexil) metiltrimetoxissilano,
Bis-1,2-(triethoxissilil) etano,
- 25 Bis-1,2-(trimetoxissilil) etano,
Bis (triethoxissililpropil) amino,
Bis (trimetoxissililpropil) amino,
Gama-(3,4-epoxiciclo-hexil) propiltriethoxissilano,
Gama-(3,4-epoxiciclo-hexil) propiltrimetoxissilano,
- 30 Gama-acrlloxipropiltriethoxissilano,
Gama-acrlloxipropiltrimetoxissilano,
Gama-aminopropiltriethoxissilano,

- Gama-aminopropiltrimetoxissilano,
 Gama-metacriloxipropiltrióxissilano,
 Gama-metacriloxipropiltrimetoxissilano,
 Gama-ureidopropiltrialcoxissilano,
 5 N-2-Aminoetil-3-aminopropiltrióxissilano,
 N-2-Aminoetil-3-aminopropiltrimetoxissilano,
 N-2-Aminometil-3-aminopropiltrióxissilano,
 N-2-Aminometil-3-aminopropiltrimetoxissilano,
 N-(3-(Trimetoxissilil) propil) etilendiamino,
 10 N-Beta-(aminoetil)-gama-aminopropiltrióxissilano,
 N-Beta-(aminoetil)-gama-aminopropiltrimetoxissilano,
 N-(Gama-trietoxissililpropil) dietilenotriamina,
 N-(Gama-trimetoxissililpropil) dietilenotriamina,
 N-(Gama-trietoxissililpropil) dimetilenotriamina,
 15 N-(Gama-trimetoxissililpropil) dimetilenotriamina)
 Poli (aminoalquil) etildialcoxissilano,
 Poli (aminoalquil) metildialcoxissilano,
 Tris (3-(trietoxissilil) propil) isocianurato,
 Tris (3-(trimetoxissilil) propil) isocianurato,
 20 Ureidopropiltrialcoxissilano e
 Viniltriacetoxissilano.

Eventualmente, em variantes de processo individuais, está con-
 tido, na solução aquosa, pelo menos um silano/silanol/siloxano/polissiloxano
 com um grupo contendo flúor. De acordo com a escolha do(s) composto(s)
 25 de silano, pode ser também ajustada a hidrofília/hidrofobia ajustada de acor-
 do com a finalidade.

De preferência, em algumas formas de concretização, adiciona-
 se à composição aquosa pelo menos um silano/silanol/siloxano/polissiloxano
 pelo menos parcialmente hidrolisado e/ou pelo menos parcialmente conden-
 30 sado. Especialmente quando da mistura conjunta da composição aquosa,
 eventualmente, pode ser adicionado, em cada caso, pelo menos um sila-
 no/silanol/siloxano/polissiloxano já previamente hidrolisado e/ou previamente

condensado. Uma adição desse tipo é especialmente preferida.

Em algumas formas de concretização, pode ser adicionado à composição aquosa pelo menos um silano/silanol/siloxano/polissiloxano pelo menos preponderantemente e/ou completamente hidrolisado e/ou pelo me-
5 nos preponderantemente e/ou completamente condensado. Um silano não hidrolisado, em muitas variantes de concretização, se liga de maneira pior à superfície metálica do que um silano/silanol pelo menos parcialmente hidrolisado. Um silano/silanol/siloxano preponderantemente hidrolisado e não ou somente pouco condensado, em muitas variantes de concretização, se liga
10 nitidamente melhor à superfície metálica do que um silano/silanol/siloxano/polissiloxano pelo menos parcialmente hidrolisado e preponderantemente condensado. Um silanol/siloxano/polissiloxano completamente hidrolisado e preponderantemente condensado, em muitas variantes de concretização, exibe somente ainda uma pequena tendência de se tornar
15 quimicamente ligado à superfície metálica.

Em algumas formas de concretização, pode ser adicionado à composição aquosa, adicionalmente e/ou alternativamente aos silano(s)/silanol(óis), pelo menos um siloxano e/ou polissiloxano, o qual não apresente ou apresente somente um pequeno teor - por exemplo, menos do
20 que 20 ou menos do que 40% em peso da soma em silano/silanol/siloxano/polissiloxano - em silanos/silanóis. O siloxano ou polissiloxano é, de preferência, de cadeia curta e é aplicado, de preferência, por tratamento *Rollcoater*. Assim, isso dá efeito sobre o revestimento, eventualmente, por hidrofobia mais forte e proteção contra corrosão de recozimento
25 mais elevada.

De preferência, a composição aquosa apresenta pelo menos dois ou até mesmo pelo menos três compostos de titânio, háfnio, zircônio, alumínio e boro. Nesse caso, esses compostos podem se diferenciar em seus cátions e/ou em seus ânions. De preferência a composição aquosa a-
30 apresenta, especialmente a composição de banho, um teor em pelo menos um fluoreto complexo b), especialmente de preferência, em pelo menos dois fluoretos complexos escolhidos a partir de fluoretos complexos de titânio,

háfio, zircônio, alumínio e boro. De preferência, sua diferença reside não somente no tipo do complexo. De preferência, a composição aquosa apresenta, especialmente a composição de banho, um teor em compostos b), escolhidos a partir de compostos de titânio, háfio, zircônio, alumínio e boro, na faixa de 0,01 até 50 g/L, calculado como a soma dos metais correspondentes. Especialmente de preferência, esse teor se situa na faixa de 0,1 até 30 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,3 até 15 g/L, especialmente, na faixa de 0,5 até 5 g/L. Ao contrário disso, o teor em compostos de titânio, háfio, zircônio, alumínio e boro pode se situar, no concentrado, por exemplo, no concentrado B livre de silano/silanol/siloxano/polissiloxano, de preferência, na faixa de 1 até 300 g/L, calculado como a soma dos metais correspondentes. Especialmente de preferência, ele se situa na faixa de 2 até 250 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 3 até 200 g/L, especialmente, na faixa de 5 até 150 g/L.

De preferência, a composição contém pelo menos um fluoreto complexo, sendo que o teor em fluoreto(s) complexo(s) se situa, especialmente, na faixa de 0,01 até 100 g/L, calculado como a soma dos fluoretos complexos de metais correspondentes como MeF_6 . De preferência, o teor se situa na faixa de 0,03 até 70 g/L, especialmente de preferência, na faixa de 0,06 até 40 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 1 até 10 g/L. O fluoreto complexo pode estar presente, especialmente, como MeF_4 e/ou MeF_6 , contudo, também em outros graus de oxidação ou graus de oxidação intermediários. Vantajosamente, em muitas variantes de concretização, simultaneamente, está presente pelo menos um fluoreto complexo de titânio e pelo menos um fluoreto complexo de zircônio. Aqui, em muitos casos, pode ser vantajoso que tenham que estar presentes, simultaneamente, na composição, pelo menos um complexo de MeF_4 e pelo menos um complexo de MeF_6 , especialmente, simultaneamente, um complexo de TiF_6 e um complexo de ZrF_4 . Nesse caso, pode ser vantajoso se ajustar essas proporções de fluoretos complexos já no concentrado, e, dessa maneira, se receber no banho. Ao contrário disso, o teor nesses compostos no concentrado,

por exemplo, no concentrado B livre de silano/silanol/siloxano/polissiloxano, pode estar presente, de preferência, na faixa de 0,05 até 500 g/L, calculado como a soma de MeF_6 . Especialmente de preferência, ele se situa na faixa de 0,05 até 300 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,05 até 150 g/L, especialmente, na faixa de 0,05 até 50 g/L.

Admiravelmente, os fluoretos complexos individuais não influenciam negativamente no caso de sua combinação, mas, sim, exibem um efeito de intensificação positivo inesperado. Esses aditivos à base de fluoreto complexo atuam, evidentemente, de maneira semelhante ou da mesma maneira. Se for utilizada uma combinação de fluoretos complexos à base de titânio e de zircônio e não somente um fluoreto complexo somente à base de titânio ou somente um à base de zircônio, originam-se, de maneira surpreendente, sempre resultados marcadamente melhores do que no caso de uma adição dessas individualmente. Sobre a superfície, deposita-se um fluoreto complexo à base de titânio ou de zircônio, presumivelmente como óxido e/ou hidróxido.

De maneira surpreendente, foi agora constatado que um bom tratamento multimetal, com uma única composição aquosa, apenas é possível se for empregado um fluoreto complexo, e que um tratamento multimetal muito bom, com uma única composição aquosa, apenas é possível se forem empregados pelo menos dois fluoretos complexos diferentes, tais como, por exemplo, aqueles à base de titânio e de zircônio. Os fluoretos complexos empregados isoladamente, nos mais diferentes testes, nunca exibiram resultados, que fossem igualmente bons como aqueles para a combinação desses dois fluoretos complexos, independentemente do fato de quais aditivos, além disso, fossem a eles adicionados.

Alternativamente a pelo menos um fluoreto complexo ou adicionalmente a ele, também pode ser adicionado um composto de um tipo diferente de titânio, háfnio, zircônio, alumínio e/ou boro, por exemplo, pelo menos um hidróxi-carbonato e/ou pelo menos um outro composto solúvel em água ou fracamente solúvel em água, tal como, por exemplo, pelo menos um nitrato e/ou pelo menos um carboxilato.

Contudo, evidenciou-se agora que, uma adição de hexafluoreto de silício, como único fluoreto complexo adicionado a uma composição aquosa, diferente do que as adições de outros fluoretos complexos, parcialmente, dá efeitos nitidamente piores.

5 De preferência, são empregados, como cátions e/ou compostos correspondentes c), somente tipos de cátions ou de compostos correspondentes escolhidos a partir do grupo de magnésio, cálcio, ítrio, lantânio, cério, vanádio, nióbio, tântalo, molibdênio, tungstênio, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, prata e zinco, especialmente de preferência, a partir do grupo
10 de magnésio, cálcio, ítrio, lantânio, cério, vanádio, molibdênio, tungstênio, manganês, ferro, cobalto, cobre e zinco, se empregados como teores-traço.

Por outro lado, de maneira surpreendente, mostrou-se que cátions de ferro e de zinco e, portanto, também, a presença de compostos correspondentes no banho, os quais justamente no caso de composições ácidas,
15 das, podem contribuir, de maneira multiplicada, para a remoção por dissolução de íons desse tipo a partir da superfície metálica, não causam efeitos negativos, em faixas de teores mais amplas, sobre o comportamento de banho, a formação de camada e as propriedades de camada.

De preferência, a composição aquosa, especialmente a composição
20 de banho, apresenta um teor em cátions e/ou compostos c) correspondentes, na faixa de 0,01 até 20 g/L, calculado como a soma dos metais. Especialmente de preferência, ele se situa na faixa de 0,03 até 15 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,06 até 10 g/L, especialmente, na faixa de 0,1 até 6 g/L. Ao contrário disso, o teor nesses compostos
25 no concentrado, por exemplo, no concentrado B livre de silano/silanol/siloxano/polissiloxano, de preferência, pode se situar, de preferência, na faixa de 1 até 240 g/L, calculado como a soma dos metais. Especialmente de preferência, ele se situa na faixa de 2 até 180 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 3 até 140 g/L, especialmente na faixa
30 de 5 até 100 g/L. De preferência, o teor em manganês, caso o manganês seja adicionado, importa em, pelo menos, 0,08 g/L, ou o teor em manganês é maior do que o teor em zinco, caso tanto o manganês como também o zin-

co sejam adicionados.

De preferência, a composição contém pelo menos um tipo de cátions, escolhido a partir de cátions de cério, cromo, ferro, cálcio, cobalto, cobre, magnésio, manganês, molibdênio, níquel, nióbio, tântalo, ítrio, zinco, estanho e outros lantanídeos e/ou pelo menos um composto correspondente. De preferência, nem todos os cátions, que estão contidos na composição aquosa, não somente são removidos por dissolução a partir da superfície metálica pela composição aquosa, mas, também, foram adicionados, pelo menos parcialmente ou até mesmo preponderantemente, à composição aquosa. Portanto, um banho recém produzido pode ser livre de determinados cátions ou compostos, que são liberados ou se originam apenas a partir de reações com materiais metálicos ou a partir de reações no banho.

A adição de íons manganês ou de pelo menos um composto de manganês mostrou-se, de maneira surpreendente, como especialmente vantajosa. Embora, evidentemente, nenhum ou quase nenhum composto de manganês seja depositado sobre a superfície metálica, essa adição promove, evidentemente, a deposição de silano/silanol/siloxano/polissiloxano, e aperfeiçoa, assim, as propriedades do revestimento de maneira significativa. Também uma adição de íons magnésio ou de pelo menos um compostos de magnésio, inesperadamente, mostrou-se como vantajosa, já que esta adição promove a deposição sobre a superfície metálica de compostos de titânio e/ou de zircônio, provavelmente como óxidos e/ou hidróxidos, e, com isso, nitidamente aperfeiçoa as propriedades do revestimento. Uma adição combinada de magnésio e de manganês conduz, parcialmente, a revestimentos ainda mais aperfeiçoados. Ao contrário disso, uma adição de somente 0,02 g/L de íons cobre ainda não se mostrou como de influência significativa. No caso de teores mais elevados em íons cálcio, deve-se chamar a atenção para o fato de que não ocorre qualquer desestabilização de um fluoreto complexo por formação de fluoreto de cálcio.

De preferência, a composição contém um teor em pelo menos um tipo de cátions e/ou em compostos correspondentes, escolhido a partir de íons de metais alcalino-terrosos, na faixa de 0,01 até 50 g/L, calculado

como compostos correspondentes, especialmente de preferência, na faixa de 0,03 até 35 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,06 até 20 g/L, especialmente, na faixa de 0,1 até 8 g/L. Os íons de metais alcalino-terrosos ou compostos correspondentes podem auxiliar a fortalecer a deposição de compostos à base de titânio e/ou de zircônio, o que frequentemente é vantajoso, especialmente para a elevação da resistência contra a corrosão. Ao contrário disso, o teor nesses compostos no concentrado, por exemplo, no concentrado B livre de silano/silanol/siloxano/polissiloxano, pode se situar, de preferência, na faixa de 0,1 até 100 g/L, calculado como a soma dos compostos correspondentes, especialmente de preferência, na faixa de 0,3 até 80 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,6 até 60 g/L, especialmente, na faixa de 0,5 até 30 g/L.

De preferência, a composição contém um teor em pelo menos um tipo de cátions, escolhidos a partir de cátions de ferro, cobalto, magnésio, manganês, níquel, ítrio, zinco e lantanídeos e/ou a partir de pelo menos um composto c) correspondente, especialmente, na faixa de 0,01 até 20 g/L, calculado como a soma dos metais. Especialmente de preferência, ele se situa na faixa de 0,03 até 15 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,06 até 10 g/L, especialmente, na faixa de 0,1 até 6 g/L. Ao contrário disso, o teor nesses compostos no concentrado, por exemplo, no concentrado B livre de silano/silanol/siloxano/polissiloxano, pode se situar, de preferência, na faixa de 1 até 240 g/L, calculado como a soma dos metais. Especialmente de preferência, ele se situa na faixa de 2 até 180 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 3 até 140 g/L, especialmente, na faixa de 5 até 100 g/L.

De preferência, a composição contém um teor em todos os tipos das substâncias d), na faixa de 0,01 até 100 g/L, calculado como a soma dos compostos correspondentes. Especialmente preferido é um teor na faixa de 0,03 até 75 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,06 até 50 g/L, especialmente, na faixa de 0,1 até 25 g/L. Ao contrário disso, o teor nesses compostos no concentrado, por exemplo, no concentrado B livre de silano/silanol/siloxano/polissiloxano, pode se situar, de preferência, na

faixa de 0,1 até 500 g/L, calculado como a soma dos compostos correspondentes. Especialmente preferido é um teor na faixa de 0,3 até 420 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,6 até 360 g/L, especialmente, na faixa de 1 até 300 g/L.

5 De preferência, a composição contém um teor em todos os tipos das substâncias d₁) - compostos livres de silício com pelo menos um grupo amino, grupo uréia e/ou grupo ureído, especialmente compostos de amina/diamina/poliamina/uréia/imina/di-imina/poliimina e seus derivados - na faixa de 0,01 até 30 g/L, calculado como a soma dos compostos correspondentes. Especialmente de preferência, o teor se situa na faixa de 0,03 até 22 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,06 até 15 g/L, especialmente, na faixa de 0,1 até 10 g/L. Ao contrário disso, o teor nesses compostos no concentrado, por exemplo, no concentrado B livre de silano/silanol/siloxano/polissiloxano, pode se situar, de preferência, na faixa de 15 0,1 até 150 g/L, calculado como a soma dos compostos correspondentes. Especialmente de preferência, ele se situa na faixa de 0,3 até 120 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,6 até 80 g/L, especialmente, na faixa de 1 até 50 g/L. De preferência, é adicionado pelo menos um composto, tal como, por exemplo, aminoguanidina, monoetanolamina, trietanolamina e/ou um derivado de uréia ramificado com um radical alquila. Um 20 aditivo de, por exemplo, aminoguanidina, aperfeiçoa de maneira nítida as propriedades dos revestimentos de acordo com a invenção.

De preferência, a composição contém um teor em todos os tipos das substâncias d₂) - ânions de nitrito e compostos com um grupo nitro - na 25 faixa de 0,01 até 10 g/L, calculado como a soma dos compostos correspondentes. Especialmente de preferência, o teor se situa na faixa de 0,02 até 7,5 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,03 até 5 g/L, especialmente, na faixa de 0,05 até 1 g/L. Ao contrário disso, o teor nesses compostos no concentrado, por exemplo, no concentrado B livre de silano/silanol/siloxano/polissiloxano, pode se situar, de preferência, na faixa de 30 0,05 até 30 g/L, calculado como a soma dos compostos correspondentes. Especialmente de preferência, ele se situa na faixa de 0,06 até 20 g/L, mui-

tíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,08 até 10 g/L, especialmente, na faixa de 0,1 até 3 g/L. De preferência, a substância d₂) é adicionada como ácido nitroso HNO₂, como um nitrito de metal alcalino, como nitrito de amônio, como nitrogranidina e/ou como ácido p-nitro-toluenossulfônico, especialmente, como nitrito de sódio e/ou nitroguanidina.

De maneira surpreendente, constatou-se agora que uma adição, especialmente de guanidina, à composição aquosa, constitui a aparência dos revestimentos de acordo com a invenção de maneira muito uniforme e aumenta a qualidade do revestimento de maneira detectável. Isso resulta especialmente em superfícies metálicas "sensíveis", tal como sobre superfícies de ferro ou de aço jateadas com areia, de maneira muito positiva. Uma adição de nitroguanidina aperfeiçoa as propriedades dos revestimentos de acordo com a invenção de maneira marcante.

De maneira surpreendente, constatou-se agora que uma adição de nitrito pode diminuir nitidamente a tendência ao enferrujamento, sobretudo de superfícies de ferro e de aço.

De preferência, a composição contém um teor em todos os tipos das substâncias d₃) - compostos à base de peróxido, tais como, por exemplo, peróxido de hidrogênio e/ou pelo menos um peróxido orgânico - na faixa de 0,005 até 5 g/L, calculado como H₂O₂. Especialmente de preferência, o teor se situa na faixa de 0,006 até 3 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,008 até 2 g/L, especialmente, na faixa de 0,01 até 1 g/L. Ao contrário disso, o teor nesses compostos no concentrado, por exemplo, no concentrado B livre de silano/silanol/siloxano/polissiloxano, pode se situar, de preferência, na faixa de 0,01 até 30 g/L, calculado como a soma dos compostos correspondentes. Especialmente de preferência, ele se situa na faixa de 0,03 até 15 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,05 até 15 g/L, especialmente, na faixa de 0,1 até 10 g/L. No caso da presença de titânio, freqüentemente, origina-se, no banho, um peroxo-complexo de titânio, o qual tinga a solução ou a dispersão de laranja. Esse tingimento não é, contudo, incorporado ao revestimento, já que este complexo evidentemente não é incorporado como tal ao revestimento. Portanto, por

meio da cor do banho, pode ser estimado o teor em titânio ou o teor em peróxido. De preferência, a substância d₃) é adicionada como peróxido de hidrogênio.

5 De maneira inesperada, constatou-se agora que uma adição de peróxido de hidrogênio à composição aquosa de acordo com a invenção, aperfeiçoa a qualidade óptica dos substratos revestidos.

De preferência, a composição contém um teor em todos os tipos das substâncias d₄) - compostos contendo fósforo - na faixa de 0,01 até 20 g/L, calculado como a soma dos compostos contendo fósforo. De preferência, 10 esses compostos contêm fósforo e oxigênio, especialmente como oxianions e como compostos correspondentes. Especialmente de preferência, o teor se situa na faixa de 0,05 até 18 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,1 até 15 g/L, especialmente, na faixa de 0,2 até 12 g/L. Ao contrário disso, o teor nesses compostos no concentrado, por exemplo, 15 no concentrado B livre de silano/silanol/siloxano/polissiloxano, pode se situar, de preferência, na faixa de 0,1 até 100 g/L, calculado como a soma dos compostos correspondentes. Especialmente de preferência, ele se situa na faixa de 0,3 até 80 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,6 até 60 g/L, especialmente, na faixa de 1 até 50 g/L. De preferência, em 20 cada caso, como substância d₄), é adicionado, em cada caso, pelo menos um ortofosfato, um fosfato oligômero e/ou polímero e/ou um fosfonato. O pelo menos um ortofosfato e/ou seus sais e/ou seus ésteres pode/podem ser, por exemplo, em cada caso, pelo menos um fosfato de metal alcalino, ortofosfato contendo ferro, manganês e/ou zinco e/ou pelo menos um de 25 seus sais e/ou ésteres. Ao invés disso ou adicionalmente, pode ser adicionado também, em cada caso, pelo menos um metafosfato, polifosfato, pirofosfato, trifosfato e/ou seus sais e/ou seus ésteres. Como fosfonato, pode ser adicionado, por exemplo, em cada caso, pelo menos um ácido fosfônico, tal como, por exemplo, pelo menos um ácido alquil-difosfônico e/ou seus 30 sais e/ou seus ésteres. Os compostos d₄) contendo fósforo não são tensoativos.

De maneira surpreendente, constatou-se agora que uma adição

de ortofosfato à composição aquosa de acordo com a invenção, aperfeiçoa de maneira nítida a qualidade dos revestimentos, especialmente sobre substratos galvanizados eletroliticamente.

De maneira surpreendente, além disso, foi agora constatado que
5 uma adição de fosfonato, à composição aquosa de acordo com a invenção, aperfeiçoa de maneira marcante a resistência contra a corrosão de superfícies ricas em alumínio, especialmente no caso dos valores no Teste CASS.

De preferência, a composição aquosa contém um teor em pelo menos um tipo de ânions, escolhido a partir de carboxilatos, tais como, por
10 exemplo, acetato, butirato, citrato, formiato, fumarato, glicolato, hidróxiacetato, lactato, laurato, maleato, malonato, oxalato, propionato, estearato, tartarato e/ou em pelo menos um composto correspondente não dissociado e/ou parcialmente dissociado.

De preferência, a composição contém um teor em ânions carboxilato e/ou compostos de carboxilato, na faixa de 0,01 até 30 g/L, calculado
15 como a soma dos compostos correspondentes. Especialmente de preferência, o teor se situa na faixa de 0,05 até 15 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,1 até 8 g/L, especialmente, na faixa de 0,3 até 3 g/L. Como carboxilato, pode ser adicionado, especialmente de preferência,
20 em cada caso, pelo menos um citrato, lactato, oxalato e/ou tartarato. Ao contrário disso, o teor nesses compostos no concentrado, por exemplo, no concentrado B livre de silano/silanol/siloxano/polissiloxano, pode se situar, de preferência, na faixa de 0,05 até 100 g/L, calculado como a soma dos compostos correspondentes. Especialmente de preferência, ele se situa na faixa
25 de 0,06 até 80 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,08 até 60 g/L, especialmente, na faixa de 1 até 30 g/L. A adição de pelo menos um carboxilato pode auxiliar a complexar um cátion e mantê-lo facilmente em solução, por meio do que pode ser alcançada uma estabilidade do banho e capacidade de controle do banho mais elevadas. De maneira surpreendente, constatou-se que, por um teor em carboxilato, pode ser parcial-
30 mente facilitada e aperfeiçoada a formação de um silano na superfície metálica.

De preferência, a composição contém também um teor em nitrato. De preferência, ela contém um teor em nitrato na faixa de 0,01 até 20 g/L, calculado como a soma dos compostos correspondentes. Especialmente de preferência, o teor se situa na faixa de 0,03 até 12 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,06 até 8 g/L, especialmente, na faixa de 0,1 até 5 g/L. O nitrato pode auxiliar a uniformizar a formação do revestimento, especialmente sobre aço. O nitrito eventualmente pode se converter, na maioria das vezes somente parcialmente, em nitrato. O nitrato pode ser adicionado especialmente como nitrato de metal alcalino, nitrato de amônio, nitrato de metais pesados, como ácido nítrico e/ou como um composto orgânico correspondente. O nitrato pode evitar, de maneira nítida, a tendência ao enferrujamento, especialmente no caso de superfícies de aço e de ferro. O nitrato eventualmente pode contribuir para a formação de um revestimento livre de falhas e/ou de um revestimento extraordinariamente liso, o qual é eventualmente livre de marcas reconhecíveis opticamente. Ao contrário disso, o teor em nitrato e em compostos correspondentes no concentrado, por exemplo, no concentrado B livre de silano/silanol/siloxano/polissiloxano, pode se situar, de preferência, na faixa de 0,1 até 500 g/L, calculado como a soma dos compostos correspondentes. Especialmente de preferência, o teor se situa na faixa de 0,3 até 420 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,6 até 360 g/L, especialmente, na faixa de 1 até 300 g/L.

De preferência, a composição contém um teor em pelo menos um composto orgânico, escolhido a partir monômeros, oligômeros, polímeros, copolímeros e copolímeros em bloco, especialmente, pelo menos um composto à base de acrílica, epóxido e/ou uretano. Nesse caso, pode ser empregado, adicionalmente ou alternativamente, também, pelo menos um composto orgânico com pelo menos um grupo silila. Em algumas formas de concretização, prefere-se empregar aqueles compostos orgânicos com um teor ou com um teor mais elevado em grupos OH, em grupos amino, em grupos carboxilato, em grupos isocianato e/ou em grupos isocianurato.

De preferência, a composição contém um teor em pelo menos um composto orgânico, escolhido a partir monômeros, oligômeros, políme-

ros, copolímeros e copolímeros em bloco, na faixa de 0,01 até 200 g/L, calculado como aditivo sólido. Especialmente de preferência, o teor se situa na faixa de 0,03 até 120 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,06 até 60 g/L, especialmente, na faixa de 0,1 até 20 g/L. Aqueles compostos orgânicos podem auxiliar, em algumas variantes de concretização, a uniformizar a formação do revestimento. Esses compostos podem contribuir na formação de um revestimento mais compacto, mais denso, quimicamente mais resistente e/ou mais resistente à água, em comparação com revestimentos à base de silano/silanol/siloxano/polissiloxano ou sem esses compostos. De acordo com a escolha do(s) composto(s) orgânico(s), também pode ser ajustada a hidrofília/hidrofobia de acordo com a finalidade. Um revestimento fortemente hidrófobo é, entretanto, em algumas aplicações, problemático, devido à ancoragem necessária especialmente de lacas à base de água. Especialmente no caso de lacas em pó, pode ser ajustada, contudo, uma hidrofobia mais forte. No caso da utilização de uma adição de pelo menos um composto orgânico, pode se mostrar como especialmente adequada uma combinação com compostos com uma certa funcionalidade, tais como, por exemplo, compostos à base de aminas/diaminas/poliaminas/uréia/iminas/diiminas/poliiminas ou seus derivados, compostos à base de compostos de isocianatos/isocianuratos/melamina especialmente capeados, compostos com grupos carboxila e/ou hidroxila, tais como, por exemplo, carboxilatos, compostos semelhantes a açúcares de cadeias mais longas, tais como amidos, celulose, sacarídeos, álcoois de cadeia longa (sintéticos) e/ou seus derivados. Dentre os álcoois de cadeia longa, são adicionados especialmente aqueles com 4 até 20 átomos de carbono, tais como um butanodiol, um butilglicol, um butildiglicol, um etilenoglicol éter, tais como etilenoglicol monobutil éter, etilenoglicol monoetil éter, etilenoglicol monometil éter, etilglicol propil éter, etilenoglicol hexil éter, dietilenoglicol metil éter, dietilenoglicol etil éter, dietilenoglicol butil éter, dietilenoglicol hexil éter, ou um propilenoglicol éter, tal como propilenoglicol monometil éter, dipropilenoglicol monometil éter, tripropilenoglicol monometil éter, propilenoglicol monobutil éter, dipropilenoglicol monobutil éter, tripropilenoglicol mo-

nobutil éter, propilenoglicol monopropil éter, dipropilenoglicol monopropil éter, tripropilenoglicol monopropil éter, propilenoglicol fenil éter, diisobutirato de trimetilpentanodiol, um politetraidrofurano, um polieterepoliol e/ou um poliesterpoliol.

5 Ao contrário disso, o teor nesses compostos no concentrado, por exemplo, no concentrado B livre de silano/silanol/siloxano/polissiloxano e/ou no concentrado A contendo silano, pode importar em 0,1 até 500 g/L, calculado como a soma dos compostos correspondentes e como aditivo sólido. Especialmente de preferência, o teor se situa na faixa de 0,3 até 420 g/L, 10 muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,6 até 360 g/L, especialmente, na faixa de 1 até 100 g/L. A proporção relativa ao peso de compostos à base de silano/silanol/siloxano/polissiloxano, calculada com base nos silanóis correspondentes, com relação aos compostos à base de polímeros orgânicos, calculada como aditivo sólido na composição, se situa, de 15 preferência, na faixa de 1 : 0,05 até 1 : 3, especialmente de preferência, na faixa de 1 : 0,1 até 1 : 2, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 1 : 0,2 até 1 : 1. Essa proporção se situa, em algumas variantes de concretização, de preferência, na faixa de 1 : 0,05 até 1 : 30, especialmente de preferência, na faixa de 1 : 0,1 até 1 : 2, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 1 : 0,2 até 1 : 20, especialmente, na faixa de 1 : 0,25 até 1 : 12, na faixa de 1 : 0,3 até 1 : 8 ou na faixa de 1 : 0,35 até 1 : 5.

De maneira surpreendente, constatou-se agora que uma adição especialmente de polímero e/ou copolímero orgânicos, aperfeiçoa de maneira nítida a resistência contra a corrosão, especialmente sobre ferro e aço, e, 25 nesse caso, é especialmente vantajosa para uma segurança de processo mais elevada e propriedades de revestimento constantemente boas.

De preferência, a composição contém um teor em pelo menos um tipo de cátions, escolhido a partir de íons de metais alcalinos, íons amônio e compostos correspondentes, especialmente em íons potássio e/ou sódio ou em pelo menos um composto correspondente. 30

De preferência, a composição contém um teor em fluoreto livre, na faixa de 0,001 até 3 g/L, calculado como F^- . De preferência, o teor se si-

tua na faixa de 0,01 até 1 g/L, especialmente de preferência, na faixa até 0,02 g/L até 0,5 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, em até 0,1 g/L. Determinou-se que, em muitas variantes de concretização, é vantajoso se ter um pequeno teor em fluoreto livre no banho, porque o banho, então, pode ser estabilizado em muitas formas de concretização. Um teor elevado demais em fluoreto livre pode, às vezes, influenciar negativamente a velocidade de deposição de cátions. Além disso, em muitos casos, pode ocorrer também fluoreto não dissociado e/ou não ligado em complexo, especialmente na faixa de 0,001 até 0,3 g/L. Ao contrário disso, o teor nesses compostos no concentrado, por exemplo, no concentrado B livre de silano/silanol/siloxano/polissiloxano, pode se apresentar, de preferência, na faixa de 0,05 até 5 g/L, calculado como a soma de MeF_6 . Especialmente de preferência, ele se situa na faixa de 0,02 até 3 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,01 até 2 g/L, especialmente na faixa de 0,005 até 1 g/L. Uma tal aditivo é adicionado, de preferência, na forma de ácido clorídrico e/ou seus sais.

De preferência, a composição contém um teor em pelo menos um composto contendo fluoreto e/ou ânions fluoreto, calculado como F^- e sem integração de fluoretos complexos, especialmente, pelo menos um fluoreto de fluoreto(s) de metais alcalinos, fluoreto de amônio e/ou ácido clorídrico, especialmente de preferência, na faixa de 0,001 até 12 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,005 até 8 g/L, especialmente, na faixa de 0,01 até 3 g/L. Os íons fluoreto ou compostos correspondentes podem auxiliar a controlar ou a dirigir a deposição dos íons de metal sobre a superfície metálica, de modo que, por exemplo, pode ser fortalecida ou impedida a deposição do pelo menos um composto de zircônio, quando necessário. Ao contrário disso, o teor nesses compostos no concentrado, por exemplo, no concentrado B livre de silano/silanol/siloxano/polissiloxano, pode se situar, de preferência, na faixa de 0,1 até 100 g/L, calculado como a soma dos compostos correspondentes. Especialmente de preferência, ele se situa na faixa de 0,3 até 80 g/L, muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,6 até 60 g/L, especialmente, na faixa de 1 até 30 g/L. De preferência, a

proporção em peso da soma dos fluoretos complexos, calculada como a soma dos metais correspondentes, com relação à soma dos fluoretos livres, calculada como F^- , é maior do que 1 : 1, especialmente de preferência, maior do que 3 : 1, muitíssimo especialmente de preferência, maior do que 5 : 1, especialmente de preferência, maior do que 10 : 1.

No caso do processo de acordo com a invenção, a composição aquosa, eventualmente, pode apresentar um teor em pelo menos um composto, escolhido a partir de alcóxidos, carbonatos, quelatos, tensoativos e aditivos, tais como, por exemplo, biocidas e/ou desespumantes.

Como catalisador para a hidrólise de um silano, pode ser adicionado, por exemplo, ácido acético. O tamponamento do valor de pH do banho pode ocorrer, por exemplo, com amoníaco/hidróxido de amônio, com um hidróxido de metal alcalino e/ou com um composto à base de amina, tal como monoetanolamina, enquanto que o valor de pH do banho, de preferência, é baixado com ácido acético, ácido hidróxi-acético e/ou ácido nítrico. Teores desse tipo pertencem àqueles das substâncias que influenciam o valor de pH.

Os aditivos mencionados anteriormente atuam, nas composições aquosas de acordo com a invenção, via de regra, de maneira útil, ajudando a aperfeiçoar ainda adicionalmente as boas propriedades da composição fundamental aquosa de acordo com a invenção, a partir dos componentes a) até d) e solvente(s). Esses aditivos atuam, via de regra, da mesma maneira, se somente for utilizado um composto de titânio ou somente um composto de zircônio ou uma combinação destes. No entanto, mostrou-se, de maneira surpreendente, que a combinação de, em cada caso, pelo menos um composto de titânio e de pelo menos um composto de zircônio, especialmente como fluoretos complexos, aperfeiçoa, de maneira significativa, as propriedades sobretudo dos revestimentos com ela obtidos. Os diferentes aditivos atuam, com isso, de maneira espantosa, como em uma construção com elementos padrão e contribuem para a otimização do respectivo revestimento de maneira essencial. Justamente no caso da utilização de uma assim chamada mistura multimetal, tal como ela ocorre freqüentemente no ca-

so do pré-tratamento de carrocerias e no caso do tratamento ou do pré-tratamento de diferentes peças pequenas ou de peças de montagem, a composição aquosa de acordo com a invenção deu bons resultados, uma vez que a composição com os diferentes aditivos pode ser otimizada de maneira específica com relação à respectiva mistura multimetal e às suas particularidades e exigências.

No caso do processo de acordo com a invenção, pode ser revestida, com o revestimento aquoso no mesmo banho, uma mistura de materiais metálicos diferentes, tais como, por exemplo, no caso de carrocerias ou no caso de diferentes partes pequenas. Aqui, podem ser revestidos, de acordo com a invenção, por exemplo, substratos com superfícies metálicas, escolhidos a partir de ferro fundido, aço, alumínio, ligas de alumínio, ligas de magnésio, zinco e ligas de zinco, em uma mistura qualquer, simultaneamente e/ou sucessivamente, sendo que os substratos, pelo menos parcialmente, podem ser revestidos metalicamente e/ou podem consistir pelo menos parcialmente em pelo menos um material metálico.

Tanto quanto não estejam contidos pelo menos um outro componente e/ou traços de outras substâncias, o restante para 1.000 g/L consiste em água ou em água e pelo menos um solvente orgânico, tal como, por exemplo, etanol, metanol, isopropanol ou dimetilformamida (DMF). De preferência, o teor em solventes orgânicos, na maioria das formas de concretização, é especialmente baixo ou nulo. Devido à hidrólise do pelo menos um silano contido, pode ocorrer um teor especialmente em um álcool, tal como, por exemplo, em etanol e/ou metanol. Especialmente, prefere-se não adicionar qualquer solvente.

De preferência, a composição é livre ou é essencialmente livre de todos os tipos de partículas ou de partículas maiores do que 0,02 μm de diâmetro médio, as quais podem ser adicionadas, eventualmente, à base de óxidos, tais como, por exemplo, SiO_2 , especialmente, de preferência, livre de SiO_2 coloidal, especialmente, livre de SiO_2 coloidal em teores, na composição, na faixa de 0,45 até 2,1 g/L.

De preferência, a composição é pobre em, essencialmente livre

de ou livre de teores mais elevados ou de teores em formadores de dureza da água, tais como, por exemplo, teores de cálcio acima de 1 g/L. De preferência, a composição aquosa é livre ou pobre em chumbo, cádmio, cromato, cobalto, níquel e/ou outros metais pesados venenosos. De preferência, tais substâncias não são intencionalmente adicionadas, sendo que, contudo, pelo menos um metal pesado é removido por dissolução a partir de uma superfície metálica, por exemplo, pode ser trazido a partir de um outro banho e/ou pode ocorrer como impureza. De preferência, a composição é pobre em, essencialmente livre de ou completamente livre de brometo, cloreto ou iodeto, uma vez que estes, sob determinadas circunstâncias, podem contribuir para a corrosão.

A espessura de camada dos revestimentos preparados de acordo com a invenção se situa, de preferência, na faixa de 0,005 até 0,3 μm , especialmente de preferência, na faixa de 0,01 até 0,25 μm , muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 0,02 até 0,2 μm , muitas vezes em cerca de 0,04 μm , em cerca de 0,06 μm , em cerca de 0,08 μm , em cerca de 0,1 μm , em cerca de 0,12 μm , em cerca de 0,14 μm , em cerca de 0,16 μm ou em cerca de 0,18 μm . Os revestimentos, contendo monômero, oligômero, polímero, copolímero e/ou copolímero em bloco orgânicos, são frequentemente algo mais espessas do que aqueles que são livres ou quase livres deles.

De preferência, com a composição, é formado um revestimento com um peso de camada, que, com relação somente ao teor em titânio e/ou zircônio, se situa na faixa de 1 até 200 mg/m^2 , calculado como titânio elementar. Especialmente de preferência, esse peso de camada se situa na faixa de 5 até 150 mg/m^2 , muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 8 até 120 mg/m^2 , especialmente, em cerca de 10, cerca de 20, cerca de 30, cerca de 40, cerca de 50, cerca de 60, cerca de 70, cerca de 80, cerca de 90, cerca de 100 ou cerca de 110 mg/m^2 .

De preferência, com a composição, é formado um revestimento com um peso de camada, que, com relação somente aos siloxanos/polissiloxanos, se situa na faixa de 0,2 até 1.000 mg/m^2 , calculado como

o polissiloxano preponderantemente percondensado correspondente. Especialmente de preferência, esse peso de camada se situa na faixa de 2 até 200 mg/m², muitíssimo especialmente de preferência, na faixa de 5 até 150 mg/m², especialmente, em cerca de 10, cerca de 20, cerca de 30, cerca de 40, cerca de 50, cerca de 60, cerca de 70, cerca de 80, cerca de 90, cerca de 100, cerca de 110, cerca de 120, cerca de 130 ou cerca de 140 mg/m².

O revestimento, preparado com a composição aquosa de acordo com a invenção, pode ser revestido, de acordo com a necessidade, a seguir, com pelo menos uma camada de base, laca, adesivo e/ou com uma composição orgânica semelhante à laca, sendo que, eventualmente, pelo menos um destes outros revestimentos é endurecido por aquecimento e/ou irradiação.

Os substratos metálicos revestidos de acordo com o processo de acordo com a invenção podem ser utilizados na indústria automobilística, para veículos ferroviários, na indústria aeroespacial, na construção de equipamentos, na construção de máquinas, na indústria da construção, na indústria de móveis, para a fabricação de placas de sinalização, lâmpadas, perfis, revestimentos de proteção ou pequenos objetos, para a fabricação de carrocerias ou partes de carrocerias, de componentes individuais, elementos pré-montados ou ligados, de preferência, na indústria automobilística ou aeronáutica, para a fabricação de aparelhos ou instalações, especialmente de aparelhos domésticos, dispositivos de controle, dispositivos de teste ou elementos de construção.

Uma adição de manganês, de maneira surpreendente, mostrou-se como especialmente vantajosa: Embora, evidentemente, nenhum ou quase nenhum composto de manganês seja depositado sobre a superfície metálica, a adição promove fortemente a deposição de silano/silanol/siloxano/polissiloxano sobre a superfície metálica. No caso de uma adição de nitroguanidina, foi constatado, de maneira surpreendente, que a óptica da chapa revestida é muito uniforme, especialmente, também, sobre superfícies sensíveis, tais como superfícies de ferro ou de aço jateadas com areia. Uma adição de nitrito tem a tendência ao enferrujamento, de substra-

tos de aço, nitidamente diminuída, de maneira surpreendente. De maneira admirável, constatou-se que cada adição com um efeito positivo significativo, que seja mencionada neste pedido, tem um efeito aditivo para o aperfeiçoamento do revestimento de acordo com a invenção: Por escolha de mais do
5 que um aditivo, de maneira semelhante como no caso de uma construção por unidades de produção, as propriedades diferentes, especialmente de um sistema multimetal, podem ser adicionalmente otimizadas.

De maneira surpreendente, constatou-se agora que um bom revestimento multimetal, com uma única composição aquosa, apenas é possível se fosse adicionado um fluoreto complexo, e que um revestimento multi-
10 metal muito bom com uma única composição aquosa apenas é possível, se pelo menos dois fluoretos complexos forem utilizados, tal como, por exemplo, aqueles à base de titânio e de zircônio. Os fluoretos complexos empregados individualmente nunca mostraram quaisquer resultados, nos mais diferentes testes, que fossem igualmente bons, como para a combinação des-
15 ses dois fluoretos complexos, independentemente do fato de quais aditivos, sobretudo, fossem a eles adicionados.

Não era previsível que é possível um forte aumento de qualidade desse tipo de composições aquosas, com um teor de silano/silanol/siloxano/polissiloxano. Contudo, também, partindo-se de composi-
20 ções aquosas à base de um silano e somente um fluoreto complexo à base de titânio ou de zircônio (partindo-se dos Exemplos de Comparação VB 3 até VB 5), de maneira surpreendente, evidencia-se um nítido aumento do nível de qualidade, no caso de todos os testes.

Sobretudo, foi espantoso que, no caso da prova de adesão de laca, até mesmo sobre aço, fossem obtidos notas de impacto com pedras de 1 ou 2: aço comprovou-se como o material problemático para composições aquosas à base de um silano e somente um fluoreto complexo à base de titânio ou de zircônio, especialmente no caso da resistência contra a corrosão (ver, por exemplo, B 1).
25
30

No caso de alumínio e de ligas de alumínio, o Teste CASS é problemático de acordo com a invenção, o qual, contudo, mesmo com as

composições de acordo com a invenção, não dá resultados nitidamente melhores como esperado.

Exemplos de Exemplos de Comparação

5 Os Exemplos (B) e os Exemplos de Comparação (VB), de acordo com a invenção, descritos a seguir, devem esclarecer mais pormenorizadamente o objeto da invenção.

10 As composições de banho aquosas são preparadas como misturas de maneira correspondente à Tabela 1, sob utilização de silanos já previamente hidrolisados. Elas contêm, em cada caso, de maneira preponderante, um silano e eventualmente também pequenos teores em pelo menos um outro silano semelhante, sendo que, também aqui, fala-se, de maneira simplificada, de silano e não de silano/silanol/siloxano/polissiloxano, e sendo que, via de regra, se depreende esta variedade de compostos, parcialmente, em número maior de compostos similares, mesmo na formação do revestimento, de modo que, também no revestimento, freqüentemente, estão presentes vários compostos semelhantes. A hidrólise prévia pode decorrer, de acordo com o silano, também durante muitos dias à temperatura ambiente, sob forte agitação, tanto quanto os silanos a serem empregados estejam presentes não já previamente hidrolisados. Para a hidrólise prévia do silano, 15 o silano é colocado em água em excesso e, eventualmente, é catalisado com ácido acético. Unicamente devido ao ajuste do valor de pH, foi adicionado ácido acético somente no caso de variantes de concretização individuais. Em algumas variantes de concretização, o ácido acético já está contido como catalisador para a hidrólise. Na hidrólise, se origina etanol, contudo, 20 ele não é adicionado. A mistura pronta é recém utilizada.

25 A seguir, são colocados em contato, em cada teste respectivo, pelo menos 3 chapas, previamente limpas com um limpador alcalino aquoso e enxaguadas com água industrial, assim como, depois disso, com água completamente desionizada, de aço laminado à frio (CRS), liga de alumínio 30 Al6016 ou de aço galvanizado à fogo ou galvanizado eletroliticamente de ambos os lados ou de Galvaneal® (camada de ZnFe sobre aço), pulverizadas, imersas ou submetidas a tratamento *Rollcoater*, de ambos os lados com

o líquido de pré-tratamento correspondente da Tabela 1, a 25°C. Então, as chapas tratadas desta maneira são secas a 90°C PMT, e, a seguir, são laqueadas com uma laca de imersão automotiva catódica (KTL). Depois disso, essas chapas foram dotadas com uma completa construção de laca automotiva comercialmente utilizada (carga, laca de cobertura, laca clara; no total, inclusive KTL, cerca de 105 µm de espessura do pacote de camadas), e testadas com relação à sua proteção contra a corrosão e à sua adesão de laca. As composições e as propriedades dos banhos de tratamento, bem como as propriedades dos revestimentos, estão resumidas na Tabela 1.

10 O silano A organo-funcional é um trialcoxissilano amino-funcional e tem um grupo amino por molécula. Ele está presente, como todos os silanos aqui empregados na solução aquosa, preponderantemente ou quase completamente hidrolisado. O silano B organo-funcional tem, em cada caso, um grupo amino terminal, assim como, em cada caso, um grupo ureídico por molécula. O silano C não funcional é um bis-trialcoxissilano; a molécula hidrolisada correspondente apresenta, em dois átomos de silício, até 6 grupos OH.

Os fluoretos complexos de alumínio, silício, titânio ou zircônio são empregados preponderantemente à base de um complexo de MeF₆, os fluoretos complexos de boro, contudo, são empregados preponderantemente à base de complexos de MeF₄. O manganês é adicionado como manganês metálico à respectiva solução de fluoreto complexo e nela se dissolve. Essa solução é adicionada sob mistura à solução aquosa. Caso nenhum fluoreto composto seja utilizado, adiciona-se nitrato de manganês. O cobre é adicionado como nitrato de cobre (II), e magnésio, como nitrato de magnésio. O ferro e o zinco são adicionados sob mistura como nitratos. O peróxido foi empregado como peróxido de hidrogênio diluído. O nitrito é adicionado como nitrito de sódio, nitrato mais do que o necessário como nitrato de sódio ou ácido nítrico. O fosfato é utilizado como ortofosfato trissódico hidratado, o fosfonato como ácido difosfônico com uma cadeia de alquila de comprimento médio no meio da molécula.

Os silanos contidos na composição aquosa - concentrado e/ou

banho - são monômeros, oligômeros, polímeros, copolímeros e/ou produtos de reação com outros componentes com base em reações de hidrólise, reações de condensação e/ou outras reações. As reações ocorrem, sobretudo, na solução, quando da secagem ou, eventualmente, também, quando do

5 endurecimento do revestimento, especialmente em temperaturas acima de 70°C. Todos os concentrados e banhos mostraram-se de maneira estável durante uma semana e sem modificações e sem precipitações. Não foi adicionado etanol. Teores em etanol nas composições provêm somente de reações químicas.

10 O valor de pH é ajustado no caso da maioria dos Exemplos e dos Exemplos de Comparação, em presença de pelo menos um fluoreto complexo com amoníaco, em outros casos, com um ácido. Todos os banhos exibem uma boa qualidade da solução e quase sempre uma boa estabilidade de banho. A estabilidade de banho se mostrou como limitada quanto ao

15 tempo somente no caso de B 16. Não há quaisquer precipitações nos banhos. Depois do revestimento com a solução contendo silano, o revestimento contendo silano, sem secagem mais forte, primeiramente, é enxaguado rapidamente, uma vez, com água completamente dessalinizada. Depois disso, as chapas revestidas são secas a 120°C, na estufa de secagem, durante

20 5 minutos. A prova visual dos revestimentos pode ser realizada de maneira significativa somente no caso dos revestimentos sobre aço, com base nas cores de interferência, e pode-se avaliar a uniformidade do revestimento. Os revestimentos sem cada teor em fluoreto complexo são verdadeiramente não uniformes. Um revestimento com fluoreto complexo de titânio e de zircônio mostrou-se, de maneira surpreendente, como nitidamente uniforme, do

25 que se somente um desses fluoretos complexos tivesse sido aplicado. Uma adição de nitroguanidina, nitrato ou nitrito aperfeiçoa igualmente a uniformidade do revestimento. Parcialmente, eleva-se a densidade de camada com a concentração desses substratos.

Tabela 1: Composições de banhos em g/L com relação aos teores em sólidos, no caso de silanos, com relação ao peso dos silanos hidrolisados; teor residual: água e, na maioria das vezes, uma quantidade muito pequena em etanol; dados de processo e propriedades dos revestimentos.

Exemplos /VB	VB1	VB2	VB3	VB4	VB5	VB6	VB7	VB8	VB9	VB10	VB11	VB12	B2	B3	B4	B5
Silano organo-funcional A	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 não-funcional C	-	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
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
Mn	-	-	-	-	0,3	-	0,1	0,3	0,5	0,5	-	0,3	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
Na ₃ PO ₄ como PO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-
Ácido acético	-	0,02	-	-	0,35	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-	0,01
Valor de pH	10,5	5	4	4	4,5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Corte de Rede BMW, Nota:																
Aço	4	3	5	3	2-3	2	2	1	1	3	1	0	1	0	0	0
E-Zinco sobre aço	3	4	4	4	3	1-2	2	1	1	2	1	0	1	0	0	0
Zinco à fogo sobre aço	2	5	4	4	2	1	1	0	0	0	1	1	1	0	0	0
Al 6016	2	3	2	2	3	1	1	1	1	0	1	1	1	0	0	0
Galvaneal®	1	2	1	2	1-2	1	1	1	0	0	1	0	1	0	0	0

Exemplos /VB	VB1	VB2	VB3	VB4	VB5	VB6	VB7	VB8	VB9	VB10	VB11	B1	VB12	B2	B3	B4	B5
10 Ciclos VDA mm migração inferior:																	
Aço	8	7	7	4	7	3	2	2	1,5	1,5	2	1,5	2	1	2	1,5	1,5
E-Zinco sobre aço	5	5	3	4	5	2	1	1	1	1,5	1,5	1	1,5	0,5	1	1	1
Zinco à fogo sobre aço	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
Impacto com pedras de acorço com carregamento VDA: Nota																	
Aço	5	5	4	4	5	2-3	2	1	1	1	2-3	2	2	1	2-3	2	1-2
E-Zinco sobre aço	5	5	3	4	4	2	1-2	1	1	2	2-3	2	1-2	1	1-2	1-2	1
Zinco à fogo sobre aço	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
Teste com Spray Salino 1.008 h:																	
Aço	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
Exemplos /VB	VB1	VB2	VB3	VB4	VB5	VB6	VB7	VB8	VB9	VB10	VB11	B1	VB12	B2	B3	B4	B5
Teste CASS mm migração inferior:																	
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

628

Exemplos /VB	B 6	B 7	VB 13	VB 14	B 8	B 9	B 10	B 11	B 12	B 13	VB 15	B 14	VB 16	B 15	B 16
Silano orgânico-funcional A	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 não-funcional B	-	-	-	-	-	-	-	-	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	-
Carbonato de TiZr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	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
Nitrito	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 de pH	4	4	7	4	4	4	4	4	4	4	11	4	4	4	7

Exemplos /VB	B 6	B 7	VB 13	VB 14	B 8	B 9	B 10	B 11	B 12	B 13	VB 15	B 14	VB 16	B 15	B 16
Corte de Rede BMW, Nota:															
Aço	1	0-1	2	1	1	0	0	1	0-1	0-1	2	1	2	2	1
E-Zinco sobre aço	1	1	1	2	1	1	0	1	1	1	1	1	1-2	1	0-1
Zinco à fogo sobre aço	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 migração inferior:															
Aço	2	1,5	8	2,5	2,5	2	1,5	2	1,5	1,5	8	2,5	2,5	2	5
E-Zinco sobre aço	1	1	5	1,5	1,8	1,5	1	1	1	1	5	1	2	1,5	3
Zinco à fogo sobre aço	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

Exemplos /VB	B6	B7	VB13	B8	B9	B10	B11	B12	B13	VB15	B14	VB16	B15	B16
Impacto com pedras de acordo com carregamento VDA, Nota														
Aço	1	0 - 1	2	1-2	1	1	1	0-1	0-1	5	1	3	1-2	3
E-Zinco sobre aço	1	1	5	1-2	1-2	1	1	1	1	5	1	2	1	3
Zinco à fogo sobre aço	1	1	5	1	1	1	1	1	1	5	1	2	1	2
Galvaneal®	1	1	4	1	1	0	1	1	1	4	1	1	1	2
Teste com Spray Salino 1.008 h														
Aço	1,5	1	7	2,5	2	1	1,5	1	1	7	1,5	2,5	1,8	4
Teste CASS mm migração inferior														
AI 6016	1,5	1,5	6	3	1,5	1	1,5	1,5	1,5	6	1,5	2	1	3

As composições de banho mostram-se todas, no curto tempo de aplicação, como estáveis e bem aplicáveis. Não há quaisquer precipitações e quaisquer modificações de cor, com exceção de composições com um teor em peróxido e fluoreto completo de titânio. Não há qualquer diferença no comportamento, na impressão visual e nos resultados de testes entre os diferentes Exemplos e Exemplos de Comparação, que podem ser reconduzidos com relação às condições de tratamento, tais como, por exemplo, aplicação por atomização, imersão ou tratamento *Rollcoater*. Os filmes que se originam neste caso são transparentes e quase todos são preponderantemente uniformes. Eles não mostram qualquer manchamento do revestimento. A estrutura, o brilho e a cor das superfícies metálicas parecem somente pouco modificados pelo revestimento. No caso de um teor em fluoreto complexo de titânio e/ou de zircônio se originam camadas iridescentes, especialmente sobre superfícies de aço. A combinação de mais do que um silano, até agora, não originou qualquer aperfeiçoamento significativo da proteção contra a corrosão, contudo, não pode ser excluído. Sobretudo, sobre superfícies metálicas ricas em alumínio, foi determinado um teor em H_3AlF_6 , com base nas reações correspondentes na composição aquosa. A combinação de dois ou três fluoretos complexos, na composição aquosa, entretanto, de maneira surpreendente, deu resultados extraordinariamente bons.

A espessura de camada dos revestimentos preparados dessa maneira se situou - também dependendo da espécie do revestimento, que foi variado em determinados testes no início - na faixa de 0,01 até 0,16 μm , na maioria das vezes na faixa de 0,02 até 0,12 μm , freqüentemente em até 0,08 μm , sendo que ela era nitidamente maior quando da adição de polímero orgânico.

As notas de proteção contra corrosão vão, no caso da Prova de Corte de Rede, de acordo com DIN EN ISO 2409, depois de armazenamento durante 40 horas, em solução de HCl à 5%, correspondendo à especificação BMW GS 90011, de 0 até 5, sendo que 0 reproduz os melhores valores. No caso do Teste Alternante de *Spray Salino* - Água de Condensação, durante 10 ciclos, de acordo com a folha de teste VDA 621-415, com carga de corro-

são variável entre teste com *spray* salino, teste com água de transpiração e pausa de secagem, é medida a migração inferior de um lado da fresta para fora e indicada em mm, sendo que a migração inferior deve ser a menor possível. No caso do Teste de Impacto com Pedras de acordo com DIN 55996-1, as chapas revestidas, a seguir ao Teste Alternante VDA acima mencionado, são impingidas durante 10 ciclos com limalha de aço: O quadro de danos é caracterizado com valores característicos de 0 até 5, sendo que 0 reproduz os melhores resultados. No caso do Teste com *Spray* Salino de acordo com DIN 50021 SS, as chapas revestidas são expostas, em até 1.008 horas, a uma solução de cloreto de sódio corrosiva por atomização; depois disso, a migração inferior é medida em mm da fresta para fora, sendo que a fresta é produzida com um estilete normalizado até a superfície metálica, e sendo que a migração inferior deve ser a menor possível. No caso do Teste de CASS de acordo com DIN 50021, as chapas revestidas, que consistem em uma liga de alumínio, foram expostas, durante 504 horas, a uma atmosfera corrosiva especial, por atomização; depois disso, a migração inferior é medida em mm da fresta para fora, a qual deve ser a menor possível.

Devido ao desenvolvimento, que perdura por muitas décadas, da fosfatização de zinco, manganês e níquel de carrocerias, as camadas de fosfato deste tipo atualmente preparadas são de qualidade extraordinariamente elevada. Por conseguinte, chega a ser contrário ao esperado, mesmo no caso das composições aquosas contendo silano empregado somente há poucos anos, se conseguir as mesmas propriedades de elevada qualidade, também com os revestimentos contendo silano, embora fossem necessários maiores esforços para tal.

Outros testes em elementos de carroceria mostraram que, eventualmente, as condições eletroquímicas do banho de KTL poderiam ser adaptadas, de maneira simples, aos revestimento de outro tipo, contudo, as propriedades notáveis, que foram obtidas no caso dos testes de laboratório, também são transmissíveis a elementos de carrocerias.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para o revestimento de superfícies metálicas com uma composição aquosa contendo silano/silanol/siloxano/polissiloxano, caracterizado pelo fato de que a composição contém, além de:

a) pelo menos um composto a) escolhido a partir de silanos, silanóis, siloxanos e polissiloxanos, sendo que a composição apresenta um teor de compostos a) na faixa de 0,02 a 1 g/L, calculado com base nos silanóis correspondentes,

b) pelo menos um composto b) contendo titânio, háfnio, zircônio, alumínio e/ou boro, dos quais pelo menos um é um complexo de fluoreto, sendo que a composição apresenta um teor de compostos b) na faixa de 0,1 a 5 g/L, calculado como a soma dos metais correspondentes, e

c) pelo menos um tipo de cátions escolhido a partir de cátions de metais do subgrupo 1 ao 3 e 5 ao 8, inclusive lantanídeos, assim como do grupo principal 2 da Tabela Periódica dos Elementos, e/ou pelo menos um composto correspondente, sendo que a composição apresenta um teor de cátions e/ou compostos c) correspondentes na faixa de 0,01 a 6 g/L, calculado como a soma dos metais correspondentes,

pelo menos uma substância d) escolhida a partir de:

d1) aminoguanidina,

d2) nitroguanidina,

e) água, e

f) opcionalmente, também, pelo menos um solvente orgânico, pelo menos um catalisador e/ou pelo menos um composto influenciador de pH.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o valor de pH da composição é maior do que 1,5 e menor do que

9.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a composição apresenta um teor de silano/silanol/siloxano/polissiloxano a) na faixa de 0,005 até 80 g/L, calculado com base nos silanóis correspondentes.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a composição contém pelo menos um silano e/ou o silanol/siloxano/polissiloxano correspondente, com, em cada caso, pelo menos um grupo amino, um grupo uréia e/ou um grupo imino.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição apresenta pelo menos um complexo de fluoreto, sendo que o teor de complexo(s) de fluoreto(s) apresenta um teor na faixa de 0,01 até 10 g/L, calculado como a soma dos complexos de fluoretos de metais correspondentes calculada como MeF_6 .

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a composição contém pelo menos um tipo de cátions c) escolhido a partir de cátions de cério, cromo, ferro, cálcio, cobalto, cobre, magnésio, manganês, molibdênio, níquel, nióbio, tântalo, ítrio, zinco, estanho e outros lantanídeos.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a composição apresenta um teor de todos os tipos das substâncias d) na faixa de 0,01 até 100 g/L, calculado como a soma dos compostos correspondentes.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a composição apresenta um teor de aminoguanidina na faixa de 0,01 até 30 g/L, calculado como a soma dos compostos correspondentes.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a composição apresenta um teor de todos os tipos das substâncias d2) nitroguanidina na faixa de 0,01 até 10 g/L, calculado como a soma dos compostos correspondentes.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 9, caracterizado pelo fato de que a composição apresenta um conteúdo de flúor livre de 0,001 a 3 g/L calculado como F⁻.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a composição contém um teor de pelo menos um tipo de ânions escolhido a partir de carboxilatos e/ou pelo menos um composto não dissociado e/ou somente parcialmente dissociado correspondente.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a composição contém um teor de nitrato.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que a composição apresenta um teor de pelo menos um tipo de cátions escolhido a partir de íons de metais alcalinos e íons amônio e/ou pelo menos um composto correspondente.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que a composição contém um teor de pelo menos um composto contendo fluoreto e/ou em ânions fluoreto.

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que a composição apresenta um teor de pelo menos um composto escolhido a partir de alcóxidos, carbonatos, quelatos, tensoativos e aditivos, tais como, por exemplo, biocidas e/ou anti-espumantes.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que, com o revestimento aquoso, no mesmo banho, é revestida uma mistura de materiais metálicos diferentes.

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que, com a composição, é formado um revestimento, que, com relação somente ao titânio e/ou zircônio, se situa na faixa de 1 a 200 mg/m², calculado como titânio.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizado pelo fato de que, com a composição, é formado um revestimento com um peso de camada, que se situa, com relação somente

aos siloxanos/polissiloxanos, na faixa de 0,2 até 1.000 mg/m², calculado como o polissiloxano substancialmente condensado correspondente.

19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18, caracterizado pelo fato de que o revestimento, preparado com a composição aquosa, é revestido subsequente com pelo menos uma camada de base, laca, adesivo e/ou com uma composição orgânica semelhante à laca, sendo que, eventualmente, pelo menos um desses revestimentos adicionais é endurecido por aquecimento e/ou irradiação.

20. Composição aquosa para o revestimento de superfícies metálicas, conforme definido na reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que consiste essencialmente nas seguintes substâncias:

a) pelo menos um composto a) escolhido a partir de silanos, silanóis, siloxanos e polissiloxanos, sendo que a composição apresenta um teor de compostos a) na faixa de 0,02 a 1 g/L, calculado com base nos silanóis correspondentes,

b) pelo menos um composto b) contendo titânio, háfnio, zircônio, alumínio e/ou boro, dos quais pelo menos um é um complexo de fluoreto, sendo que a composição apresenta um teor de compostos b) na faixa de 0,1 a 5 g/L, calculado como a soma dos metais correspondentes,

c) pelo menos um tipo de cátions escolhido a partir de cátions de metais do subgrupo 1 ao 3 e 5 ao 8, inclusive lantanídeos, assim como do grupo principal 2 da Tabela Periódica dos Elementos, e/ou pelo menos um composto correspondente, sendo que a composição apresenta um teor de cátions e/ou compostos c) correspondentes na faixa de 0,01 a 6 g/L, calculado como a soma dos metais correspondentes, e pelo menos uma substância d) escolhida a partir de:

d1) aminoguanidina,

d2) nitroguanidina

e) água, e

f) opcionalmente, também, pelo menos um solvente orgânico, pelo menos um catalisador e/ou pelo menos um composto influenciador de pH.

21. Uso do substrato metálico, revestido segundo o processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 20, caracterizado pelo fato de que é na indústria automobilística, para veículos ferroviários, na indústria aérea e aeroespacial, na construção de equipamentos, na construção de máquinas, na indústria da construção, na indústria de móveis, para a fabricação de placas de sinalização, lâmpadas, perfis, revestimentos de proteção ou pequenos objetos, para a fabricação de carrocerias ou partes de carrocerias, de componentes individuais, elementos pré-montados ou ligados, de preferência, na indústria automobilística ou aeronáutica, para a fabricação de aparelhos ou instalações, especialmente de aparelhos domésticos, dispositivos de controle, dispositivos de teste ou elementos de construção.